

**UNIVERSIDAD DE GRANADA**

**Programa de Doctorado en Química  
Departamento de Química Inorgánica**



**TESIS DOCTORAL**

**UTILIZACIÓN DE RADIOTRAZADORES  
EN EL ESTUDIO DE LA ATMÓSFERA  
SUPERFICIAL DE GRANADA**

**Presentada por Essaid Chham**

**Granada, 2018**

Editor: Universidad de Granada. Tesis Doctorales  
Autor: Essaid Chham  
ISBN: 978-84-1306-058-3  
URI: <http://hdl.handle.net/10481/54614>







## AGRADECIMIENTOS

Después de 4 años de trabajar y de aprender, hay que agradecer a todas las personas conectadas con este trabajo toda su implicación, tanto de cerca como de lejos.

En primer lugar extiendo mi agradecimiento especial a Fran, director de esta tesis. Muchas gracias por toda tu dedicación y tiempo, por las horas que hemos pasado juntos en el laboratorio, así como por enseñarme a ser un investigador. No quiero olvidarme de M<sup>a</sup> Ángeles, muchas gracias por recibirme en tu laboratorio y permitirme realizar este trabajo. Muchas gracias por supervisar, dirigir y aconsejarme sobre todos los aspectos que hemos tratado durante esta tesis. Para mí, ha sido un honor recibir toda la experiencia que tienes en el campo de la radiactividad. Para mis dos directores, todas las palabras son insuficientes para expresar mi gratitud con vosotros.

También quiero agradecer a todos los compañeros con los que he compartido laboratorio durante estos 4 años. Gracias especialmente a Abel y Víctor por ayudarme en todo lo que he necesitado, por compartir conmigo los cafés y las conversaciones que salían gracias a ellos. No puedo olvidarme de Manuel, la primera persona a la que conocí cuando llegué al laboratorio y un apoyo muy grande durante todo este tiempo. También quiero agradecer a Bruna su simpatía conmigo desde el primer día que llegó. Fuiste la primera persona que me hizo pensar si seguir tomando café, ya que siempre tomabas tu comida demasiado sana.

No puedo pasar por alto mi agradecimiento al Programa Erasmus Mundus – Al Idrisi II por hacer posible, gracias a sus becas, que haya podido realizar esta tesis. Además, quiero agradecer a la Universidad de Granada, y en especial al Dpto. de Química Inorgánica, al Laboratorio de Radioquímica y Radiología Ambiental y al grupo de Carbones (RNM-172), especialmente a Paco Carrasco, por toda su ayuda y por poner a nuestra disposición todas las instalaciones necesarias para poder investigar. Finalmente, quiero agradecer al Consejo de Seguridad Nuclear la disposición para usar sus datos en nuestra investigación.

Mención especial merece el grupo de Laura Tositti y de Erika Brattich de la Universidad de Bologna por haberme acogido durante mi estancia en su laboratorio. Debo decir que he aprendido muchísimo gracias a vosotras, y por tanto estoy muy agradecido. Asimismo, muchas gracias a José Antonio, IP del Proyecto FRESA, por permitirme trabajar contigo como un miembro más del grupo.

Finalmente, gracias a todos los amigos y compañeros que he tenido el placer de conocer durante mi tiempo en Granada. Seguro que se me pasa alguno, pero no puedo dejar de acordarme de Omar, Biba, Hakim, Ahmed, Hicham, Brahim, Rachid, Meknassi, Mahmoud, Ihsan, Obid, etc. Gracias a vosotros mi estancia ha sido mucho más plena. Por último, lo más importante. Gracias a mi familia por su apoyo constante. Gracias a mis padres y hermanos, siempre os tengo para todo lo que necesito. A Khaoula, mi esposa, gracias por aguantarme. A Adam y Yasmin, mis hijos, gracias por toda la alegría que me dais.

Después de 4 años de trabajar y de aprender, esta experiencia que he vivido ha sido mejor gracias a vosotros.

لا تحسبن العلم ينفع وحده ما لم يتوّج ربه بخلاق

Science can not be considered to be beneficial alone unless its  
Lord is crowned creatively





# ÍNDICE

<b>Resumen</b> .....	17
<b>Presentación y Estructura de la Tesis</b> .....	23
 <b>CAPÍTULO I</b>	
<b>Introducción General</b> .....	27
<b>1. Antecedentes</b> .....	29
<b>2. La Atmosfera</b> .....	32
<b>3. Material particulado atmosférico</b> .....	34
3.1. Características Físicas.....	34
3.1.1. Fuentes de Aerosoles Atmosféricos .....	41
3.1.2. Efecto de los Aerosoles .....	46
3.2. Radiotrazadores Ambientales .....	50
3.2.1. Los Radionucleidos Naturales Primordiales .....	52
a) Radionúcleidos naturales sin relación genética .....	52
b) Radionucleidos naturales con relación genética. Series Radiactivas Naturales	53
3.2.2. <sup>210</sup> Pb como Radiotrazador .....	57
3.2.3. Radionucleidos Cosmogénicos .....	59
3.2.4. <sup>7</sup> Be como Radiotrazador .....	62
<b>Objetivos de la Tesis Doctoral</b> .....	69
<b>Bibliografía</b> .....	70
 <b>CAPÍTULO II</b>	
<b>Materiales y Métodos</b> .....	79
<b>1. Introducción</b> .....	81
<b>2. Estaciones de Muestreo</b> .....	81
2.1. Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada.....	81
2.2. El Albergue Universitario en Sierra Nevada .....	84
<b>3. Espectrometría Gamma</b> .....	85

3.1. Introducción .....	85
3.2. Espectrómetro Gamma Multicanal .....	88
3.3. Calibración.....	93
3.3.1. Calibrado en Energía.....	93
3.3.2. Calibrado en Eficiencias .....	95
3.4. Medida del Fondo .....	98
3.5. Cálculo de la Concentración de Actividad .....	98
3.6. Límite de Detección.....	99
<b>4. Estudio de las Retrotrayectorias de Masas de Aire.....</b>	<b>101</b>
4.1. HYSPLIT .....	101
4.2. Análisis de Cluster .....	102
4.3. Modelos Fuente-Receptor.....	103
<b>Bibliografía.....</b>	<b>105</b>

### **CAPÍTULO III. Artículo 1º**

#### **Monte Carlo analysis of the influence of germanium dead layer thickness on the HPGe gamma detector experimental efficiency measured by use of extended sources.....**

<b>Abstract .....</b>	<b>109</b>
<b>1. Introduction .....</b>	<b>111</b>
<b>2. Experimental Arrangement.....</b>	<b>112</b>
<b>3. Monte-Carlo Efficiency Calculation .....</b>	<b>115</b>
<b>4. Results and Discussion .....</b>	<b>115</b>
4.1. Analysis of HpGe Efficiency .....	115
4.2. Effect of Inactive Layer .....	117
4.2.1. The Front Inactive Layer.....	117
4.3. Analysis of the Influence of Active Volume on Detection Efficiency .....	120
4.4. Analysis of aluminum thickness .....	123
<b>5. Conclusions .....</b>	<b>124</b>
<b>References.....</b>	<b>125</b>

## **CAPÍTULO IV. Artículo 2º**

<b>A cluster analysis of back trayectories to study the behaviour of radioactive aerosols in the south-east of Spain</b> .....	127
<b>Abstract</b> .....	129
<b>1. Introduction</b> .....	131
<b>2. Materials and Methods</b> .....	133
2.1. Sampling .....	133
2.2. Radiometric analyses .....	135
2.3. Air Mass Origin .....	135
2.4. Multiple Regression Analysis .....	137
<b>3. Results</b> .....	138
3.1. Radioactivity Evolution .....	138
3.2. Air Mass Origin .....	141
3.3. Multiple Regression Analysis .....	144
<b>4. Conclusions</b> .....	148
<b>Acknowledgement</b> .....	149
<b>References</b> .....	150

## **CAPÍTULO V. Artículo 3º**

<b>Impact of air masses on the distribution of <sup>210</sup>Pb in the southeast of Iberian Peninsula air</b> .....	155
<b>Abstract</b> .....	157
<b>1. Introduccion</b> .....	159
<b>2. Material and Methods</b> .....	161
2.1. Study Place .....	161
2.2. Gamma Spectrometry .....	162
2.3. Air Masses Origin (Clustering).....	163
<b>3. Results and Discution</b> .....	164
3.1. Air Masses Clasification (clustering analysis).....	164

3.1.1. Atlantic Sector (Atl, Atlf) .....	164
3.1.2. North Sector (N, Neu, Nw, Nwf) .....	165
3.1.3. Mediterranean Sector (Med) .....	165
3.1.4. South West Sector (Sw) .....	167
3.1.5. African Sector (Afr) .....	167
3.1.6. Local Sector (Loc).....	167
3.2. <sup>210</sup> Pb Time Series .....	169
3.3. Influence of Air Masses on <sup>210</sup> Pb-Aerosols .....	172
3.4. <sup>7</sup> Be Time Series .....	176
3.5. Influence of Air Masses on <sup>7</sup> Be-Aerosols.....	179
3.6. Study of <sup>7</sup> Be/ <sup>210</sup> Pb Activity Ratio .....	182
<b>4. Conclusions .....</b>	<b>184</b>
<b>Acknowledgement.....</b>	<b>186</b>
<b>References.....</b>	<b>187</b>

## **CAPÍTULO VI. Artículo 4º**

<b><sup>7</sup>Be spatial and temporal pattern in southwest of Europe (Spain) evaluation of a predictive model .....</b>	<b>193</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>195</b>
<b>1. Introduction .....</b>	<b>197</b>
<b>2. Materials and Methods .....</b>	<b>198</b>
2.1. <sup>7</sup> Be database and sampling area .....	198
2.2. The Kernel density estimation .....	201
2.3. Artificial Neural Network (ANN).....	201
<b>3. Results and Discussion .....</b>	<b>203</b>
3.1. <sup>7</sup> Be activity concentrations in different cities of Spain.....	203
3.2. <sup>7</sup> Be Frequency Distribution .....	206
3.3. Correlations with Meteorological-Atmospheric Parameters .....	208
<b>4. ANN Model.....</b>	<b>210</b>
4.1. Optimization of Hidden Layer Neuron Number .....	210

4.2. Discussion of Results .....	212
<b>5. Conclusions .....</b>	<b>215</b>
<b>Acknowledgements .....</b>	<b>216</b>
<b>References.....</b>	<b>217</b>

## **CAPÍTULO VII**

### **Source areas of atmospheric radiotracers and stratosphere-to-troposphere exchange as measured in the Iberian Peninsula .....**

<b>Abstract .....</b>	<b>225</b>
<b>1. Introduction .....</b>	<b>225</b>
<b>2. Material and Methods .....</b>	<b>228</b>
<b>3. Results and Discussion .....</b>	<b>231</b>
3.1. Time Series .....	231
3.2. Source Areas of PM10 and Atmospheric Radiotracers .....	234
3.2.1. PSCF and CWT of $^7\text{Be}$ .....	234
3.2.2. PSCF and CWT of $^{210}\text{Pb}$ .....	235
3.2.3. PSCF and CWT of PM10.....	236
3.2.4. PSCF and CWT of $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$ , $^7\text{Be}/\text{PM10}$ $^{210}\text{Pb}/\text{PM10}$ ratios.....	238
3.2. Backward trajectory means height.....	240
3.4. Potential Vorticity (PV) .....	242
<b>4. Conclusion .....</b>	<b>245</b>
<b>Referencias .....</b>	<b>247</b>
 <b>CONCLUSIONES FINALES .....</b>	 <b>251</b>



## Resumen

El material particulado suspendido en el aire constituye uno de los principales contaminantes atmosféricos, en los países desarrollados; por sí mismo, y por la gran cantidad de procesos químicos complejos en los que se ven involucrados, y que incrementan notablemente la polución en la zona. Los aerosoles afectan profundamente al clima, al tiempo local, visibilidad, salud humana, daña el medio ambiente y la herencia cultural, entre otros. En las últimas dos décadas, el material atmosférico particulado ha atraído fuertemente el interés de la comunidad científica, a pesar de los constantes esfuerzos realizados a nivel tecnológico para lograr la reducción de sus emisiones al ambiente, sin embargo su concentración local en algunas zonas es todavía muy alta, excediendo con frecuencia a los niveles límites establecidos por los organismos reguladores. Las causas de esta superación pueden ser muy diversas y muchas veces es debida a episodios naturales y/o aportes naturales externos, como por ejemplo, los procedentes de zonas desérticas del norte de África (eventos africanos). Por todo ello y a pesar del gran número de estudios, encaminados a la caracterización de las diferentes masas de aire que circulan en la zona, sus fuentes, mecanismos de formación, transporte, y la información que se tiene de ellas es todavía bastante limitado. De ahí que, la mejora en el conocimiento del origen del material particulado asociado a radionucleidos y la trayectoria seguida por las masas de aire que los transportan y llegan a Granada, sea necesario, si queremos gestionar y cumplir la legislación vigente, así como, apoyar una política de calidad del aire más avanzada.

Desde el 1992, el Laboratorio de Radioquímica y Radiología Ambiental de la Universidad Granada viene desempeñando las funciones de vigilancia radiológica ambiental en el sureste de la Península Ibérica, al formar parte de la Red de Vigilancia Radiológica Ambiental (REVIRA) del territorio nacional, la cual está coordinada por el Consejo de Seguridad Nuclear en España. Dentro de estas funciones el laboratorio participa en el control de la radiactividad ambiental, incluyendo el monitoreo diario de la calidad radiológica de aire, a través de la recogida de muestras de aerosoles mediante una bomba de captación situada en la terraza de la Facultad de Ciencias.

A continuación, para identificar y cuantificar la concentración de actividad de los diferentes radionucleidos emisores gamma colectados, se utilizó un Espectrómetro gamma con detector de Germanio intrínseco, coaxial, tipo reverse, marca CANBERRA,



modelo GR-2020 7500SL, en configuración vertical, en el cual se midieron todos los filtros de aerosoles que se han utilizado en la presente investigación, para la realización de esta tesis. La importancia que tiene esta técnica radiométrica, como herramienta necesaria, para llevar a cabo el seguimiento de los radiotrazadores naturales usados en la presente memoria, nos llevó a plantearnos la necesidad de un mejor conocimiento del detector. Con este propósito se realizó previamente un estudio de simulación de Monte Carlo al detector de Germanio hiper puro HPGe, usando el código MCNPX, con el objetivo de determinar las dimensiones correctas de las diferentes partes del detector, así como la parte inactiva en la superficie del cristal.

Para alcanzar este objetivo, se usaron tres geometrías diferentes (marinelli, mini-marimelli, duquesa), en la parte experimental del estudio, las cuales contienen una disolución acuosa de un patrón gamma, formado por un coctel de radionucleidos que cubren un amplio rango de energías de fotones de trabajo del detector (50-1900 keV). Cada geometría nos permitió estudiar una parte del detector. Para reproducir las medidas con las simulaciones de Monte Carlo se fueron cambiando las dimensiones del detector con pasos muy pequeñas (sobre todo de la parte activa y de la parte inactiva del cristal) hasta conseguir alcanzar el valor experimental.

Al final de este estudio se consigue un modelo del HPGe que sirve para calibrar el detector y también para verificar la integridad de sus partes en caso de accidente.

Otra parte del trabajo de investigación presentado en esta memoria de Tesis Doctoral, ha ido encaminado a tratar de evaluar y explicar el comportamiento de los aerosoles atmosféricos en la ciudad de Granada dependiendo de los parámetros meteorológicos locales, así como del origen e historia de las masas de aire durante los diferentes períodos de tiempo estudiados. Para ello, se han utilizado el  $^7\text{Be}$  y el  $^{210}\text{Pb}$  como radiotrazadores atmosférico naturales, los cuales se asocian a los aerosoles atmosféricos, formando aerosoles-radiactivos ( $^7\text{Be}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  y/o ambos radionúcleidos) de comportamiento similar a los aerosoles de la zona. Las medidas simultáneas de ambos radionúcleidos se han llevado a cabo con objeto de obtener un mejor entendimiento del transporte vertical y horizontal de las masas de aire, las cuales pueden afectar a la composición atmosférica. Concretamente, en la introducción de la memoria de esta tesis y también en la introducción de los capítulos IV y V se hablará del origen y de las propiedades de cada uno de estos radio-trazadores.

Los resultados encontrados indican que en Granada (ciudad continental), los aerosoles asociados tanto al  $^7\text{Be}$  (de origen cosmogénico) como el  $^{210}\text{Pb}$  (de origen continental) se caracterizan por presentar un comportamiento estacional, caracterizado por una concentración de actividad máxima en los meses de verano y valores mínimos en los meses de invierno, dependientes de los parámetros meteorológicos locales y del origen de las masas de aire. Así, mediante el uso de retro-trayectorias se ha podido identificar que las masas de aire marítimas procedentes del Océano Atlántico y del noroeste de la Península Ibérica están asociadas a procesos de “Scavenging” de la atmósfera que, causan una disminución en los niveles de radiactividad tanto del  $^7\text{Be}$  asociado a los aerosoles como del  $^{210}\text{Pb}$ , a nivel superficial de la atmósfera; al mismo tiempo se observa la influencia de la configuración isotérmica del mar Mediterráneo sobre las masas de aire continentales ricas en polvo mineral africano, las cuales favorecen el aumento temporal de los niveles de radiactividad de  $^7\text{Be}$  y  $^{210}\text{Pb}$ , asociados a los aerosoles colectados, especialmente durante situaciones anticiclónicas, como ocurren en los meses cálidos.

Por otro lado, el estudio realizado de la influencia en altura a las que llegan las masas de aire a la atmósfera superficial de Granada sobre el transporte de  $^7\text{Be}$ , este nos ha permitido concluir que las intrusiones saharianas a altas altitudes (>3000 m) aumentan la concentración de actividad detectada en las muestras colectadas; este incremento es causado por el aumento del transporte vertical de masas de aire ricas en  $^7\text{Be}$  desde los niveles superiores de la troposfera a la atmósfera superficial, dado el carácter cosmogénico de este radiotrazador. Además, cuanto mayor es el tiempo de permanencia del material particulado en la alta tropósfera, mayor será la concentración de actividad del  $^7\text{Be}$  encontrada, por las mismas razones. Por el contrario, cuando estas intrusiones de polvo africano llegan cerca de la capa límite (1500 m) y no alcanzan la tropósfera libre, la concentración de actividad de  $^7\text{Be}$  detectada en las muestras de aerosoles colectados es menor. Este hecho se debe a que, el polvo mineral transportado por estas masas de aire se adhiere a los aerosoles de  $^7\text{Be}$ , reduciendo el tiempo de permanencia de estos en la baja troposfera, debido a procesos de deposición gravimétrica.

Particularmente interesante ha sido el estudio de la relación de actividad entre  $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$ , la cual ha revelado la influencia, en la zona de estudio, de las masas de aire continentales frente a las masas de aire marítimas, lo que nos puede permitir usar esta

relación de actividades como indicador del origen de las masas de aire continentales o marítimas en el futuro.

Por otro lado, para tener una visión más amplia del comportamiento de los aerosoles de  $^7\text{Be}$  en el territorio nacional, se realizó un estudio comparativo con los datos mensuales muestreados, durante nueve años consecutivos, en diez Laboratorios pertenecientes a la Red de Vigilancia Radiológica Ambiental (REVIRA), coordinada por el CSN. Los resultados demuestran que en todos los lugares estudiados el  $^7\text{Be}$  presenta un comportamiento estacional, debido al carácter cosmogónico de este radiotrazador, si bien en la mayoría de los lugares de muestreo estudiados, la distribución de frecuencia de la concentración de  $^7\text{Be}$  detectada se caracteriza por la presencia de múltiples modos que pueden indicar la influencia de diferentes procesos físicos locales, responsables de las variaciones de  $^7\text{Be}$  encontradas.

Además, la abundancia de datos analizados nos ha permitido aplicar un modelo estadístico de predicción, de la concentración de  $^7\text{Be}$  en el aire superficial en cada estación de muestreo, basado en el método de "Artificial Red Neuronal" (Artificial Neural Network- ANN), usando como variables input: la concentración de  $\text{PM}_{10}$ , manchas solares y los parámetros meteorológicos locales.

Como en el cerebro humano, las ANNs están formadas por series de elementos básicos idénticos, llamadas neuronas artificiales, que imitan el comportamiento de las neuronas biológicas.

El rendimiento de los modelos de ANN se evaluó mediante varios indicadores estadísticos y los resultados demuestran la robusta capacidad predictiva del mismo y abre la puerta para poder aplicarlo a otros radio-isotopos de mayor riesgo en la salud humana, como es el Radón-222.

Finalmente, y para tratar de comprender mejor el comportamiento de las masas de aire que llegan a Granada procedentes del continente africano, se eligió por primera vez, un punto de muestreo a 2500 m de altitud sobre el nivel del mar, para lo cual se comenzó a muestrear el aire en el Alberge Universitario de Sierra Nevada, Granada. Los filtros fueron recogidos semanalmente y analizados, determinando la concentración de  $\text{PM}_{10}$  y la concentración de actividad de  $^7\text{Be}$  y  $^{210}\text{Pb}$ . A los datos encontrados en este punto de muestreo se les aplicó los modelos de recepción como el PSCF (Potential Source

Contribution Function) e el CWT (Concentration Weighted Trajectory) con el objetivo de alcanzar una caracterización radiológica en esta zona de alta montaña, y una mayor información de los episodios naturales de entrada de material particulado en suspensión procedente del norte de África a la Península Ibérica.

Los resultados de estos métodos han demostrado que las masas de aire Atlánticas están fundamentalmente asociadas a un incremento en los niveles de concentración de  $^7\text{Be}$  mayor que de  $^{210}\text{Pb}$ .

Por otro lado, la comparación entre las fuentes potenciales de la relación  $^7\text{Be} / ^{210}\text{Pb}$  con las del cruce de zonas de alta PV (Vorticidad Potencial), muestran que el Atlas está conectado tanto a eventos de valores altos de PV como a altas concentraciones de CWT de la relación de actividad  $^7\text{Be} / ^{210}\text{Pb}$ . Aunque, si bien, las masas de aire que llegaron a Sierra Nevada durante esta campaña no mostraron influencia estratosférica. Sin embargo, la relación antes mencionada entre  $^7\text{Be} / ^{210}\text{Pb}$  y las zonas con elevada vorticidad potencial ubicadas alrededor de las montañas del Atlas sugiere la existencia de un mecanismo adicional que conduce a una detección simultánea de  $^7\text{Be}$  y de partículas de polvo en algunos episodios.



## Presentación y Estructura de la Tesis

En esta memoria se resumen los resultados de la investigación realizada dentro el Programa Oficial de Doctorado en Química (B10.56.1), por el Doctorando Essaid Chham. Esta Tesis Doctoral se ha realizado en el Grupo de Investigación en “Carbones (RNM-172)”; concretamente, en el Laboratorio de Radioquímica y Radiología Ambiental del Departamento de Química Inorgánica, de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, bajo la dirección y supervisión de la Catedrática de Química Inorgánica, M<sup>a</sup> Ángeles Ferro García y el Doctor en Química, Francisco Piñero García, dentro la línea de investigación “*Adsorción y catálisis*”. El trabajo de investigación realizado se encuadra dentro de las actividades desarrolladas en el “Programa Nacional de Vigilancia Radiológica Ambiental. Red de Estaciones de Muestreo (REM)”, coordinadas por el Consejo de Seguridad Nuclear (CSN).

En la investigación presentada en esta memoria de Tesis Doctoral se ha utilizado los radiotrazadores atmosféricos naturales  $^7\text{Be}$  y  $^{210}\text{Pb}$ , los cuales se asocian a los aerosoles atmosféricos, formando aerosoles-radiactivos ( $^7\text{Be}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  y/o ambos radionucleidos) de comportamiento similar a los aerosoles de la zona. Por tanto, a través de su seguimiento en la atmósfera superficial del lugar, nos va a permitir comprender mejor el comportamiento de los aerosoles en esta zona y los procesos atmosféricos asociados a los mismos, que es el objetivo central de esta Tesis Doctoral.

Los resultados experimentales obtenidos y la discusión de los mismos se presentan en siete Capítulos de esta Memoria:

**Capítulo I;** aborda los antecedentes del trabajo realizado en la presente Tesis Doctoral, comenzando por indicar la necesidad de una Vigilancia Radiológica Ambiental, pasando a definir los términos principales utilizados para material particulado o aerosoles en la atmósfera, su origen, clasificación y posibles trayectorias seguidas por las masas de aire. A continuación, nos centraremos en el estudio a nivel atmosférico de las fuentes naturales responsables de la presencia de  $^7\text{Be}$  de  $^{210}\text{Pb}$  en niveles troposféricos, y algunas utilidades de los mismos como radiotrazadores atmosféricos.

Finalmente, se presentan los objetivos que se pretenden alcanzar con la investigación realizada en esta Tesis Doctoral.

**Capítulo II;** está dedicado a describir la parte experimental utilizada en esta memoria de Tesis doctoral, los materiales y métodos utilizados en la misma. Comenzando por describir el lugar de muestreo, y los captadores utilizados. A continuación se explicará la metodología y procedimientos seguidos para hacer las determinaciones radiométricas de ambos radiotrazadores. Así como, se detallarán las técnicas estadísticas utilizadas en el tratamiento de los datos estudiados y la información que suministran.

**Capítulo III;** se describe el detector de HPGe, que es la Técnica Radiométrica principal que se ha usado para las medidas de ambos radiotrazadores, mediante Espectrometría Gamma. Además, en este capítulo se incluye el estudio de modelización de Monte Carlo realizado al detector de HPGe, con el objetivo de determinar sus dimensiones de una manera correcta y determinar el espesor de la capa muerta del cristal de Germanio y su influencia en la eficiencia del mismo.

**Capítulo IV;** se centra en el estudio del efecto de las masas de aire (origen y caminos) sobre las concentraciones de actividad de  $^7\text{Be}$  asociado a los aerosoles presentes en la atmósfera superficial de la ciudad de Granada. Concretamente, se estudia el transporte de polvo mineral procedente de las zonas desérticas del continente africano y las intrusiones saharianas, así como sus efectos sobre los niveles de concentración de  $^7\text{Be}$  encontrados en los filtros analizados.

**Capítulo V;** Se hace un estudio sobre el comportamiento de los aerosoles asociados al  $^{210}\text{Pb}$ , un radiotrazador natural de origen continental. En este Capítulo se presentan las variaciones y el comportamiento seguido por aerosoles- $^{210}\text{Pb}$ , durante 5 años consecutivos (2010-2015), se analizan por retro-trayectorias el origen de las masas de aire que incrementan su presencia en la atmósfera superficial de Granada. Además, se ha estudiado durante ese período la relación de actividad  $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$  como indicador del origen de las masas de aire (continentales o marítimas) en la zona, con el objetivo de identificar su comportamiento durante las diferentes estaciones.

**Capítulo VI;** Se lleva a cabo el estudio comparativo con los datos mensuales muestreados en diez estaciones de muestreo de la Red de Vigilancia Radiológica Ambiental, REVIRA, durante nueve años consecutivos, con objeto de tener más información sobre el comportamiento potencial de los aerosoles- $^7\text{Be}$  en diferentes lugares del territorio español, dependiendo de los parámetros meteorológicos locales y de otras variables disponibles. Dichos datos también fueron utilizados para desarrollar

un modelo de predicción del comportamiento del  $^7\text{Be}$  basado en el método de “Red Neuronal Artificial”, ANN.

**Capítulo VII;** En el marco del proyecto “*Impacto de las intrusiones de masas de aire con polvo africano y de masas de aire estratosférico en la Península Ibérica. Influencia de El Atlas*”, Ref: CGL2015-70741-R. Nuestro laboratorio y los directores de este trabajo de Tesis Doctoral junto con el resto de investigadores del Proyecto, decidieron llevar a cabo una precampaña del mismo, para lo cual se instaló una bomba de alto flujo en el albergue Universitario de Sierra Nevada, a 2500 m de altitud. Los filtros fueron cambiados semanalmente, pesados y almacenados en un desecador hasta ser analizados por espectrometría gamma. Los datos encontrados (concentración de PM10, concentración de actividad de  $^7\text{Be}$  y  $^{210}\text{Pb}$ ) han sido analizados y relacionados con diferentes parámetros meteorológicos, utilizando varias técnicas estadísticas basadas en los modelos de receptor (como el PSCF (Potential Source Contribution Function) e el CWT (Concentration Weighted Trajectory). Este estudio fue realizado por el doctorando en la Universidad Bolonia (Italia), durante una estancia de investigación, con objeto de tratar de aplicar una serie de modelos estadísticos dentro del Proyecto de Investigación, antes indicado.

Al final de la memoria, se resaltarán las principales aportaciones que se han conseguido con el trabajo de investigación realizado durante la Tesis Doctoral.

Los resultados del trabajo de investigación realizado en esta Tesis Doctoral, se recogen en los artículos científicos publicados en revistas indexadas y que de manera cronológica se indican a continuación:

- **Chham, E.**, García, F.P., El Bardouni, T., Ferro-García, M.A., Azahra, M., Benaalilou, K., Krikiz, M., Elyaakoubi, H., El Bakkali, J., Kaddour, M., 2015. “Monte Carlo analysis of the influence of germanium dead layer thickness on the HPGe gamma detector experimental efficiency measured by use of extended sources”. Appl. Radiat. Isot. 95, 30-35.
- García, F.P., Ferro-García, M.A., **Chham, E.**, Cobos-Díaz, M., Gonzalez-Rodelas, P., 2015. “A cluster analysis of back trajectories to study the behaviour of radioactive aerosols in the south-east of Spain”. J. Environ. Radioact. 147:142–152.
- **Chham, E.**, García, F.P., González-Rodelas, P., Ferro- García, M.A., 2017. “Impact of air masses on the distribution of  $^{210}\text{Pb}$  in the southeast of Iberian Peninsula air”. J. Environ. Radioact. 177: 169-183.



- **Chham, E.**, García, F.P., Brattich, E., Ferro- García, M.A., El Bardouni, T., 2018. "  $^7\text{Be}$  spatial and temporal pattern in southwest of Europe: Evaluation of a predictive model". *Chemosphere*, 205: 194-202.  
DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.04.099.

Además, los resultados más relevantes de esta Tesis Doctoral se han presentado en los siguientes congresos científicos:

- **Chham E**, Piñero-García, F, Ferro-García MA, Azahra, A, El Bardouni, T., 2015. "Monitoring of  $^7\text{Be}$  in surface air of Granada and their variations with Solar Irradiance and meteorological parameters". The 4<sup>th</sup> Joint Congress Spanish Society of Medical Physics (SEFM) and the Spanish Society of Radiological Protection (SEPR) Valencia, Spain (Poster).
- **Chham E**, Piñero-García, F., Ferro-García, M.A., 2016. "Influence of Air Masses on  $^{210}\text{Pb}$  Aerosols in the South-East of Iberian Peninsula". The 8<sup>th</sup> international Workshop on Sand/Dust storm and Associated Dustfall (Dustworkshop8), Lisbon, Portugal. (Poster).
- **Chham. E.**, Piñero-García, F., 2016. "Determinacion de la Capa Muerta del Detector de Germanio por el metodo de Monte Carlo". IX Jornadas sobre Calidad en el Control de la Radiactividad Ambiental. Celebrado del 15-17 de Junio, Sitges (Barcelona), España. (Comunicación oral).
- E. Brattic., **E. Chham.**, F. Piñero-García., J.A.G. Orza., J.A. Casquero-Vera., H. Lyamani., L. Tositt., M.A. Ferro-García., A. Camacho., M.A. Hernández-Ceballos., N. Martiny., L. Alados-Arboledas., F.J. Olmo. 2017. "On the possible connection between African dust outbreaks and stratosphere-to-troposphere exchange as measured in the Iberian Peninsula". 5<sup>th</sup> Iberian Meeting on Aerosol Science and Technology, Barcelona, Spain. (Poster).
- J. Gómez Cascales., J.A.G. Orza., M.A. Ferro-García., V.M. Expósito Suárez., A. Milena Pérez., B.R. Martínez Martínez., **E. Chham.**, J.A. Casquero-Vera., H. Lyamani, L. Alados-Arboledas, F.J. Olmo., E. Brattich, L. Tositti., A. Camacho., M.A. Hernández-Ceballos., N. Martiny. 2018. "Calidad del aire en Sierra Nevada". I Congreso Internacional de las Montañas, Sierra Nevada, Granada, España.
- P.J. Gómez Cascales, J.A.G Orza, M. A. Ferro García, V. M. Exposito Suárez, A. Milena Pérez, B.R. Martínez Martínez, **E. Chham**, F. Piñero-García, A. Cazorla, L. Alados-Arboledas, F.J. Olmo, A. Camacho, E.Brattich, L. Tositti, M.A. Hernández-Ceballos and N. Martiny. 2018. "Aerosoles concentration at two heights (2550 and 650 m asl) in SE Spain". RICTA, Bilbao.

# CAPÍTULO I

---

## INTRODUCCIÓN GENERAL

---



## 1. Antecedentes

En cada lugar de la Tierra se dan unas circunstancias geográficas, geológicas, y climatológicas específicas que influyen en los valores de radiactividad ambiental de la zona (Feely *et al.*, 1989). Por ello, para conocer la tasa de radiación de un lugar específico, éste debe ser caracterizado radiológicamente de forma adecuada, determinando el contenido de elementos radiactivos en los diversos ecosistemas naturales que lo forman. Esta caracterización va a permitir, además, conocer las aportaciones de las distintas fuentes radiactivas tanto naturales como antropogénicas, a los diferentes reservorios medioambientales que lo conforman.

Los radionucleidos naturales  $^7\text{Be}$  (de origen Cosmogénico) y  $^{210}\text{Pb}$  (de origen Continental) son una herramienta muy útil como radiotrazadores naturales en múltiples aplicaciones, entre las cuales hay que resaltar el estudio del transporte vertical de las masas de aire en la atmósfera, debido a su diferente origen. Por un lado, el  $^7\text{Be}$  es un radionucleido cosmogénico que se forma continuamente en las capas altas de la atmósfera. Mientras que, el  $^{210}\text{Pb}$  es un descendiente del  $^{222}\text{Rn}$  ( $t_{1/2}=3,8$  días), que a su vez procede del  $^{238}\text{U}$  ( $t_{1/2}= 4,5 \cdot 10^9$  años), ampliamente distribuido por la corteza terrestre.

Una vez producidos, ambos radionucleidos se asocian a partículas suspendidas en el aire inferiores a  $1 \mu\text{m}$  y  $2.5 \mu\text{m}$  respectivamente, formando aerosoles radiactivos, los cuales participan en la formación y crecimiento de este material particulado en sus desplazamientos en la atmósfera, de forma similar a la que presentan el resto de contaminantes en la atmósfera, por adsorción sobre la superficie de los aerosoles, para ser finalmente separados de la misma a través de los mismos mecanismos de eliminación que los aerosoles que los transportan, ya sea por deposición húmeda y/o seca (Feely *et al.*, 1989; Kulan *et al.*, 2006). Por ello, la medida conjunta de ambos radionucleidos y su cociente de actividad proporcionan muy buena información acerca del movimiento vertical de las masas de aire en la atmósfera.

Además, el aire como receptor de todo tipo de contaminantes tiene también un gran interés radiológico, debido al poder dispersante de las masas de aire en sus desplazamientos por todo el planeta. Los radionucleidos presentes en la atmósfera, se adhieren a la superficie de los aerosoles dando lugar a aerosoles radiactivos, y su

comportamiento va a ser similar al de los aerosoles, los cuales pueden ser transportados por el viento a muy largas distancias y finalmente ser depositados, como material radiactivo, en otros compartimentos medioambientales bastante alejados del foco emisor, ya sea por deposición seca o húmeda. De esta forma, su presencia en la atmósfera está determinada por los factores que influyen en el transporte de los aerosoles (condiciones meteorológicas) y por la desintegración de los radionucleidos (Dueñas *et al.*, 2011; Piñero-García *et al.*, 2012). Estos hechos permiten utilizar a los radionucleidos que transportan como radiotrazadores que, nos informan de todos los procesos implicados en sus desplazamientos y del comportamiento de los aerosoles en la atmósfera; ya que, a pesar de ser el material particulado atmosférico un componente minoritario en la misma, su presencia puede influir de forma directa e indirectamente en el clima, al modificar el balance radiactivo terrestre, de forma que estas partículas afectan de manera directa a la cantidad de radiación solar que llega a la superficie terrestre, y entre sus efectos indirectos, se encuentra la formación de nubes al actuar estas partículas como núcleos de condensación del vapor de agua de la atmósfera, ocasionando su crecimiento, modificando sus propiedades superficiales y finalmente determinando su destino. De ahí que, alcanzar una mejor comprensión del clima y de las regiones climáticas de nuestro planeta, pasa por un mejor entendimiento del comportamiento del material particulado presente en la atmósfera. Con este fin, la determinación simultánea de la concentración de  $^7\text{Be}$  y  $^{210}\text{Pb}$ , presente en los aerosoles, en combinación con las técnicas de retro-trayectorias constituye una buena forma de intentar comprender el comportamiento de las masas de aire y su recorrido e historia antes de alcanzar un lugar. Así, elevados valores de concentración de actividad de  $^{210}\text{Pb}$  están asociados con la presencia de masas de aire de origen continental (Dueñas *et al.*, 2011); mientras que, altos valores de concentración de  $^7\text{Be}$  indican situaciones que favorecen la presencia de  $^7\text{Be}$ , causado por el intercambio de masas de aire entre la Estratosfera y la Troposfera (Dueñas *et al.*, 2011).

Por otro lado, el estudio del transporte de aerosoles asociados a radionucleido, presentes en la atmósfera, es de vital importancia a efectos de evaluar el riesgo radiológico sobre la población y el acceso de material radiactivo al suelo, vegetación y a las aguas, vías de ingreso de los radionucleidos a la cadena alimenticia humana y por tanto motivo de contaminación indirecta de la población. Sobre todo, si se trata, de radionucleidos de elevado período de semidesintegración y emisores alfa, debido a los complejos procesos

de bio-acumulación a lo largo de la cadena trófica. De ahí que, por motivos de seguridad, sea imprescindible conocer la calidad radiológica del aire de una ciudad, ya que la mayor parte de la población se concentra en ella, y por otro lado, es en donde se van a generar la mayor contaminación a nivel local.

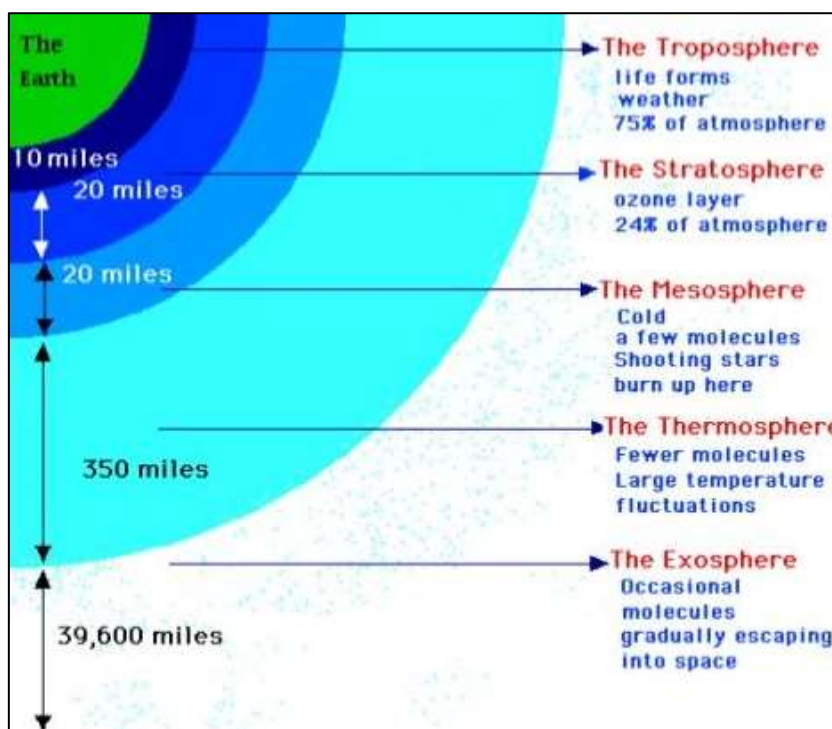
Además diversos estudios indican que los contaminantes locales (gases [SO<sub>x</sub>, CO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, hidrocarburos] y partículas materiales) generados en zonas metropolitanas, pueden participar junto con la energía solar en una serie de reacciones físico-químicas muy complejas que tienen lugar sobre la superficie de los aerosoles (Manahan, 2000; Colin Baird, 1995), originando una serie de productos de reacción, que en determinadas condiciones climáticas y meteorológicas, pueden ser nocivas para los seres vivos y el medioambiente y, por tanto, tener un impacto en la calidad del aire a nivel local, regional y finalmente global. Por todas estas razones, las condiciones meteorológicas del lugar juegan un importante papel cuando se considera el riesgo al que puede estar sometida la población ante una emisión o liberación de sustancias radiactivas a la atmósfera. Siendo las condiciones meteorológicas de la zona las responsables de diluir mediante procesos de difusión atmosférica (difusión turbulenta), dispersar o concentrar las especies químicas y radiológicas presentes en la zona, en función de variables como la temperatura, humedad, viento, precipitaciones, etc. De ahí la necesidad de determinar la influencia que ejercen estos parámetros sobre el comportamiento de los aerosoles radiactivos (Piñero-García *et al.*, 2012; Dueñas, *et al.*, 2011; Azahra *et al.*, 2003).

Además, hay que tener en cuenta que la ciudad de Granada está frecuentemente expuesta a la entrada de aire africano cargado de polvo mineral. Estas intrusiones de polvo africanas contribuyen a incrementar el material particulado (PM) de composición mineral, que puede estar asociado a contaminantes antropogénicos, microorganismos y diversos radionucleidos (Dueñas *et al.*, 2009) a la atmósfera superficial de Granada. Por lo que es interesante estudiar, si la llegada de estas masas de aire procedentes del continente africano incrementan los niveles de radiactividad en la atmósfera superficial de Granada. Ya que, como se indicó antes, el destino final de los aerosoles es su deposición sobre la corteza terrestre y en los diferentes reservorios de la zona. Uno de estos reservorios, es el suelo de la Vega de Granada por lo que su posterior movilidad y distribución podría contribuir a una contaminación radiactiva indirecta de la población, sobre todo, si consideramos que ésta es una zona de regadío, y por tanto su transporte

hacia la capa freática y transferencia a cultivos agrícolas será mayor. De aquí, la necesidad de controlar de una manera permanente la radiactividad en la atmósfera de la ciudad.

## 2. La Atmósfera

La atmósfera se puede definir como la envoltura gaseosa que rodea la Tierra y genera las condiciones ideales para que exista vida en ella. Además de los gases (78% de Nitrógeno, 21% de Oxígeno, y el resto son trazas), en la composición de la atmósfera también aparecen líquidos (agua líquida en las nubes) y sólidos como polen, esporas, polvo, microorganismos, sales, cenizas y agua sólida en las nubes formando minúsculos cristales de hielo. El 95% del total de la masa de la atmósfera se encuentra en los primeros 15 Km, comprimidos cerca de la superficie del planeta, y el 99,9% de su masa está comprendida en los primeros 48 km de altitud. Propiedades físicas como: la temperatura, densidad, presión y composición química van a variar en función de la altitud (Colin Baird, 1995, Domínguez López, 2009).



*Fig. 1. Las diferentes capas de la atmósfera*

Como es sabido, la atmósfera terrestre está dividida en una serie de capas o regiones superpuestas en función de la altitud y que de abajo a arriba son:

- ✓ **Troposfera;** su espesor varía entre los 9 Km sobre los polos y los 18 Km sobre el ecuador, teniendo una altura media de 12 Km. Contiene el 75 % de los gases totales, prácticamente todo el vapor de agua de la atmósfera, y es donde se desarrolla la vida en la tierra. Se caracteriza por importantes corrientes convectivas de masas de aire, verticales y horizontales, producidas por las diferencias de presión y temperatura que ocasionan los fenómenos meteorológicos (nubes, precipitaciones, viento). El aire de la troposfera se calienta a partir del calor emitido por la superficie terrestre. La temperatura de la troposfera es máxima en la parte inferior (aproximadamente 15 °C de media) y a partir de ahí comienza a disminuir con la altitud según un Gradiente Térmico Vertical (GTV) de 6,5 °C/Km de altitud, hasta llegar a -70 °C, límite superior de la troposfera (Tropopausa). La tropopausa es la zona o capa de la atmósfera que separa a la troposfera de la estratosfera. Realmente es una zona de transición entre ambas capas, es en ella donde se produce una inversión térmica y solo hay movimientos horizontales. Su altura no es uniforme sino que hay escalones y discontinuidades que varían entre los 8-10 km en los polos y los 16- 18 km en el ecuador, por tanto va a ser más alta en el ecuador que en las zonas polares. La diferencia de valores entre la tropopausa ecuatorial y polar puede rondar los 7 km.
- ✓ **Estratosfera;** se extiende desde la tropopausa hasta 50 Km de altura, límite de la estratosfera (Estratopausa). La temperatura asciende con la altitud hasta llegar próximo a los 0 °C en la Estratopausa. Este incremento de temperatura está relacionado con la absorción por el ozono de la radiación solar ultravioleta. En esta capa se genera la mayor parte del ozono atmosférico que se concentra entre los 15 y 30 Km de altitud (esta zona recibe el nombre de ozonósfera). Esta capa se caracteriza por existir solo movimientos horizontales de las masas de aire, pero no verticales como sucede en la troposfera.
- ✓ **Mesosfera;** se extiende hasta los 80 Km de altitud. La temperatura disminuye hasta alcanzar los -140 °C en su límite superior (Mesopausa).
- ✓ **Termosfera o Ionosfera;** se denomina así porque gran parte de las moléculas presentes están ionizadas por la absorción de las radiaciones solares de alta energía (rayos gamma, rayos X y parte de la radiación ultravioleta). La temperatura vuelve a aumentar con la altitud pudiendo alcanzar hasta más de 1000 °C. Se producen fenómenos luminosos llamados auroras polares (aurora boreal en



PN y aurora austral PS) que suceden cerca de los polos magnéticos. Su límite superior (Termopausa), está entre los 600 – 800 Km de altitud.

- ✓ **Exosfera:** que se extiende hasta unos 10.000 Km (según algunos autores). Es isotérmica y tiene una bajísima densidad de gases casi similar a la del espacio exterior (casi vacío).

Podemos decir que, la atmósfera constituye un sistema dinámico químicamente hablando, de una gran complejidad. Sujeto a multitud de variables (temperatura, presión, densidad, composición química, material particulado, aerosoles, transferencia de energía entre las partículas de alta energía procedentes del sol y de otras galaxias y los componentes de la atmósfera terrestre, procesos nucleares, etc.), que tiene su propio mecanismo de autodepuración, mediante una serie de procesos, tales como: dilución, difusión, adsorción, sedimentación y precipitación, entre otros.

### **3. Material particulado atmosférico**

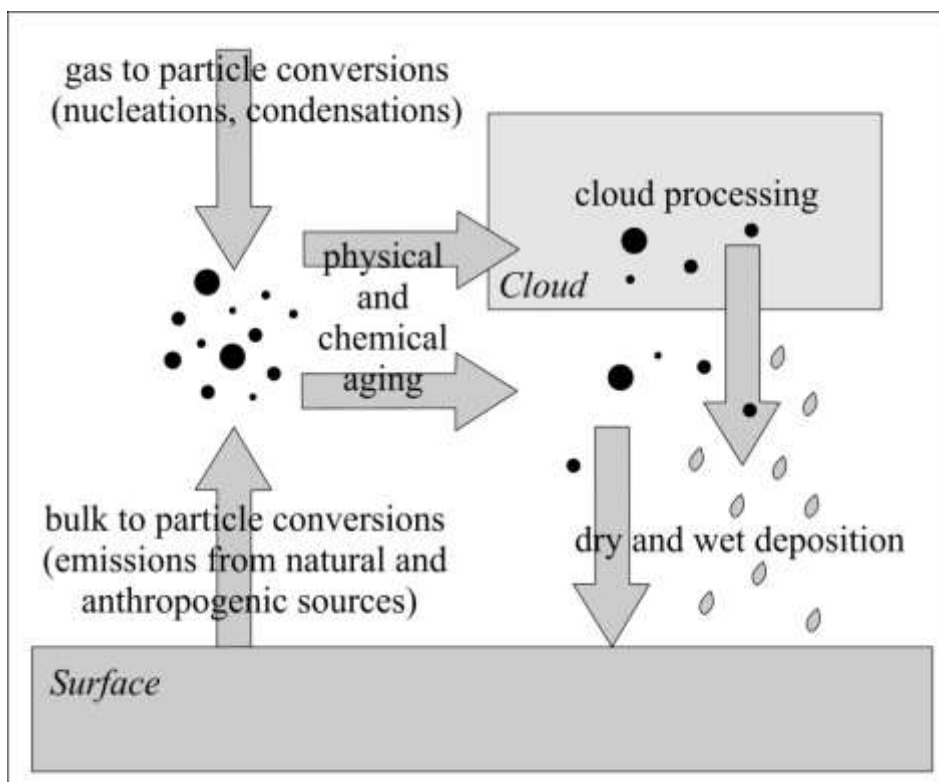
#### **3.1. Características Físicas**

El material particulado (PM) atmosférico se define genéricamente como una mezcla compleja y dinámica de partículas sólidas y/o líquidas en suspensión en un gas (aire), teniendo componentes orgánicos e inorgánicos (VanLoon *et al.*, 2000). Los índices de calidad del aire referido al PM representa la cantidad de partículas presente en un volumen dado ( $\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-3}$ ), Real Decreto, 2011. Debido a que el material particulado tiene dimensiones, formas, origen y composición química diferentes, forma una mezcla compleja y heterogénea. El PM atmosférico tiene un profundo efecto en nuestras vidas, pudiendo afectar al clima global del planeta y local, a la salud humana, a la conservación del patrimonio histórico construido, entre otros. Sin embargo, el conocimiento de sus fuentes, mecanismos de formación, crecimiento, destino y propiedades químicas y texturales de PM es todavía limitado.

El PM atmosférico puede ser emitido a la atmósfera por una amplia variedad de fuentes que determinan en gran medida sus propiedades físicas (tamaño, área superficial, densidad), su composición química y la distribución granulométrica. En este sentido, el material particulado puede proceder tanto de origen natural como antropogénico, desde el desmoronamiento de material por abrasión/erosión de suelos hasta complejos

mecanismos de procesos fotoquímicos y reacciones químicas catalizadas, que ocurren sobre su superficie, tanto a nivel de la Troposfera como en la Estratosfera (Manahan, 2000). El PM atmosférico, se puede clasificar atendiendo a varios criterios: mecanismo de formación, origen, composición química, granulométrico, y tiempo de residencia. Así, atendiendo al mecanismo de formación, el PM puede ser clasificado como primario o secundario, se entiende como partículas primarias las emitidas directamente a la atmósfera (polvo, polen, humo, niebla o vapor) mientras que las partículas secundarias están formadas por contaminantes secundarios que se forman después de complejas transformaciones químicas de sus precursores gaseosos, los cuales conducen a productos en fase condensada sobre su superficie. La Figura 2 muestra el ciclo bio-geoquímico de los aerosoles:

- 1) las partículas primarias y los precursores gaseosos responsables de la formación de los aerosoles secundarios, los cuales son emitidos a la atmósfera por fuentes naturales y antropogénicas;
- 2) las partículas pueden modificar su naturaleza química y textural tras una serie de procesos químico-físicos que ocurren sobre su superficie;
- 3) las partículas pueden ser eliminadas de la atmósfera por deposición húmeda (meteorología) o seca;
- 4) las partículas depositadas de la atmósfera pueden modificar la composición y contenido químico de los diferentes reservorios medioambientales en las que sedimentan (Hidrosfera y Litosfera), e interactuar con la Biosfera de forma directa o indirecta (Pöschl, 2005).



*Fig .2. Ciclo natural de aerosoles Fuente*

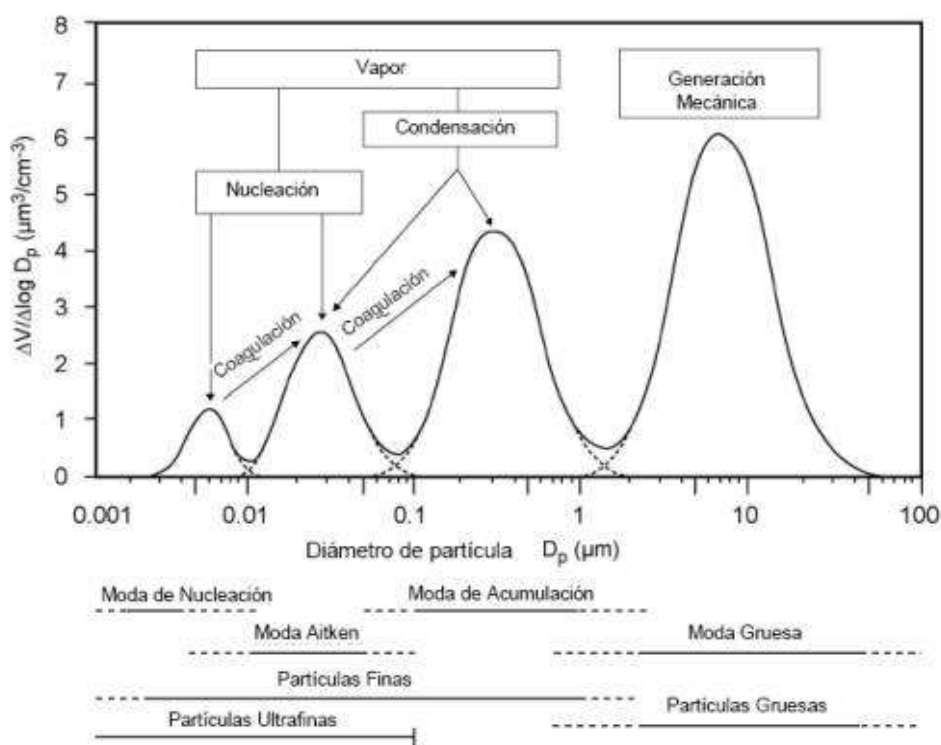
(<http://elte.prompt.hu/sites/default/files/tananyagok/AtmosphericChemistry/ch09.html>)

Uno de los parámetros determinantes del comportamiento y de las propiedades del material particulado en suspensión en el aire, es su tamaño. El cual se expresa en términos de radio equivalente (efectivo) o diámetro, para lo cual se asume que las partículas atmosféricas en suspensión en el aire presentan una simetría esférica. En realidad, las partículas atmosféricas tienen diferentes formas: desde la forma de borde áspero de una partícula en un cristal, a las largas cadenas ramificadas de pequeñas nanopartículas que caracterizan las emisiones de escape de diesel, la apariencia plana de un fragmento superficial, hasta la forma cúbica de un cristal de cloruro de sodio. Por esta razón, los conceptos de radio o diámetro tienen un valor relativo. Aun así, el parámetro físico más usado es el diámetro equivalente, que corresponde al diámetro de cualquier partícula, incluso irregular. El diámetro equivalente se define generalmente como el diámetro de una esfera con propiedad específica o comportamiento como la partícula considerada. El más usado es el diámetro aerodinámico  $D_a$ , que es el diámetro de una esfera de densidad unitaria ( $1 \text{ kg m}^{-3}$ ) con la misma velocidad de deposición o sedimentación que la partícula en cuestión (Heyder *et al.*, 1974). La ley matemática que describe  $D_a$  es:

$$D_a = D_g k \sqrt{\rho_p / \rho_0} \quad (1)$$

Donde  $D_g$  es el diámetro geométrico,  $\rho_p$  la densidad de la partícula,  $\rho_0$  la densidad de la partícula esférica de referencia,  $k$  un factor espacial (igual a 1.0 en caso de una partícula esférica).

El tamaño de las PM presentes en suspensión en la atmósfera puede variar entre  $10^{-4}$  a  $100 \mu\text{m}$ ; en donde, el tamaño más pequeño está controlado por procesos físicos responsables de su formación (nucleación, coagulación, condensación) y el límite superior por acción de la gravedad mediante procesos de sedimentación y separación de la atmósfera. Esta típica distribución de tamaño se muestra en la Figura 3, en la que se puede observar varios modos diferentes de tamaños, dependientes del proceso de generación de los mismos en una atmósfera contaminada (John, 2001).



**Fig. 3.** Distribución de tamaño típica de aerosoles atmosféricos y origen del material particulado (Modificada. EPA 2004)

A los distintos tipos de diámetro de las partículas se les denomina modas, las modas principales según Seinfeld *et al.*, (2006) son:

- **Moda nucleación y Moda Aitken:** incluye partículas con diámetros equivalentes por debajo de  $0.1 \mu\text{m}$ . Se forman por la nucleación de precursores gaseosos en: i) fase homogénea, cuando se forman partículas estables a partir de un solo vapor, o gas saturado. ii) fase heterogénea, cuando intervienen dos o más vapores (procesos de combustión), siendo uno de ellos el vapor de agua. iii) Condensación heterogénea, si se produce la transferencia de vapores a partículas preexistentes. iv) Generación mecánica.

Tanto la moda nucleación como las partículas Aitken son tan pequeñas que no contribuyen de un modo significativo a la masa total del aerosol; forman más del 80% del aerosol atmosférico, también son muy importantes desde el punto de vista sanitario, debido a su reducido tamaño. Se eliminan rápidamente de la atmósfera mediante procesos de condensación, o bien por coagulación con otras partículas formando aerosoles mayores de mezclas heterogéneas, por lo que el tiempo de residencia en la atmósfera es muy breve.

- **Moda acumulación:** incluyen partículas en el rango de diámetro entre  $0.08$  y  $1 \mu\text{m}$ ; estas partículas se forman por la coagulación de partículas de pequeño tamaño, o bien por condensación de especies gaseosas en la superficie de las partículas pre-existentes. Actúan como núcleos de condensación del vapor de agua y de otras especies gaseosas con baja presión de vapor. Esta moda representa un alto porcentaje del número total de partículas de aerosol y es el más importante desde el punto de vista radiactivo y de salud. Este tamaño se caracteriza por presentar una gran superficie específica, que unido al mayor tiempo de residencia en la atmósfera les hace ser los mayores reservorios de contaminación en la misma. Así, la mayoría de los radionucleidos presentes en la atmósfera, condensan o se asocian sobre la superficie de los aerosoles en esta moda y participan en su formación o crecimiento ( $^7\text{Be}$ ,  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{32,33}\text{P}$ ,  $^{35}\text{S}$ ,  $^{212,210}\text{Pb}$ ) (Bondietti *et al.*, 1988). Además, el hecho de actuar como núcleos de condensación del vapor de agua presente en la atmósfera, les da un carácter hidrofílico que favorece que sean eliminadas de la misma por las precipitaciones.
- **Moda gruesa:** partículas con diámetro mayor de  $2 \mu\text{m}$ . Generalmente esta moda tiene la mayor concentración de volumen (o masa) del aerosol. Las partículas en esta moda se forman principalmente por procesos mecánicos naturales, como la

erosión de la superficie de la tierra (polvo mineral) y a partir de otros materiales, incluyendo la superficie del océano (spray -aerosol- marino), pero también por procesos de origen antropogénico como la quema de neumáticos de vehículos de motor, entre otros. Su composición química proporciona información de la fuente original de las partículas: si el aerosol tiene un origen costero o marino, estará constituido principalmente por NaCl (Hueglin *et al.*, 2005); y también tendrá un componente de origen orgánico (Cass *et al.*, 1982). Aunque la moda gruesa está dominada por partículas primarias, también se pueden encontrar en esta moda partículas secundarias formadas por interacción química de gases con las partículas originales de la corteza terrestre y/o del mar; El número de partículas en esta moda es bajo en comparación con las que se encuentran en moda acumulación, ya que son separadas de la atmósfera por acción de la gravedad.

Por todas estas razones, el tamaño de las partículas controla y determina el destino final del material particulado suspendido en la atmósfera, así como el tiempo de permanencia en la misma. Así, después de ser emitidas a la atmósfera las partículas materiales se someten a procesos de redistribución, ya sea a través de procesos de difusión y transporte por acción del viento, hasta que finalmente son retiradas por procesos atmosféricos de deposición húmeda y/o seca. El mecanismo de deposición húmeda es el más eficaz, casi el 80% del total de deposiciones, ocurre mediante las precipitaciones (lluvia, nieve, granizo, pero también precipitaciones “escondidas” como niebla y escarcha).

Por otro lado, los mecanismos de deposición seca son: i) Deposición gravitatoria. ii) Deposición difusiva. iii) Contacto con superficies. Por efecto de la gravedad, las partículas gruesas se retiran rápidamente del aire por sedimentación (tiempo de residencia varia entre algunos minutos y algunas horas). Las partículas en el modo de nucleación se transforman rápidamente en partículas más gruesas por procesos de coagulación hasta ser retiradas de la atmósfera, posteriormente, por sedimentación. Las PM con un mayor tiempo de residencia en la atmósfera (superior a algunas semanas) las presentan las partículas en el modo de acumulación, las cuales pueden ser fácilmente transportadas por el viento a miles kilómetros de distancia del área donde se formaron, y

son las más importantes en nuestro estudio, pues son sobre su superficie como se adsorben y transportan los radionucleidos.

El tiempo de residencia de las partículas en la moda de acumulación varía desde algunos días hasta algunas semanas dependiendo de las condiciones climáticas y la altitud de la zona (Figura 4). El término “Intervalo de Acumulación” se utiliza por el largo tiempo de vida en la atmósfera de estas PM con respecto a otros tipos de partículas, y a su dependencia de los fenómenos meteorológicos del lugar (Baird and Cann, 2008), para su eliminación. En cambio, el tiempo de residencia de los núcleos de Aitken es corto, debido a la rápida coagulación que presentan. Además, el tiempo de residencia también es una función de la altura de inyección del PM, si la altura de inyección es muy alta, el tiempo de residencia aumentará también. Así, por ejemplo, los aerosoles procedentes de erupciones volcánicas, que alcanzan la estratosfera, pueden permanecer allí durante casi un año.

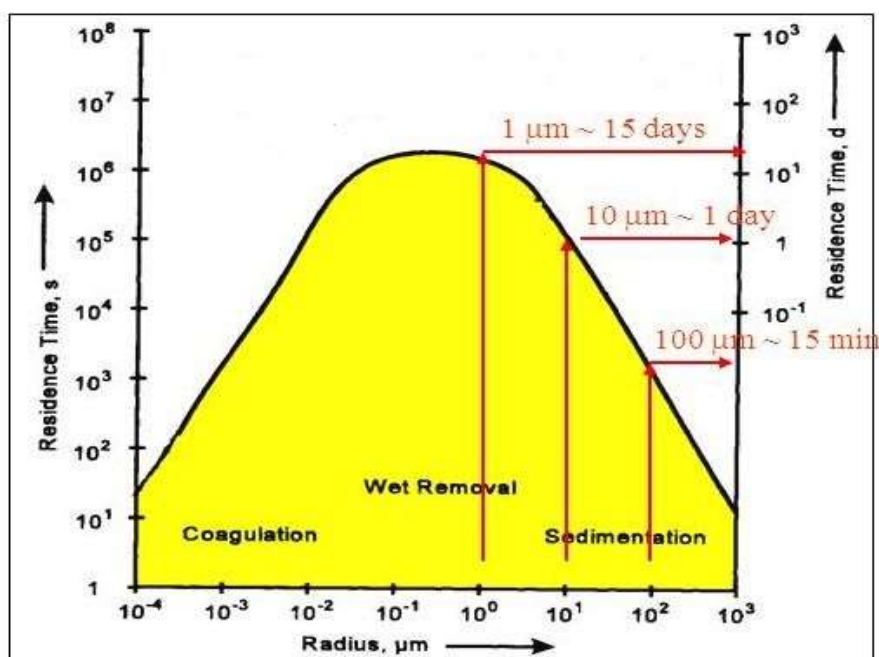


Fig. 4. Tiempo de residencia de las partículas en función de sus dimensiones (Prospero et al, 1983; Jaenicke, 1980).

Finalmente, otro de los parámetros muy utilizados a nivel atmosférico, es el concepto de PM10 y PM2.5, los cuales representan al material particulado suspendido en la atmósfera de diámetro menor de 10 y 2.5  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Ambos parámetros son

habitualmente usados en la Vigilancia de la Calidad del Aire (Real Decreto, 2011). En ambos casos la elección de estos límites de tamaño está relacionada con la posibilidad de entrada de masa de aerosol a través de las vías respiratorias, por inhalación, a distintas partes del sistema respiratorio. Así, PM10 se acumula en el sistema respiratorio, mientras que PM2.5 puede acumularse en los pulmones, y PM1 puede llegar a los alveolos pulmonares, depositándose de este modo muy adentro del tracto respiratorio.

### **3.1.1. Fuentes de Aerosoles Atmosféricos**

Como ya se ha indicado, las fuentes del material particulado pueden ser naturales o antropogénicas. Las partículas con origen natural son producidas por volcanes, spray marino, incendios terrestres, polvo del desierto y por una variedad de fuentes biológicas (polen, bacterias, esporas de hongos, fragmentos de organismos vegetales y animales). En cambio el PM antropogénico derivan de actividades humanas, como el quemado de combustibles fósiles en vehículos, calefacción doméstica, centrales eléctricas, transportes y procesos industriales, entre otros. La mayoría de las veces la composición química de las PMs refleja la fuente en la cual se han originado.

La Tabla 1, resume las fuentes naturales y antropogénicas para los principales componentes de los aerosoles primarios y secundarios, tanto de partículas finas y gruesas. También incluye, en una escala global, los flujos estimados de origen antropogénicos y natural; en ella podemos observar, en general, como las fuentes en las que el hombre es responsable son menores a las de origen natural.

Una de las *fuentes principales de partículas primarias naturales* es la resuspensión de polvo del suelo, erosión de rocas llevadas a cabo por el viento y otros agentes atmosféricos (desgaste físico y químico). Así como, también de las industrias, contaminación de la zona, y de distintas variable dependientes del clima, geología, geografía y topografía (mar, montaña, desierto...).



CAPÍTULO I  
INTRODUCCION GENERAL

**Tabla 1.** Estimación de flujos ( $Tg\ yr^{-1}$ ) de material particulado en función de la fuente, natural y antropogénicas (Seinfeld and Pandis, 2006).

Source	Estimated Flux ( $Tg\ yr^{-1}$ )			Particle Size Category*
	Low	High	Best	
<b>NATURAL</b>				
Primary				
Soil dust (miniral aerosols)	1000	3000	1500	Mainly coarse
Sea salt	1000	10000	1300	Coarse
Volcanic dust	4	10000	30	Coarse
Biological debris	26	80	50	Coarse
Secondary				
Sulfates from biogenic gases	80	130	130	Fine
Sulfates from volcanic $SO_2$	5	20	20	Fine
Organic matter from biogenic				
VOC	40	60	60	Fine
Nitrates from $NO_2$	15	30	30	Fine and Coarse
<b>Total natural</b>	<b>2200</b>	<b>23500</b>	<b>3100</b>	
<b>ANTHROPOGENIC</b>				
Primary				
Industrial dust, etc, (except soot)	40	130	100	Fine and Coarse
Soot	5	20	10	Mainly Fine
Secondary				
Sulfates from $SO_2$	170	190	190	Fine
Biomass burning	60	90	90	Fine
Nitrat from $NO_2$	25	50	50	Mainly coarse
Organics from anthropogenic				
VOC	5	10	10	Fine
<b>Total anthropogenic</b>	<b>300</b>	<b>450</b>	<b>450</b>	
<b>Total</b>	<b>2500</b>	<b>3600</b>	<b>3600</b>	

\*Coarse and fine size categories refer to mean diameter above and below  $1\ \mu m$ , respectively.

Note: Sulfates and Nitrates are assumed to occur as ammonium salts. Flux unit:  $Tg\ yr^{-1}$ (dry mass)

Generalmente las partículas originadas por estos procesos son de tamaño grueso y están constituidas por silicatos, como cuarzos, arcillas (la mayoría kaolinita, ilita, feldespato, carbonatos y dolomita) y en menor grado sulfatos de calcio (yeso) y óxidos de hierro. De forma que, los elementos químicos más comunes en ellos son los mismos que la composición de suelos y rocas, como son: Si, Al, Fe y especies químicas solubles, como:  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  y  $K^+$ , y en forma de minerales. También puede contener material orgánico que está presente en los suelos, en diferentes porcentajes, dependiendo de las condiciones ambientales de la zona.

Otra fuente natural importante de aerosoles está representada por mares y océanos (spray marino). El spray marino está considerado como el segundo mayor contribuyente en la cantidad global de aerosoles y refleja la composición del agua del mar, que consiste principalmente en cloruro de sodio (NaCl) y sulfatos ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ). Este tipo de aerosol se origina principalmente por espuma del mar producido por el viento, que genera muchas gotitas marinas las cuales quedan suspendidas en la atmósfera y permanecen en ella como partículas sólidas y/o cristales, tras sufrir un proceso de evaporación del agua que les acompaña. Estas partículas son tanto gruesas como finas. De forma que, el spray marino puede tener una gran influencia en la composición del PM en zonas costeras y en las islas.

Las emisiones volcánicas son otra importante fuente natural de partículas minerales primarias pero también de gases (dióxido de sulfuro, dióxido de carbono y vapor de agua). La contribución de las emisiones volcánicas está generalmente localizada y es variable con el tiempo.

El PM natural tiene también una fracción biogénica, generalmente compuesta por desechos de vegetales, polen, esporas y microorganismos (e.g., bacterias, virus, hongos y algas marinas). Así, mientras que los virus y las bacterias tienen dimensiones menores de  $2\ \mu\text{m}$ , los desechos vegetales, el polen y las esporas son generalmente de tamaño mayor (Pösfai and Molnár, 2000).

Además, los compuestos químicos de origen natural también pueden participar en la formación de contaminantes secundarios, los cuales son generados mediante precursores gaseosos naturales, como por ejemplo el  $\text{SO}_2$  emitido en las erupciones volcánicas, y sobre todo, la emisión de sulfuro de dimetilo [ $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ ] de origen biogénico marino (y biomasa), que una vez difundido desde los océanos a la atmósfera, se terminan oxidando a  $\text{SO}_2$ . El  $\text{SO}_2$  posteriormente es oxidado por radicales hidroxilo (HO), y forma  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ácido sulfúrico) sobre la superficie de los aerosoles, este proceso de oxidación está catalizado por trazas de metales que forman parte del aerosol. Este ácido puede, quedar como tal, o ser neutralizado posteriormente por amoníaco gaseoso emitido durante el ciclo natural del nitrógeno. Estas reacciones ácido-base son las responsables de la presencia de sales, como  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , que es uno de los componentes más abundantes, en la masa de los aerosoles (Finlayson-Pitts y Pitts, 1999).

## CAPÍTULO I

### INTRODUCCION GENERAL

---

Otro de los componentes químicos naturales más frecuentes en los aerosoles, en cantidad de trazas, son los nitratos, los cuales son formados por oxidación de los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) procedentes del ciclo del nitrógeno (Roelle *et al.*, 2001) y/o generados por los rayos de las tormentas (Price *et al.*, 1997a y 1997b), ambos procesos naturales contribuyen a la presencia de nitratos y/o ácido nítrico en la composición del aerosol.

Con respecto a las fuentes antropogénicas estas proceden de actividades muy diversas del hombre, y están mayormente localizadas en áreas urbanas e industriales (Colin Baird, 1995; Dominguez, 2009). Generalmente, las fuentes antropogénicas contribuyen sobre todo a la presencia de contaminantes secundarios asociados a precursores gaseosos emitidos en los procesos de combustión, tanto de fuentes estacionarias (producción de energía eléctrica, industrias, hornos, calefacción) como móviles (servicios ligeros y pesados, tráfico aéreo y marino). Así, en ambientes urbanos el PM primario, es generado por procesos de erosión de carreteras debidas a un intenso tráfico, así como al uso de componentes mecánicos de los motores de vehículos (motor, frenos, neumáticos). Además de, a través del tubo de escape de los automóviles, cuando la combustión de este no es buena, se genera negro de carbón, que son partículas materiales de origen primario y típicamente de tamaño menor a la micra, que también están presentes en el aerosol urbano (la mayoría como carbono elemental, EC), (Manahan, 2000).

Otras causas responsables de la presencia de PM son las actividades industriales de la zona, como producción de hormigón, industrias minerales, manufacturación de cerámicas y materiales de construcción, son típicas fuentes de partículas gruesas, las cuales también van a estar asociadas a emisiones de precursores gaseosos, que pueden generar contaminantes secundarios en el aerosol, como: sulfatos, nitratos de amonio y carbono orgánico etc. Concretamente, el dióxido de azufre emitido en la combustión del carbón y de los combustibles fósiles (debido a las impurezas de azufre) son los causantes de serios episodios de polución atmosférica, que están muy relacionados con la lluvia ácida (con precipitaciones de pH de 3-4 unidades), y en consecuencia su deposición sobre los distintos ecosistemas ocasiona daños muy serios en los mismos. También explica el carácter ácido y corrosivo que presentan los aerosoles, en algunos núcleos urbanos (Manahan, 2000).

Por ello, en general, podemos decir que, las partículas de aerosol se componen de un núcleo central, formado por emisiones primarias, que constituyen aproximadamente la mitad de la masa de aerosol. La otra mitad de la masa está constituida por óxidos metálicos, así como, agua, mezclas complejas de compuestos orgánicos e inorgánicos y radionucleidos adsorbidos sobre su superficie. Estos últimos compuestos son en su mayoría contaminantes secundarios en los que se va impregnando el aerosol, a lo largo de la vida efectiva de este, debido a los múltiples procesos químicos que ocurren sobre su superficie, causados por la contaminación atmosférica del lugar; entre los cuales, las reacciones químicas más importantes que caben citar: reacciones acido-base, oxidación-reducción (oxidación de  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$  a ácidos sulfúrico y ácido nítrico), precipitación, fotoquímicas, condensación de gases y vapores, y reacciones catalíticas, entre otras (Colin Baird, 1995; Dominguez, 2009).

Esta variabilidad y heterogeneidad de especies químicas presentes en la masa de los aerosoles queda reflejada en la Figura 5, en donde a título de ejemplo se recoge la composición química estándar de los aerosoles atmosféricos de Granada, en los tamaños de  $\text{PM}_{10}$  y  $\text{PM}_{10-1}$ , realizada por el Grupo de Física de la Atmósfera (GFAT) de la Universidad de Granada (Titos *et al.*, 2012).

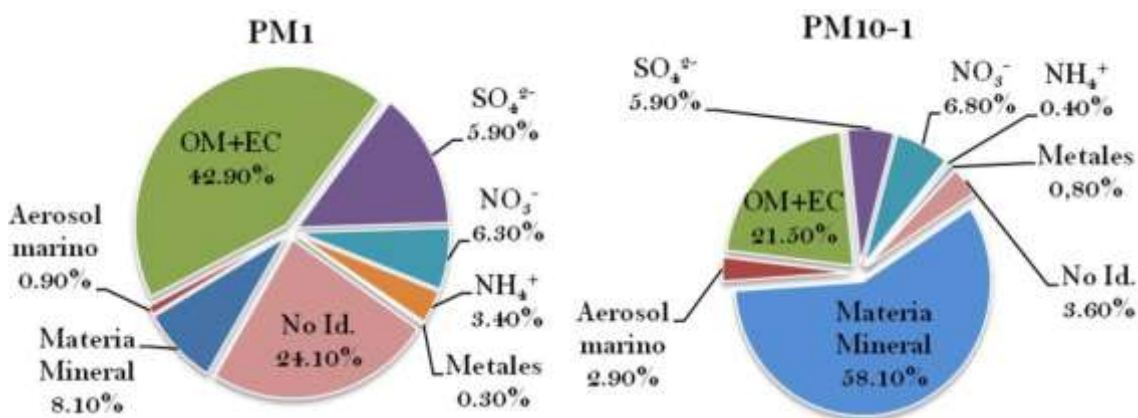


Fig. 5. Composición Química de los aerosoles atmosféricos de Granada (Titos *et al.*, 2012).

Estos hechos, justifican la necesidad de estudiar estos constituyentes minoritarios de la atmósfera, ya que como se comentó anteriormente, el PM juega un papel muy importante en los procesos físicos-químicos de la atmósfera, en la biosfera, el clima y la salud pública (Piñero-García, 2013). Están además relacionados con el balance energético de la tierra, el ciclo hidrológico, la circulación atmosférica y el efecto invernadero. Algunos de estos efectos serán comentados brevemente en el siguiente apartado y son responsables de la necesidad de una continua Vigilancia Radiológica de la Atmósfera.

### 3.1.2. Efecto de los Aerosoles

Es ampliamente reconocido que la influencia en el clima del material atmosférico particulado, tiene lugar a través de al menos dos rutas principales: mediante la absorción y la dispersión de radiación solar (efecto **directo**), y por su papel en el proceso de formación de las nubes (efecto **indirecto**). De hecho, como efecto indirecto, los aerosoles en las capas bajas de la atmósfera pueden modificar el tamaño y las propiedades de las nubes, distorsionando el balance radiativo de la atmosfera. Además, debido a la propiedad que presentan de absorber y dispersar la luz solar, su presencia puede reducir la visibilidad o distorsionarla, dependiendo del tamaño del PM en suspensión en la atmosfera y de la composición química que tengan.

En cuanto a la influencia de los aerosoles en el clima este efecto es más complejo, ya que, por un lado, ellos pueden comportarse como gases invernadero y producir un efecto de calentamiento en la atmósfera y al mismo tiempo actuar produciendo el efecto contrario, dispersando la radiación procedente del sol, ambos efectos opuestos van a depender de las características químico-físicas del PM, fundamentalmente de su composición química (D'Alessio *et al.*, 2005).

Así, algunos componentes del aerosol pueden dispersar la radiación solar entrante reduciendo su flujo a la superficie de la Tierra, y ser por tanto capaces de limitar el efecto invernadero (por ejemplo, los aerosoles de sulfatos). Otros componentes, como carbono elemental (negro de carbón), actuar absorbiendo la luz del sol, y en consecuencia, pueden contribuir al efecto de calentamiento del aire. Por tanto, la habilidad del aerosol atmosférico de influir en la forma en que la radiación solar es transmitida a través de la atmósfera, tiene consecuencias relevantes en términos del

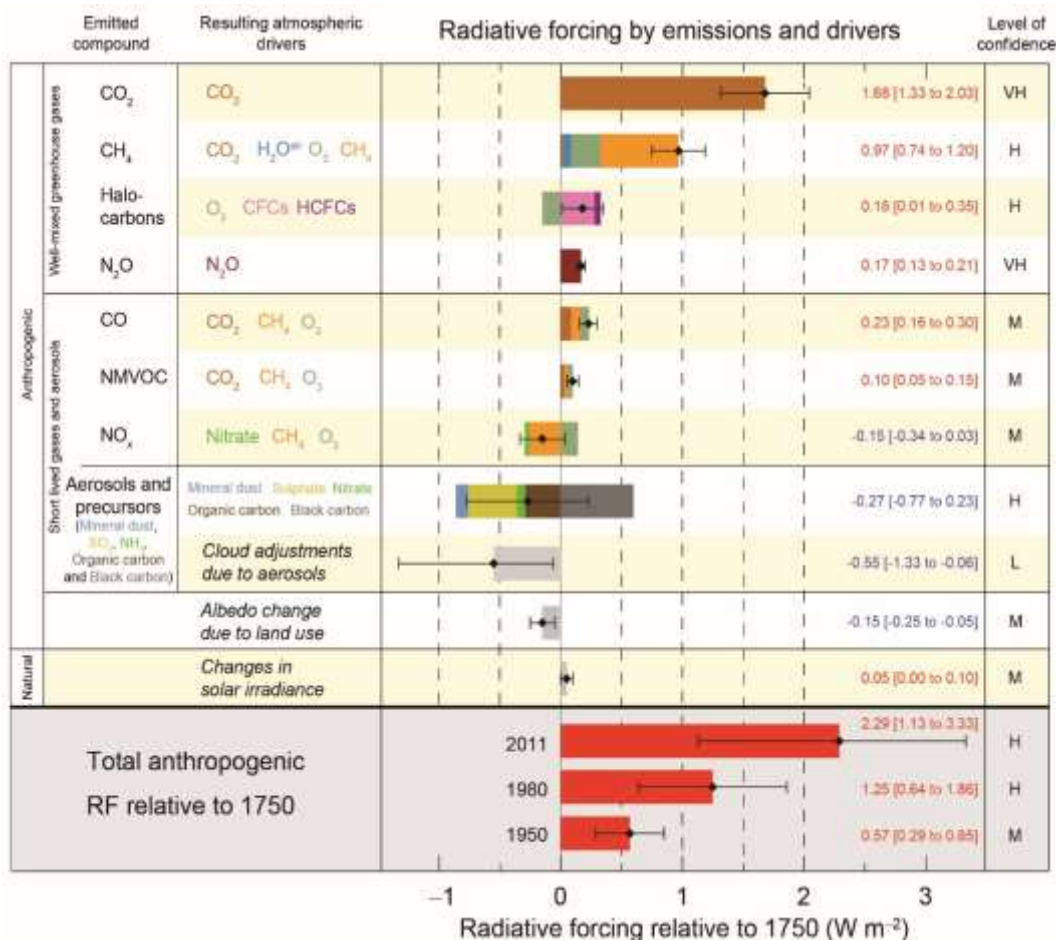
balance energético Tierra-Atmósfera y por tanto en términos de cambio climático (D'Alessio *et al.*, 2005).

La Figura 6 representa el forzamiento radiactivo medio para el año 2011 empezando por una situación pre-industrial de 1750 (IPCC, 2013), y las incertidumbres agregadas para los principales componentes químicos responsables del cambio climático.

Los valores representan la media global del forzamiento radiactivo (RF) de acuerdo con los compuestos químicos emitidos o los procesos responsables que los originan, o bien, una combinación de ambos. Las mejores estimaciones del forzamiento radiactivo neto, la presentan el negro de carbón, con los intervalos de incertidumbre indicados; los valores numéricos están dados a la derecha, junto con el nivel de confianza en el forzamiento neto (VH-muy alto, H-alto, L-bajo, VL-muy bajo). En cambio, los aerosoles que resultan tener un efecto “refrescante” en el clima, y poder dispersar la luz procedente del sol, son las que conducen a la formación de gotitas de nubes más pequeñas pero más numerosas, y que hacen a las nubes más brillantes, prolongando su tiempo de vida (IPCC, 2007; IPCC, 2013). Sin embargo, podemos observar que, el efecto neto de todas las contribuciones al clima es positivo, de acuerdo con la tendencia de la temperatura atmosférica en la Troposfera.

Por otro lado, la deposición del material particulado contaminado sobre los ecosistemas tanto terrestres como acuáticos, ejerce una influencia significativa, con efectos adversos en la vida animal y vegetal de los mismos. Ya que como es sabido, la deposición de contaminantes ácidos, como el ácido sulfúrico, contribuye a la acidificación del suelo con efectos adversos en los bosques, cultivos, y en la economía, y causa un impacto negativo en la vida de los animales acuáticos, entre otros efectos (Colin Baird, 1995; Dominguez, 2009).

Por tanto, los daños ocasionados en los diferentes ecosistemas dependen en general del tamaño, origen y composición química (Vandini *et al.*, 2000) de las partículas materiales en suspensión, así como de la composición química del suelo (EPA, 2012) por su capacidad para poder neutralizar la citada acidez, ocasionada por la lluvia ácida.



**Fig. 6.** forzamiento radiactivo estimado para el año 2011, empezando por una situación pre-industrial de 1750 (IPCC, 2013) con las incertidumbres agregadas para los principales componentes responsables del cambio climático.

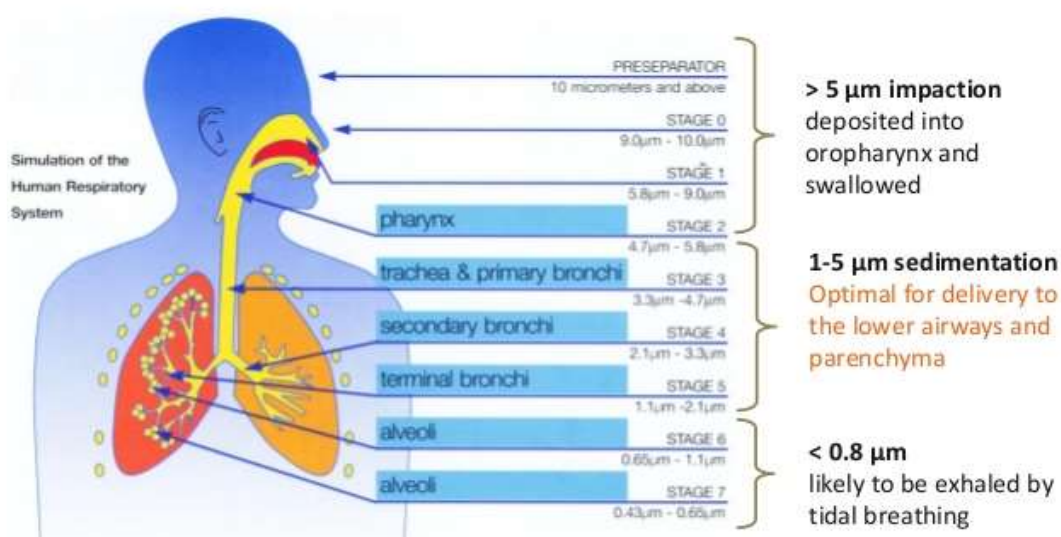
Con respecto a los efectos del material particulado en la salud humana, este ha sido ampliamente estudiado en los últimos veinte años, por razones obvias, entre estos efectos hay que destacar: asma, cáncer de pulmón y enfermedades cardiovasculares (Pope *et al.*, 1995; Dockery and Pope, 1996) etc. La amenaza para la salud de las PM depende de su tamaño, forma, y composición química. En este sentido, las investigaciones han demostrado que el parámetro más importante para determinar la toxicidad de las partículas es su tamaño, estrechamente relacionado con la habilidad de penetración dentro del sistema respiratorio, ya comentado. Así, mientras que los PM10 son capaces de penetrar hasta los bronquios, los PM2.5 puede alcanzar los pulmones, y las nano partículas son capaces de llegar a los alveolos pulmonares y pasar al sistema circulatorio (Dockery and Stone, 2007; Pérez *et al.*, 2009).

## CAPÍTULO I

### INTRODUCCION GENERAL

De hecho, la inhalación constituye la ruta de entrada de muchos contaminantes y radionucleidos que se encuentran adsorbidos sobre la superficie de los aerosoles. Por esta razón no existe, según la organización mundial de la salud, un límite de concentración por debajo del cual podamos decir que no producen efectos adversos en la salud de los seres humanos (WHO, 2002).

Sin embargo, afortunadamente, el sistema respiratorio humano actúa a modo de “filtro” contra cuerpos extraños que por inhalación penetran en el sistema respiratorio. Ya que, antes de alcanzar los pulmones, las partículas tienen que pasar a través de una serie de barreras naturales, como se puede observar en la Figura 7, que dificultan su entrada y que en cierta forma protegen al hombre de los riesgos derivados de ellos.



**Fig. 7. Tamaño de partículas depositadas en el tracto respiratorio**  
(<https://www.slideshare.net/satanicala/aerosolezed-abx-case-report-18925055>)

Las partículas que tienen un tamaño mayor de 1  $\mu\text{m}$  son fácilmente interceptadas en la nariz y la garganta, desde donde son expulsadas; las que tienen tamaños en el rango 100  $\text{nm}$  – 1  $\mu\text{m}$  pueden ser transportadas hacia la garganta y expulsadas en unas dos horas.

Las partículas ultrafinas ( $\varnothing < 1 \mu\text{m}$ ), que son las más frecuentes, y a la vez las más peligrosas para la salud, pueden alcanzar los alveolos pulmonares y ser transportadas posteriormente por el sistema circulatorio a diferentes órganos del cuerpo humano, los cuales a la larga sufren lesiones. Más aún, si tenemos en cuenta que debido a su particular estructura superficial y elevada superficie específica, estas partículas tienen una elevada habilidad para adsorber especies químicas carcinógenas, tóxicas y



radionucleidos, que penetran junto con ellas en el sistema respiratorio, y finalmente estos compuestos se depositan en las células con las que interactúan junto con los aerosoles (Oberdörster et al, 2000). Posteriormente, al desintegrarse los radionucleidos ceden toda la energía en este órgano u otros próximos, ocasionando graves problemas de salud, según la Organización Mundial de la Salud, (WHO, 2002)(UNSCEAR, 2008).

La agencia especializada en el cáncer de la Organización Mundial de la Salud (WHO, 2002), la Agencia Internacional en la Investigación del Cáncer (IARC), han anunciado recientemente y ha clasificado al aire exterior como carcinógeno para los humanos (IARC, 2013). Incluyendo el material particulado, como un componente mayoritario de la contaminación del aire, (IARC, 2013). La evaluación de la IARC mostró un riesgo creciente de cáncer de pulmón en humanos que estuvieran expuestos a niveles continuos de contaminación de material particulado en suspensión en el aire.

La directiva europea del 2008/50/EC ha recomendado que el límite diario de concentración de PM10 no tiene que superar a  $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (MAGRAMA, 2014).

### 3.2. Radiotrazadores Ambientales

La presencia de elementos radiactivos naturales o antropogénicos en el medioambiente pueden ser utilizados como radio-trazadores en múltiples procesos ambientales. De forma que, los trazadores naturales y/o artificiales, radiactivos, solubles en agua y transportados por los aerosoles es una herramienta ideal y muy interesante para estudiar los complejos procesos medioambientales de transporte atmosférico. La fuente de distribución de estos radioelementos es relativamente bien conocida, así como los procesos de eliminación de la atmósfera, ya sea por decaimiento radiactivo, o por deposición seca y húmeda. Los radioelementos muestran una fuerte tendencia a adherirse al material particulado del lugar, formando los aerosoles radiactivos. Dependiendo del origen de estos trazadores radiactivos en la atmósfera se establecen tres grupos (Junge, 1993):

- **Radionucleidos naturales primordiales;** que incluye a fuentes de radiación que forman parte de la corteza terrestre desde sus orígenes, así como sus descendientes, en el caso de que existan (Figura 8). En este grupo se incluyen las tres series radiactivas naturales ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  y  $^{232}\text{Th}$ ) y sus descendientes; así como algunos radionucleidos primordiales que no forman parte de las series

radiactivas naturales, pero que tienen períodos de semidesintegración muy elevado. De estos sólo son importantes, desde el punto de vista dosimétrico y ambiental, el  $^{40}\text{K}$  (abundancia isotópica del 0.0119% en el potasio elemental;  $t_{1/2} = 1.251 \times 10^9$  años) y el  $^{87}\text{Rb}$  (abundancia isotópica del 27,8%,  $t_{1/2} = 4.88 \times 10^{10}$  años);

- **Radionucleidos naturales cosmogónicos** (Figura 8), producidos por las reacciones nucleares que ocurren en las capas altas de la atmosfera, a nivel de la Estratosfera baja o Troposfera alta, por acción de los Rayos Cósmicos (bombardeo de núcleos estables con rayos cósmicos). Por ejemplo:  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^7\text{Be}$ ,  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{32}\text{P}$ ,  $^{35}\text{S}$ , etc;
- **Radionucleidos artificial** presentes en el medio ambiente después de accidentes nucleares, producidos en las pruebas con armas nucleares, así como los utilizados en medicina nuclear con fines terapéuticos o de diagnóstico. Por ejemplo:  $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{103}\text{Ru}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ,  $^{131}\text{I}$ , isótopos de plutonio etc.

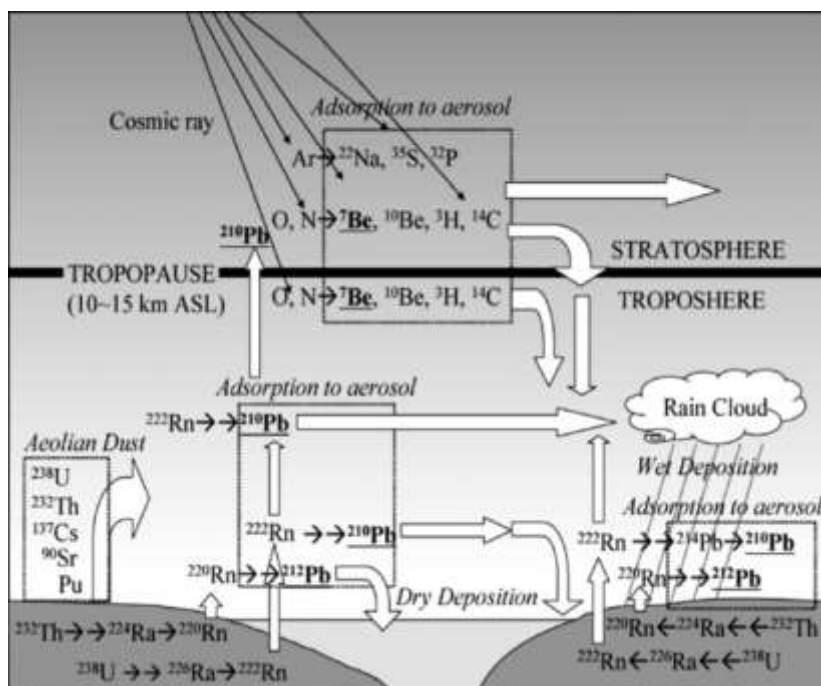


Fig. 8. Vista esquemática de los principales radionucleidos en la atmósfera. (Fuente: Abe et al., 2010)

Como podemos observar en la Figura 8, la presencia de los aerosoles radiactivos en la atmósfera serán los causantes del fall-out troposférico o estratosférico. En cualquier caso, la radiactividad que contienen y en consecuencia el riesgo radiológico para la población, va a ser función de una serie de procesos como: la tasa de producción del

radioelemento, difusión en la atmósfera, transporte, tipo de desintegración, y en el caso de radionucleidos de período de semidesintegración mayor de un día estarán influenciados por los procesos de deposición seca y/o húmeda, así como, de la contaminación de los distintos compartimentos medio ambientales de la zona (Sykora, et al., 2010; Balkanski *et al.*, 1993; Porstendörfer, J., 2011) pasando a ser causa indirecta de la contaminación del hombre.

### 3.2.1. Los Radionucleidos Naturales Primordiales

Todos ellos presentan períodos de semidesintegración igual o superior a la edad de la tierra ( $4.5 \cdot 10^9$  años), lo cual justifica su presencia en la corteza terrestre desde su formación. Además, están ampliamente distribuidos y de forma heterogénea en la misma (Choppin *et al.*, 1996). Estos radionúcleidos naturales, ocasionan la mayor parte de la radiactividad medioambiental natural, que se encuentra en el aire, suelo, agua y en los organismos vivos, incluido el hombre. Así, se estima que la dosis promedio mundial de radiaciones ionizantes que recibe una persona, debida a fuentes naturales es del orden 2,4 mSv/año, correspondiente a un 82 % del total de radiación recibida por la población (UNSCEAR, 2008). Estos se pueden agrupar en:

#### a) Radionucleidos naturales sin relación genética

En la Tabla 2, se presentan los radionucleidos primordiales sin relación genética junto con sus características radioquímicas como; período de semidesintegración, tipo de emisión, abundancia isotópica, e isótopo estable en el que se transforman.

De ellos sólo son importantes, desde el punto de vista dosimétrico y ambiental, en el aerosol radiactivo, el  $^{87}\text{Rb}$  y el  $^{40}\text{K}$  que forma parte de la corteza desde su formación. Concretamente, la presencia de  $^{40}\text{K}$  en los aerosoles es utilizada para identificar el origen continental de las masas de aire, siendo este radioelemento un indicador de ellas. Así, en algunas ciudades españolas, los mayores niveles de  $^{40}\text{K}$  fueron registrados en aerosoles captados durante las intrusiones africanas de mayor impacto en superficie, PM10, (Hernández, et al., 2005; Cabello et al., 2012). El resto de radionucleidos poseen períodos tan largos, del orden de  $10^9$  a  $10^{15}$  años, y las concentraciones medioambientales son tan pequeñas que carecen de impacto radiológico. Además, podemos observar que exceptuando  $^{147}\text{Sm}$ ,  $^{148}\text{Sm}$ ,  $^{144}\text{Nd}$ ,  $^{174}\text{Hf}$  y  $^{190}\text{Pt}$  que son emisores

alfa, todos los demás se desintegran mediante emisión de partículas beta negativa o captura electrónica, como se puede ver en la citada Tabla 2.

**Tabla 2.** Principales radionúcleidos naturales sin relación genética

Isótopo	Tipo de emisión	Período (años)	Abundancia isotópica (%)	Nucleído estable
<sup>40</sup> K	CE, β <sup>-</sup>	1.310 <sup>9</sup>	0.0118	<sup>40</sup> Ar, <sup>40</sup> Ca
<sup>50</sup> V	CE, β <sup>-</sup>	1.6 10 <sup>17</sup>	0.250	<sup>50</sup> Ti, <sup>50</sup> Cr
<sup>87</sup> Rb	β <sup>-</sup>	4.8810 <sup>10</sup>	27.83	<sup>87</sup> Sr
<sup>115</sup> In	β <sup>-</sup>	6.010 <sup>14</sup>	95.72	<sup>115</sup> Sn
<sup>123</sup> Te	CE	1.30 10 <sup>13</sup>	0.905	<sup>123</sup> Sb
<sup>138</sup> La	β <sup>-</sup>	1.110 <sup>11</sup>	0.092	<sup>138</sup> Ce
<sup>144</sup> Nd	α	5.010 <sup>15</sup>	23.80	<sup>140</sup> Ce
<sup>147</sup> Sm	α	1.0610 <sup>11</sup>	15.0	<sup>143</sup> Nd
<sup>148</sup> Sm	α	7.00 10 <sup>15</sup>	11.3	<sup>144</sup> Nd
<sup>176</sup> Lu	β <sup>-</sup>	3.610 <sup>10</sup>	2.59	<sup>176</sup> Hf
<sup>174</sup> Hf	α	2.00 10 <sup>15</sup>	0.162	<sup>170</sup> Yb
<sup>187</sup> Re	β <sup>-</sup>	6.710 <sup>10</sup>	62.60	<sup>187</sup> Os
<sup>190</sup> Pt	α	6.50 10 <sup>11</sup>	0.012	<sup>186</sup> Os

**b) Radionucleidos naturales con relación genética. Series Radiactivas Naturales**

La mayoría de los radionucleidos naturales presentes en la corteza terrestre provienen de las series o cadenas naturales de desintegración, encabezadas por <sup>238</sup>U, <sup>235</sup>U y <sup>232</sup>Th. En la Tabla 3 se presentan las tres familias radiactivas naturales, su período de semidesintegración, y el isótopo estable de plomo en el que finalmente termina cada serie (Coppin et al., 1996).

**Tabla 3.** Series Radiactivas Naturales

Nombre de la serie	Número Másico	Período en años	Término estable
Uranio ( <sup>238</sup> U)	4n+2	4,47·10 <sup>9</sup>	<sup>206</sup> Pb
Actinio ( <sup>235</sup> U)	4n+3	7,04·10 <sup>8</sup>	<sup>207</sup> Pb
Torio ( <sup>232</sup> Th)	4n	1,41·10 <sup>10</sup>	<sup>208</sup> Pb

Hay que tener en cuenta que el <sup>238</sup>U está presente en la corteza terrestre con una abundancia isotópica del 99,3 %, mientras que el <sup>235</sup>U se encuentra con una abundancia del 0,7 %, aproximadamente; lo que significa que la familia del <sup>235</sup>U apenas contribuye

CAPÍTULO I  
INTRODUCCION GENERAL

a la dosis total de radiación natural de fondo. Por ello, a efectos de impacto radiológico y abundancia de los radioelementos en el ambiente, las dos cadenas más importantes son las encabezadas por el  $^{238}\text{U}$  y  $^{232}\text{Th}$ . En las Figuras 9, 10 y 11 se presentan las familias del  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$  y del  $^{235}\text{U}$ , junto con todos los miembros de las mismas, tipo de desintegración y período de semidesintegración de todos sus miembros.

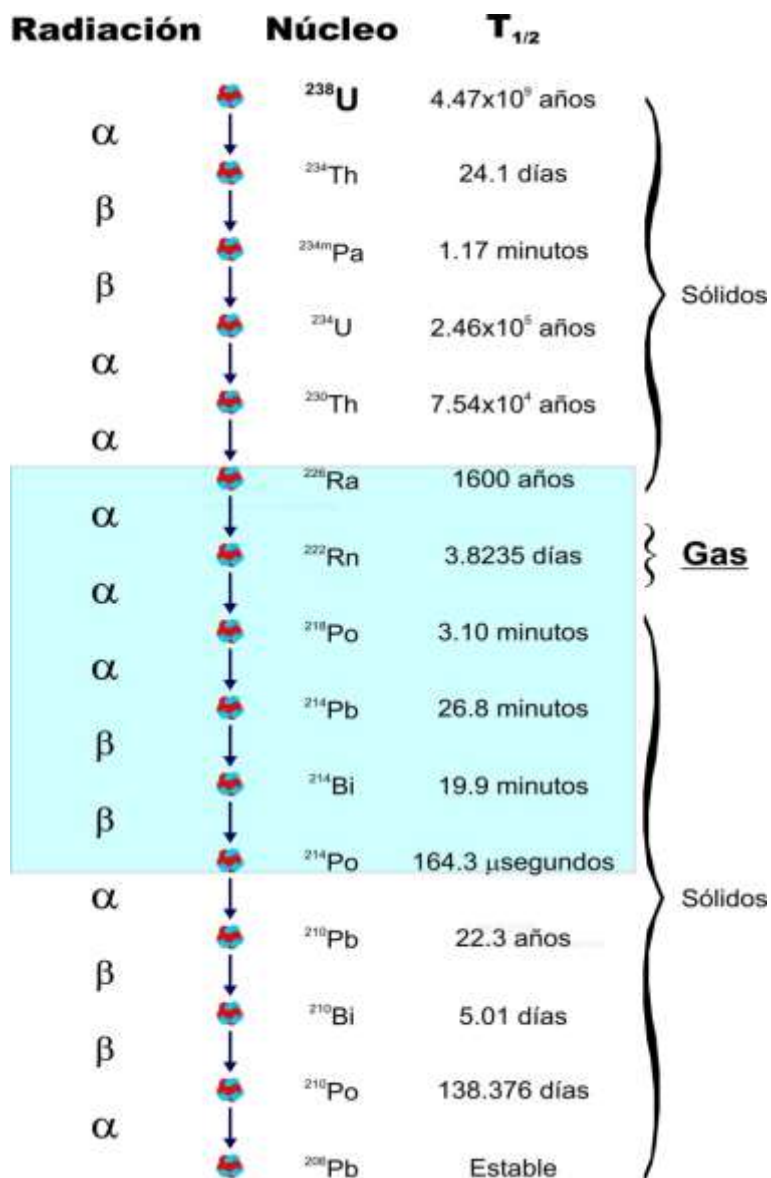


Fig. 9. Esquema de desintegración del  $^{238}\text{U}$   
(Fuente: <http://igfae.usc.es/lar/index.php/14-spanish/21-el-radon>)

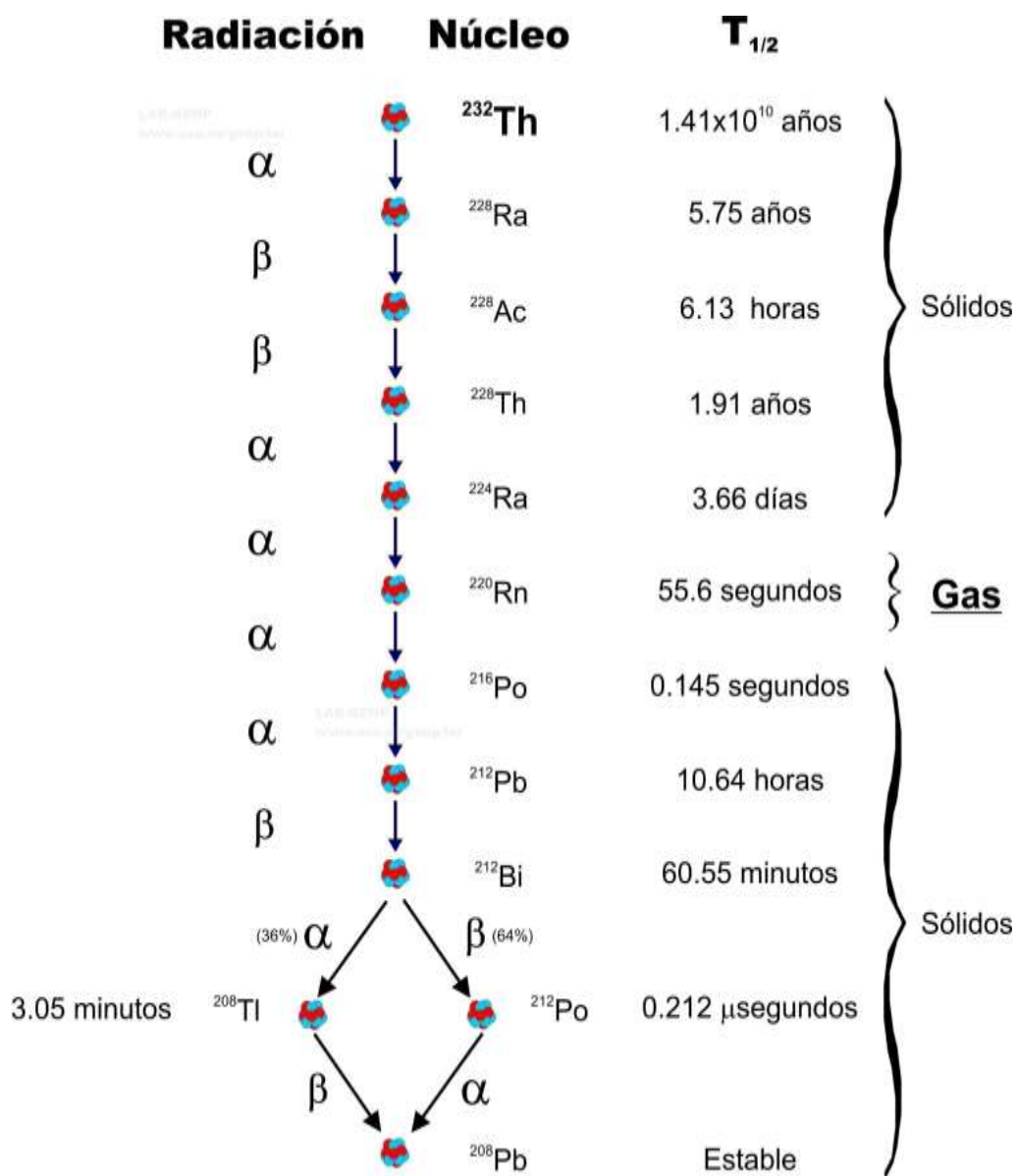
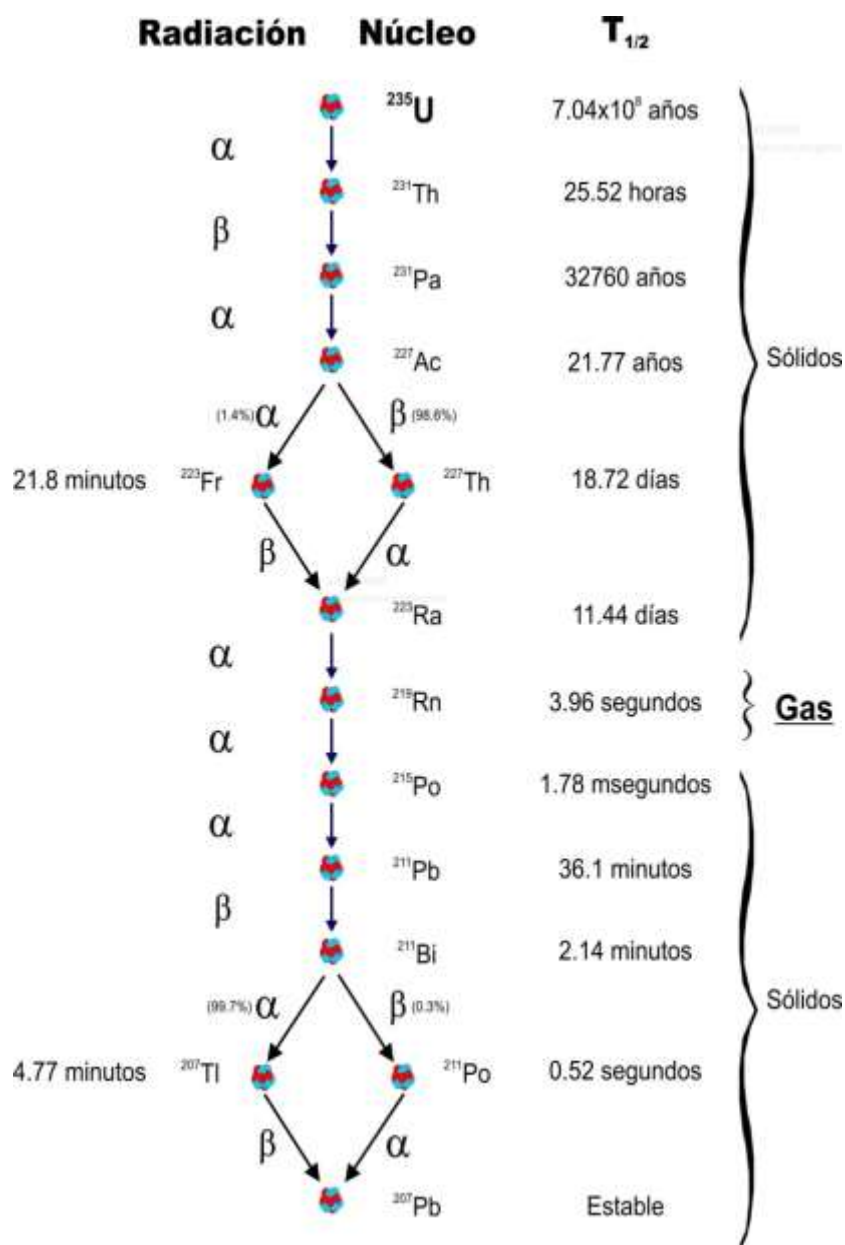


Fig. 10. Esquema de desintegración del  $^{232}\text{Th}$   
(Fuente: <http://igfae.usc.es/lar/index.php/14-spanish/21-el-radon>)



**Fig. 11.** Esquema de desintegración del  $^{235}\text{U}$   
(Fuente: <http://igfae.usc.es/lar/index.php/14-spanish/21-el-radon>)

En general, se puede aceptar la hipótesis de que, el equilibrio secular entre todos los miembros integrantes de las familias radiactivas naturales no siempre es válido, pudiendo presentar fuertes desequilibrios entre los descendientes y el precursor. Lo cual se debe al comportamiento químico distinto que presentan los diferentes radioelementos en el medio ambiente. Así, los isótopos del Radón presentes en las tres series radiactivas naturales, una vez generado, al ser un gas, tenderá a propagarse a través de la corteza

terrestre por emanaciones y exhalación del gas y por tanto, difundirse desde el medio en donde se origina (suelo, roca, agua etc.) (Figura 8) hacia la atmósfera u otro ecosistema (Hidrosfera, Biosfera), rompiendo el equilibrio radiactivo, antes indicado, entre las actividades del Radio (precursor) y del Radón (Figura 9, 10, 11).

Los tres isótopos del Radón (gas noble), Figura 8, son miembros de las series radiactivas naturales, y todos ellos son emisores alfa, por lo que su inhalación puede causar problemas bastantes graves de salud; dichos isótopos son: i) el  $^{222}\text{Rn}$  (Radón,  $t_{1/2}=3.8$  días) pertenece a la serie del  $^{238}\text{U}$ ; ii) el  $^{220}\text{Rn}$  (Torón,  $t_{1/2}=56$  s) pertenece a la serie radiactiva del  $^{232}\text{Th}$ ; iii) el  $^{219}\text{Rn}$  (Actinón,  $t_{1/2}=3.9$  s) a la serie del  $^{235}\text{U}$ . De todos ellos el de mayor impacto radiológico de forma directa o esencialmente de forma indirecta a través de sus descendientes, es el  $^{222}\text{Rn}$ , debido a su período de semidesintegración, y a la abundancia de su progenitor, antes indicada. De hecho, alrededor del 99% del  $^{222}\text{Rn}$  en la atmósfera procede de las emanaciones y exhalaciones de la corteza terrestre, suelos y rocas etc, (Porstendörfer, J., 2011) donde es producido por desintegración radiactiva del  $^{226}\text{Ra}$  ( $t_{1/2}=1600$  años), Figura 9. Una vez liberado a la atmósfera, permanece allí hasta su desintegración, pues químicamente es un gas inerte, y los procesos físicos o químicos no pueden separarlo de la atmósfera. Lo que le hace ser un trazador muy adecuado para estudiar el transporte de masa de aire, y muy útil para identificar a las masas de aire de origen continental. Además, el  $^{222}\text{Rn}$  es una fuente importante de sus productos de desintegración ( $^{214}\text{Bi}$ ,  $^{214}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Bi}$ , y  $^{210}\text{Po}$ ) en la atmósfera, los cuales son sólidos que se adsorben sobre la superficie de los aerosoles produciendo aerosoles radiactivos, y algunos de ellos, tienen períodos de semidesintegración muy pequeños y son emisores alfa, lo que les hace tener un impacto radiológico sobre los seres vivos mucho mayor (USCEAR, 2008). Aunque, todos ellos, también pueden ser utilizados para identificar a las masas de aire de origen continental; especialmente el  $^{210}\text{Pb}$ , que será utilizado en este estudio de investigación, como radiotrazador natural de origen continental.

### 3.2.2. $^{210}\text{Pb}$ como Radiotrazador

Como se ha indicado, el  $^{210}\text{Pb}$  es un radionúclido de origen natural perteneciente a la familia radiactiva del  $^{238}\text{U}$ . Su período de semidesintegración es de  $t_{1/2} = 22.23$  años (Figura 9). Además de tener una procedencia continental también puede tener un origen



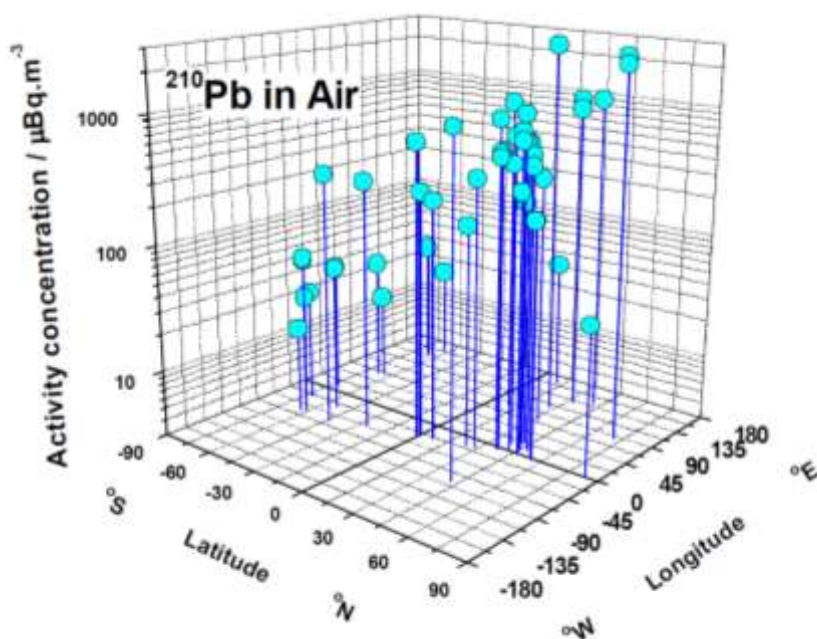
antropogénico importante (Daish et al., 2005) y ser liberado por ejemplo, en procesos industriales como la quema de carbón en las centrales térmicas, etc.

El  $^{210}\text{Pb}$  juega un papel importante en el estudio de procesos medioambientales, ya que está presente tanto en la litosfera, la atmósfera y la hidrosfera (Figura 8) (Balkanski *et al.*, 1993). Este radiotrazador ha sido utilizado ampliamente por muchos investigadores en el estudio de procesos biogeoquímicos en los océanos (Nozaki *et al.*, 1991; Wei *et al.*, 1994), deposiciones atmosféricas y contaminación antropogénica (Shotyk *et al.*, 2002), procesos sedimentarios (Demaster *et al.*, 1991) y geocronología de sedimentos (Koide *et al.*, 1972), entre otros muchos. En sistemas abiertos (por ejemplo los suelos) el  $^{222}\text{Rn}$  procedente de la desintegración del  $^{226}\text{Ra}$  (Figura 9, parte coloreada), puede ser exhalado a la atmósfera, desintegrarse y transformarse en  $^{210}\text{Pb}$ . La fracción de  $^{222}\text{Rn}$  capaz de incorporarse al aire intersticial del suelo, y por tanto ser exhalado a la atmósfera, es de 1–30% (Dörr H, 1995). Una vez en la atmósfera, y puesto que el Plomo es un elemento que presenta una alta reactividad química; el  $^{210}\text{Pb}$  se asocia rápidamente a los aerosoles de diámetro entre 0,08 y 2  $\mu\text{m}$  (moda acumulación) (Papastefanou and Ioannidou, 1995; Winkler *et al.*, 1998; Gaffney *et al.*, 2004; Ioannidou *et al.*, 2005) al igual que otras muchas especies químicas como el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (formado a partir de la oxidación del  $\text{SO}_2$ ), que también se asocian a aerosoles en este rango de tamaño y van a ser transportado por ellos. Su destino final será el de los aerosoles que le transportan, siendo finalmente depositado sobre la superficie terrestre u otros ecosistemas naturales, básicamente por vía húmeda, aunque existe una pequeña fracción (~10%) que se deposita por vía seca (Figura 8).

Su presencia en la atmósfera va a depender de la exhalación de  $^{222}\text{Rn}$ , del suelo, el cual varían estacionalmente dependiendo de la región considerada, siendo en general mayor estas exhalaciones en zonas continentales que sobre los océanos. Por ello, localmente y considerando períodos de tiempo de varios años, los flujos de  $^{210}\text{Pb}$  son aproximadamente constantes estando, normalmente, correlacionados con las precipitaciones (Turekian *et al.*, 1977). Por tanto, aunque el  $^{210}\text{Pb}$  es un constituyente menor de los aerosoles, sin embargo es un poderoso radiotrazador ampliamente utilizado por los investigadores para estudiar procesos ambientales, entre los que se puede destacar el transporte de las masas de aire de origen continental, así como investigar los

movimientos verticales en la atmosfera y determinar el tiempo de residencia de los aerosoles en la misma (Lambert *et al.*, 1990; Koch *et al.*, 1996).

La Figura 12 muestra, a modo de ejemplo, la distribución espacial del  $^{210}\text{Pb}$  en aire superficial, en más de 50 punto alrededor del mundo (Persson., 2016). En esta Figura 12 se observa que hay un máximo de actividad de aproximadamente  $600 \pm 200 \text{ mBq}\cdot\text{m}^{-3}$ , cerca de los  $45^\circ\text{N}$  de latitud. La distribución de este radioelemento, sin embargo, disminuye constantemente hacia latitudes más altas y más bajas. Con una actividad mínima estimada de  $400 \text{ mBq}\cdot\text{m}^{-3}$ , cerca de los  $90^\circ\text{N}$ ; en donde, el valor más bajo encontrado fue de  $44 \pm 6 \text{ }\mu\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ , y fue registrado a  $84,4^\circ\text{N}$   $2,3^\circ\text{W}$  (Persson and Holm, 2014).



*Fig. 12. Distribución global de la concentración  $^{210}\text{Pb}$  ( $\mu\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ ) en aire (Persson, 2016)*

### 3.2.3. Radionucleidos Cosmogénicos

Se producen continuamente por interacción de los Rayos Cósmicos (compuestos fundamentalmente de protones de muy alta energía, de origen galáctico o solar) con los núcleos de los elementos ligeros que se encuentran en las capas altas de la atmósfera; por tanto, su velocidad de producción depende principalmente del flujo de radiación cósmica (Masarik, 2010), pero también está relacionada con el campo magnético de la

## CAPÍTULO I

### INTRODUCCION GENERAL

---

Tierra (Turekian and Graustein, 2003). La producción y distribución de estos radionucleidos de origen cosmogénico puede variar de manera considerable con la altitud y la latitud; así, por un lado, depende de la densidad de flujo de los rayos cósmicos sobre la atmósfera terrestre, y de la actividad solar (Feely *et al.*, 1989; Sykora and Froehlich, 2010, Baeza *et al.*, 1996). Una vez formados estos radionucleidos, se asocian al material particulado presente en la atmósfera, de forma que el tiempo medio de residencia en la estratosfera de estos radionucleidos, es aproximadamente, de uno a dos años; mientras que, en la troposfera es del orden de varias semanas dada la mayor turbulencia de la misma (Sykora and Froehlich, 2010), pasando finalmente a formar parte de la corteza terrestre por deposición gravitacional y/o por las precipitaciones; las cuales a su vez dependerán de la climatología local, contaminación y topografía del lugar (Benesta, 2006, Feely *et al.*, 1989; Baeza *et al.*, 1996; Piñero, 2013).

Como es sabido, la radiación cósmica engloba a las diferentes partículas primarias que inciden sobre la capa más externa de la atmósfera, así como, al conjunto de partículas secundarias producidas por las interacciones nucleares entre la radiación cósmica primaria y los núcleos de elementos en la misma. La mayor parte de los rayos cósmicos primarios (son protones de alta energía, partículas alfa, núcleos pesados, entre otros) se originan fuera del Sistema Solar y se les denominan galácticos para distinguirlos de los procedentes del Sol, denominados rayos cósmicos solares (Paschoa and Steinhäusler, 2010). Las interacciones entre las partículas cósmicas primaria y los núcleos de elementos ligeros presentes en las capas altas de la atmósfera producen radionucleidos cosmogénico, a la vez que se generan nuevas partículas elementales, llamadas secundarias (protones, neutrones y piones etc.), en un proceso denominado en cascada; siendo precisamente estas últimas partículas las que pueden dar lugar a nuevas especies radiactivas, como  $^{14}\text{C}$ ,  $^3\text{H}$ ,  $^7\text{Be}$ , etc (Tabla 4).

Por tanto, la concentración de actividad de los radionucleidos cosmogénicos en la atmósfera superficial, es el resultado de cuatro procesos: Producción, Desintegración, Transporte y Deposición. En la Tabla 4 se indica algunas de las características de los principales radionucleidos cosmogénicos, períodos de semidesintegración, tasa de producción y distribución a nivel global. Estos parámetros fueron estudiados por Lal *et al.* (1958); Lal y Peters (1967); Masarik and Beer (1999); Nagai *et al.* (2000) entre otros, y recogidos en la Tabla 4, por Turekian and Graustein (2003) y Sykora and

CAPÍTULO I  
INTRODUCCION GENERAL

Froehlich (2010). Como podemos observar todos ellos se encuentran en concentraciones muy bajas en la atmósfera, pero suficiente como para hacer un seguimiento de los mismos; siendo todos ellos frecuentemente utilizados como radiotrazadores naturales en multitud de procesos medioambientales. Si bien, en los últimos años las concentraciones de algunos de ellos se han visto incrementadas, como consecuencia de las pruebas nucleares llevadas a cabo en la atmósfera.

**Tabla 4.** Velocidades de producción e inventario global de radionucleidos de origen cosmogénico (Turekian and Graustein, 2003; Sykora and Froehlich, 2010).

Radionucleido	Período de semidesintegración	Tasa de producción (átomos cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )		Inventario global
		Troposfera	Atmósfera total	
<sup>3</sup> He	Estable	6.7 10 <sup>-2</sup>	0.2	3.2 10 <sup>3</sup> t
<sup>10</sup> Be	1.5 10 <sup>6</sup> años	1.5 10 <sup>-2</sup>	4.5 10 <sup>-2</sup>	260 t
<sup>26</sup> Al	7.1 10 <sup>5</sup> años	3.8 10 <sup>-5</sup>	1.4 10 <sup>-4</sup>	1.1 t
<sup>83</sup> Kr	2.3 10 <sup>5</sup> años	5.2 10 <sup>-7</sup>	1.2 10 <sup>-5</sup>	8.5 kg
<sup>36</sup> Cl	3.0 10 <sup>5</sup> años	4 10 <sup>-4</sup>	1.1 10 <sup>-3</sup>	15 t
<sup>14</sup> C	5.730 años	1.1	2.5	75 t
<sup>39</sup> Ar	268 años	4.5 10 <sup>-3</sup>	1.3 10 <sup>-2</sup>	52 kg
<sup>32</sup> Si	140 años	5.4 10 <sup>-5</sup>	1.6 10 <sup>-4</sup>	0.3 kg
<sup>3</sup> He	12.36 años	8.4 10	0.25	3.5 kg
<sup>22</sup> Na	2.6 años	2.4 10 <sup>-5</sup>	8.6 10 <sup>-5</sup>	1.9 g
<sup>35</sup> S	87 días	4.9 10 <sup>-4</sup>	1.4 10 <sup>-3</sup>	4.5 g
<sup>7</sup> Be	53 días	2.7 10 <sup>-2</sup>	8.1 10 <sup>-2</sup>	3.2 g
<sup>37</sup> Ar	35 días	2.8 10 <sup>-4</sup>	8.3 10 <sup>-4</sup>	1.1 g
<sup>33</sup> P	25.3 días	2.2 10 <sup>-4</sup>	6.8 10 <sup>-4</sup>	0.6 g
<sup>32</sup> P	14.3 días	2.7 10 <sup>-4</sup>	8.1 10 <sup>-4</sup>	0.4 g

Así, la formación de <sup>14</sup>C y <sup>3</sup>H, en las capas altas de la atmosfera, tiene lugar por interacción de la radiación cósmica primaria con los núcleos de Nitrógeno y Oxígeno, que da lugar a la formación de isótopos de elementos ligeros, y a un elevado número de neutrones, que son moderados, posteriormente, en su desplazamiento por la atmósfera; y en la estratosfera baja, estos neutrones tienen la energía adecuada (neutrones térmicos) para que la reacción nuclear que tiene lugar sea efectiva, y se formen ambos isótopos del Carbono y del Hidrógeno, <sup>14</sup>C y <sup>3</sup>H; mediante las siguientes reacciones nucleares (Papastefanou and Ioannidou, 1995).

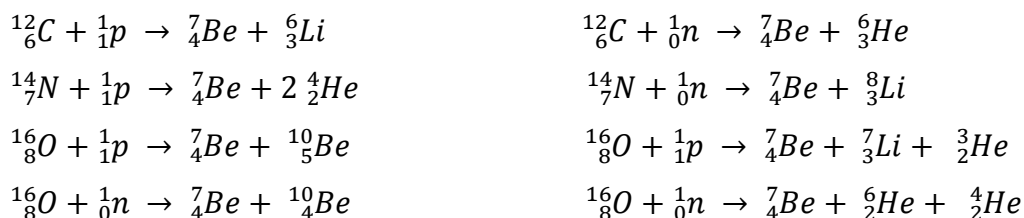


Tanto el  $^{14}\text{C}$  como el  $^3\text{H}$  son emisores beta de muy baja energía, 0.156 y 0.0181 MeV, respectivamente. La técnica radiométrica necesaria para su detección es la Espectrometría Beta por Centelleo en Fase Líquida. El  $^{14}\text{C}$  es el radionucleido de origen cósmico más importante desde el punto de vista biológico y ambiental; y ambos radionucleidos son ampliamente utilizados en arqueología y geología para datación.

### 3.2.4. $^7\text{Be}$ como Radiotrazador

De todos los isotopos conocidos del Berilio, solo vamos a comentar brevemente el comportamiento de dos de sus isótopos cosmogénicos, el  $^{10}\text{Be}$  y  $^7\text{Be}$ , ambos utilizados como radiotrazadores medioambientales.  $^{10}\text{Be}$  [ $t_{1/2} = (1.5 \pm 0.06) 10^6$  años] se desintegra por emisión de partículas betas negativas ( $E_{\beta\text{max}}=555.8$  KeV, con una probabilidad de emisión del 100%) transformándose en  $^{10}\text{B}$  (Holman *et al.*, 1987). Mientras que el  $^7\text{Be}$  ( $t_{1/2} =$  de 53.3 días) se desintegra por captura electrónica con emisión gamma ( $E_{\gamma}=477.6$  KeV con una probabilidad del 10.42%), transformándose en  $^7\text{Li}$ , lo que facilita su determinación por Espectrometría gamma.

Como cualquier radionucleido cosmogénico el  $^7\text{Be}$  se forma en las capas altas de la atmósfera, mediante una serie de reacciones nucleares originadas por el bombardeo de núcleos atmosféricos de elementos ligeros, como el Carbono, Oxígeno y Nitrógeno, con protones de los componentes primarios de los rayos cósmicos o neutrones secundarios de los rayos cósmicos (Papastefanou and Ioannidou, 1995). Los principales procesos nucleares de formación de ambos isótopos son los siguientes:



Una vez producido, el  $^7\text{Be}$ , en forma de átomos o como moléculas de  $\text{BeO}$  y/o  $\text{Be}(\text{OH})_2$ , se adhiere rápidamente a las partículas primarias de los aerosoles de diámetro medio menor de una micra. Lo que significa que, el  $^7\text{Be}$  se acumula en las partículas primarias, y participa en la formación y crecimiento de las mismas y forma aerosoles- $^7\text{Be}$ . Estos aerosoles tienen el mismo comportamiento, y los mismos mecanismos de transporte y

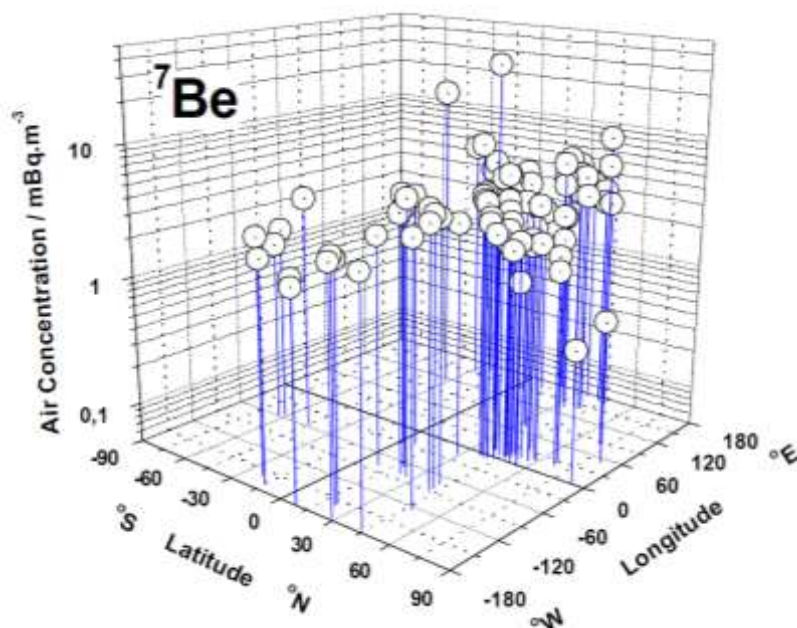
procesos de sedimentación que regulan a los aerosoles, lo cual le permite ser un trazador estratosférico muy útil (Brost *et al.*, 1991; Piñero-García *et al.*, 2012). Las razones de este atractivo trazador son debidas, por un lado, a su alta actividad específica, resultado de su corto período de semidesintegración y por otro, a la falta de dilución por Berilio estable en la atmósfera.

La máxima velocidad de producción tiene lugar entre los 15-20 Km sobre la superficie terrestre (Masarik and Beer, 1999), y disminuye exponencialmente en la troposfera, decreciendo con la altitud en la misma (Lal and Peters (1967) y e.g., Stohl *et al.*, 2000). De forma que, aproximadamente, el 70% de  $^7\text{Be}$  se produce en la estratosfera baja (Kathren., 1984) y alrededor del 30% en la troposfera alta (Lal and Peters 1967). La diferencia de concentración de  $^7\text{Be}$  que hay entre la estratosfera y la troposfera es debida, principalmente, al incremento del flujo de rayos cósmicos con la altitud; lo que significa un incremento en la producción de  $^7\text{Be}$  vía neutrones cósmicos. Por otro lado, considerando que la tasa de producción del  $^7\text{Be}$  es relativamente alta en la baja estratosfera, y teniendo en cuenta su transporte desde esta, por difusión, hasta la alta troposfera y de aquí a la atmósfera superficial, donde es colectado. Estos desplazamientos justifican el gradiente de concentración vertical que hay de la concentración de  $^7\text{Be}$  dentro de la atmósfera (Feely *et al.*, 1989), y que es responsable de la disminución de concentración del  $^7\text{Be}$  de alrededor de dos órdenes de magnitud entre la estratosfera baja y el aire superficial (Dutkiewicz and Husain, 1985; Dibb *et al.*, 2003). Estos hechos explican que, solo una pequeña contribución estratosférica sea suficiente para producir cambios significativos en las concentraciones observadas de  $^7\text{Be}$  a nivel del suelo.

Estos hechos explican que las actividades de  $^7\text{Be}$  reflejen una fuerte relación con las variaciones en el flujo de la radiación cósmica galáctica primaria que llega a la atmósfera terrestre, altamente dependiente de la actividad solar y de sus variaciones cíclicas de 11 años, existiendo una relación inversa entre la actividad solar y la radiación cósmica (Cannizzaro *et al.*, 2004; Papastefanou and Ioannidou, 2004; Azahra *et al.*, 2003; Piñero-García *et al.*, 2012.). Ya que, la modulación de la actividad magnética del sol determina el flujo de radiación cósmica que alcanza a las capas altas de la atmósfera (Masarik, 2010).

Por otro lado, las concentraciones de  $^7\text{Be}$  muestran un comportamiento estacional a lo largo del año. Esta dependencia estacional puede estar relacionada con el desplazamiento hacia la estratosfera de la tropopausa, facilitando la transferencia vertical de masas de aire estratosféricas, ricas en  $^7\text{Be}$  hacia la troposfera (intrusiones estratosféricas) (Kulan *et al.*, 2006). Este comportamiento estacional ha sido estudiado desde hace bastante tiempo y corroborado por numerosos investigadores en el hemisferio norte (Marenco 1967; Gedeonov *et al.*, 1969; Al-Azmi *et al.*, 2001; Baeza *et al.*, 1996; Gerasopoulos *et al.*, 200; Alegría *et al.*, 2010). Encontrando que, el intercambio de masas de aire entre la estratosfera-troposfera son altamente dependientes de la latitud y tienen un carácter estacional. Así, a latitudes medias (40-50° N) el intercambio estratosfera-troposfera es máximo en verano y a bajas latitudes (20-30°N) es máximo en invierno y principio de primavera (Viezee and Singh., 1980).

Por estas razones, los valores de  $^7\text{Be}$  encontrados varían dependiendo del lugar de la tierra en el que los aerosoles sean colectados, por, e.g., Papastefanou and Ioannidou (1995), Takayuki *et al.* (1996), El-Hussein *et al.* (2001) and Gerasopoulos *et al.* (2001), en sus investigaciones, concluyeron que los valores de  $^7\text{Be}$  en aire a nivel del suelo depende de la latitud, altitud y condiciones meteorológicas locales. A latitudes medias, los valores de  $^7\text{Be}$  son generalmente más altos que a latitudes altas (Todorovic *et al.*, 1999; Al-Azmi *et al.*, 2001; Aldahan *et al.*, 2001). En Bratislava (latitud cercana a los 48°N) las medidas desde 2001 a 2005 mostraron una media mensual de concentración de actividad de  $^7\text{Be}$  en aire de  $2.85 \text{ mBq}\cdot\text{m}^{-3}$  (Sykora *et al.*, 2005); durante el período de 1981 a 1995, la media mensual fue  $3.12 \text{ mBq}\cdot\text{m}^{-3}$ , casi en la misma localización (Durana *et al.*, 1996). Estos valores son significativamente más bajos que el valor de  $5.06 \text{ mBq}\cdot\text{m}^{-3}$  obtenido de las medidas diarias realizadas, durante el período de 1982 a 2002, en Palermo, Italia (39°N) y el valor de  $5.21 \text{ mBq}\cdot\text{m}^{-3}$  obtenido en Kuwait (29°N) durante el período de 1994–1998 por Al-Azmi *et al.* (2001). Los valores más altos encontrados en las últimas dos estaciones, que están situadas cerca del mar, pueden atribuirse a intercambios de masas de aire en estaciones costeras, si se comparan con los valores encontrados en las estaciones de interior, como Bratislava. Esta dependencia se puede observar en la Figura 13 que, ilustra el efecto de la latitud en los valores de  $^7\text{Be}$  detectados en diferentes estaciones (con más de 100 puntos de muestreo) a nivel del suelo. La media global troposférica de  $^7\text{Be}$  es  $12.5 \text{ mBq}\cdot\text{m}^{-3}$  (UNSCEAR, 2000).



*Fig. 13. Concentración anual de  $^7\text{Be}$  en varios puntos de la tierra en función de la latitud (Persson, 2016).*

En esta Figura 13 se puede observar que las concentraciones de actividad más altas se encuentran en latitudes medias y las concentraciones más bajas van hacia los polos y el ecuador. La tasa de producción de  $^7\text{Be}$  es máxima en el aire estratosférico y latitudes altas (Beer *et al.*, 2012). La mezcla de estas masas de aire estratosféricas con las masas de aire de la troposfera superior ocurre durante el desplazamiento de la tropopausa en regiones de latitudes medias, durante la primavera y verano. Posteriormente, la mayor turbulencia dentro de la troposfera debido a las corrientes de convección en la misma (gradiente de temperaturas) explica la mayor rapidez de desplazamiento de las masas de aire ricas en aerosoles- $^7\text{Be}$ , de la troposfera alta a la baja troposfera, y por tanto a que el tiempo de permanencia de los aerosoles- $^7\text{Be}$  en la troposfera sea menor que en la estratosfera. De ahí que, Stohl *et al.*, (2003) destaquen la importancia de las Intrusiones Estratosféricas (SI) rápidas y profundas, como causa de los incrementos observados de  $^7\text{Be}$  a nivel del suelo, siendo uno de los destinos preferidos de dichas intrusiones, la región mediterránea. Estos hechos, pueden explicar las concentraciones más altas de  $^7\text{Be}$  observadas en la troposfera superficial, a latitudes en torno a 35-40 °N.

Una serie de estudios indican que las variaciones de concentración de  $^7\text{Be}$ , en la troposfera baja, dependen de una serie de procesos atmosféricos (Feely *et al.*, 1989), como: i) Intercambio Estratosfera-Troposfera de las masas de aire. ii) Transferencia



## CAPÍTULO I

### INTRODUCCION GENERAL

---

vertical de aerosoles en la troposfera desde la tropopausa, a nivel de las nubes o por debajo. iii) Mezcla Norte-Sur, debido a la gran diferencia entre las tasas de producción a altas y a bajas latitudes. iv) Circulación Este-Oeste, que juega también un papel importante debido a las diferencias entre latitud geográfica y geomagnética. v) Frecuentes e intensas precipitaciones.

Todos estos procesos reflejan la complejidad del estudio, ya que la variación en los valores encontrados de  $^7\text{Be}$  atmosférico es una función dependiente de todos ellos, en donde, además cada uno de estos procesos tiene su propio ciclo estacional y no ocurren a la vez, ni en el tiempo ni en el espacio. La situación se complica, aún más, si tenemos en cuenta que una vez que las PM sedimentan, pueden ser resuspendidas, dependiendo de las características específicas del suelo, superficie, topografía y meteorología de la zona (Gavrilov et al., 1995). De ahí que, las concentraciones encontradas de  $^7\text{Be}$  a nivel de suelo proceden de varias fuentes; entre las que cabe citar, el producido en la estratosfera, en la troposfera alta y la resuspensión de las partículas materiales del suelo por acción del viento. Por ello, la presencia de  $^7\text{Be}$  en el aire superficial es una mezcla compleja entre producción y transporte a través de la atmósfera (Leppänen et al., 2010). Lo que le ha permitido ser propuesto como trazador atmosférico natural (Lal and Peters, 1962, Brost *et al.*, 1991, Vecchi *et al.*, 1997).

Al igual que el  $^{210}\text{Pb}$ , también el  $^7\text{Be}$ , una vez que se produce, se une rápidamente a partículas de tamaño menor de una micra (Papastefanou and Ioannidou, 1995; Winkler *et al.*, 1998; Gaffney *et al.*, 2004; Ioannidou *et al.*, 2005) y ambos,  $^7\text{Be}$  y  $^{210}\text{Pb}$ , comparten el mismo destino que los aerosoles que los transportan, de ahí que el seguimiento de ambos isótopos a lo largo de tiempo y su cociente de actividad de  $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$ , va a dar una buena información sobre el transporte vertical, separación y tiempo de residencia de los aerosoles en la atmósfera. De forma que, el valor de la relación de actividad  $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$ , va a ser un indicador excelente del origen o fuentes de las masas de aire continentales o locales frente a las masas de aire marítimas, debido a su diferente origen. Así, bajos valores de esta relación de actividad indica alto nivel de  $^{210}\text{Pb}$ , y por tanto refleja una alta influencia de masas de aire continental, mientras que bajos valores de  $^{210}\text{Pb}$  señalan todo lo contrario.

Por otro lado, el seguimiento simultáneo de ambos isótopos  $^{210}\text{Pb}$  y  $^7\text{Be}$  va a ser también muy útil para probar modelos atmosféricos, y para estudiar las deposiciones húmeda y

## CAPÍTULO I

### INTRODUCCION GENERAL

---

seca de los aerosoles atmosféricos (Liu *et al.*, 2001). Además, Sets de datos, durante largos períodos de tiempo tanto de  $^{210}\text{Pb}$  (Preiss *et al.*, 1996), como del  $^7\text{Be}$  asociados a los aerosoles (Feely *et al.*, 1989; Larsen and Sanderson, 1995) y que están disponibles en las redes a nivel mundial, y permiten alcanzar con bastante éxito la validación de modelos atmosféricos. La determinación de  $^7\text{Be}$  y de  $^{210}\text{Pb}$  también ha sido usado para validar modelos numéricos que describen otros procesos, como es el transporte de aire continental sobre los océanos (Balkanski *et al.*, 1993) etc. Diversos estudios indican que las masas de aire con niveles altos de ambos radionúclidos  $^{210}\text{Pb}$  y  $^7\text{Be}$  en los aerosoles colectados coinciden con la mayor incidencia de intrusiones africanas (Dueñas *et al.*, 2011; Gordo, 2013; Piñero *et al.*, 2012; Gordon *et al.*, 2015; Cabello *et al.*, 2016).

Particularmente interesantes y novedosos son los muestreos realizados en lugares de alta de montaña para estudiar las condiciones de Fondo Troposférico. En donde la relación de actividad  $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$  puede usarse para determinar el origen de especies químicas en la baja troposfera como, ozono y nitratos. En este sentido, Graustein and Turekian (1999) han correlacionado la concentración de ozono y los valores de  $^7\text{Be}$  y  $^{210}\text{Pb}$  medidos en Izania, Tenerife, y encontraron que la fuente primaria del ozono en la baja troposfera, en esta región del este del Atlántico, era precisamente la alta troposfera.

También las medidas simultáneas realizadas durante largos períodos de tiempo de las concentraciones de  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^7\text{Be}$  y  $\text{O}_3$  en Nueva York, EEUU (Lee, 2004), indican que los valores máximos de ozono durante el verano se correlacionan bastante bien con el máximo de actividad del  $^7\text{Be}$  durante esos meses y con el mínimo de  $^{210}\text{Pb}$ . En este sentido, muy interesante es también la investigación de Cañete-Hidalgo en Málaga, España, en el año 2000, que encuentra un comportamiento estacional similar entre los valores medios de concentraciones semanales de  $^7\text{Be}$  y de ozono, tanto en una zona de muestreo urbana como rural, con valores máximos en verano y primavera y mínimos en otoño e invierno.

Con respecto a las intrusiones estratosféricas (SI) es decir, el transporte de masas de aire estratosférico hacia la baja troposfera que, como se saben, favorecen la presencia de  $^7\text{Be}$  en la misma; hay que decir que, estas masas estratosféricas pueden alcanzar la troposfera baja tras una secuencia de procesos normalmente asociados a condiciones anticiclónicas. En donde, la identificación original de las masas de aire estratosféricas, a bajas altitudes es muy difícil, debido a que los procesos de mezcla actúan a escalas

## CAPÍTULO I

### INTRODUCCION GENERAL

---

pequeñas e intermedias (alrededor de 100 km), por lo que las masas estratosféricas van perdiendo gradualmente sus características al ir mezclándose con el aire circundante. Por esta razón, los lugares de muestreo de alta montaña son muy adecuados e interesantes para estudiar intrusiones estratosféricas y también evaluar los niveles radiológicos de fondo troposférico.

En este sentido y de acuerdo con los estudios exhaustivos, llevados a cabo en lugares de alta montaña en Europa, sobre el intercambio de masas de aire entre la estratosfera y la troposfera, STE, (stratosphere-to-troposphere exchange), como los de: Elbern *et al.*, 1997, en Zugspitze (2962 m a.s.l., Alemania); y los de Stohl *et al.*, 2000, en Jungfraujoch (3580 m de altitud, Suiza), y en Sonnblick (3106 m de altitud, Austria ); ellos llegaron a la conclusión que estas intrusiones estratosféricas están caracterizadas por un máximo entre octubre y febrero y un mínimo en julio.

Estos resultados sugieren la necesidad de conocer otros parámetros además de la actividad de  $^7\text{Be}$  en los filtros muestreados, para poder identificar estos eventos SI, como indican los estudios realizados por Bonasoni *et al.*, 2000 y Fischer *et al.*, 2003; Brattich *et al.*, 2017; los cuales sugieren la necesidad de considerar además del  $^7\text{Be}$ , la humedad relativa y el ozono en su conjunto, como índice para identificar los eventos de SI, estudiar su estacionalidad y la climatología que le caracteriza. Cristofanelli y Bonasoni (2009) introducen el termino “índice estratosférico” basado en la determinación de los tres parametros; actividad de Be-7, la concentración de ozono y la humedad relativa. Este índice pretende detectar la entrada directa de masas de aire con carácter estratosférico a niveles medios o bajos de la troposfera, sin que hayan perdido sus características. Estos eventos también se caracterizan por valores anómalos de vorticidad potencial alta (PV) (Holton *et al.*, 1995).

En resumen, el uso de  $^7\text{Be}$  y de  $^{210}\text{Pb}$  como radiotrazadores para estudiar las masas de aire a nivel troposféricos reside en sus propiedades, las cuales son bien conocidas, y entre las que se puede citar:

- tienen distintas y bien conocidas fuentes y sumideros;
- pueden medirse con precisión sin riesgo de contaminación durante la manipulación de la muestra;

- tienen una química en la atmósfera que es más fácil de seguir que las de otras especies químicas estables, que son también transportadas por los aerosoles, y por todas estas razones son capaces de dar una información excelente en todos los procesos atmosféricos en los que intervienen los aerosoles asociados al  $^7\text{Be}$  y al  $^{210}\text{Pb}$ .

### **Objetivos de la Tesis Doctoral**

La presente Tesis Doctoral tiene como objetivo central, el estudio en profundidad del comportamiento de los radionucleidos naturales  $^7\text{Be}$  y  $^{210}\text{Pb}$  asociados a los aerosoles atmosféricos, para proporcionar a la comunidad científica herramientas útiles a la hora de utilizar estos radiotrazadores para comprender mejor los distintos procesos atmosféricos que ocurren a distintos niveles de la atmósfera en la Provincia de Granada

Para lograr dicho objetivo será necesario alcanzar los siguientes objetivos específicos:

- 1. Caracterización de la capa muerta (CM) del detector de Germanio mediante el método de Monte Carlo (MCNP).**
- 2. Estudio de la influencia de las masas de aire (origen y trayectoria seguida) en el comportamiento de los radio-trazadores  $^7\text{Be}$  y  $^{210}\text{Pb}$  asociados a los aerosoles atmosféricos a nivel troposférico.**
- 3. Determinación del comportamiento espacio-temporal del  $^7\text{Be}$  en España y la evaluación de un modelo predictivo.**
- 4. Determinación de la influencia del Atlas Marroquí sobre las intrusiones de polvo mineral atmosférico que llega a Sierra Nevada, procedente de Africa, utilizando los radiotrazadores naturales  $^7\text{Be}$  y  $^{210}\text{Pb}$ .**

## Bibliografía

- Abe, T., Kosako, T., Komura, K., 2010, Relationship between variations of  $^7\text{Be}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{212}\text{Pb}$  concentrations and sub-regional atmospheric transport: Simultaneous observation at distant locations. *Journal of Environmental Radioactivity* 101, 113–121. 2010.
- Al-Azmi, D., Sayed, A.M., Yatim, H.A., 2001. Variations in  $^7\text{Be}$  concentrations in the atmosphere of Kuwait during the period of 1994 to 1998. *Applied Radiation and Isotopes* 55, 413–417.
- Aldahan, A., Possnert G., Vintersved, I., 2001. Atmospheric interactions at northern high latitudes from weekly Be isotopes in surface air. *Applied Radiation and Isotopes* 54, 345–353.
- Alegría, N., Herranz, M., Idoeta, R., Legarda, F., 2010. Study of  $^7\text{Be}$  activity concentration in the air of northern Spain. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 286, 347-351.
- Azahra, M., Camacho-García, A., González-Gómez, C., López- Peñalver, J.J., El Bardounid, T., 2003. Seasonal  $^7\text{Be}$  concentrations in near-surface air of Granada (Spain) in the period 1993-2001. *Applied Radiation and Isotopes* 59, 2-3, 159-164.
- Baeza, A., Delrío, L. M., Jiménez, A., Miró, C., Paniagua, J. M., Rufo, M., 1996. Analysis of the temporal evolution of atmospheric  $^7\text{Be}$  as a vector of the behaviour of other radionuclides in the atmosphere. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 207(2), 331–344.
- Baird, C., Cann, M., 2008. *Environmental Chemistry*. Ed. Freeman & Co (Sd), 650 pp, 4th Edition.
- Balkanski, Y. J., Jacob, D. J., Gardner, G. M., Graustein, W. C., Turekian, K. K., 1993. Transport and residence times of tropospheric aerosols inferred from a global three-dimensional simulation of  $^{210}\text{Pb}$ . *Journal of Geophysical Research* 98, 20573-20586.
- Beer J., McCracken K., von Steiger R., 2012. *Cosmogenic radionuclides*. Springer, Heidelberg, p.426.
- Benestad, R. E., 2006. *Solar Activity and Earth's Climate*. Springer, Chichester.
- Bonasoni, P., Evangelisti, F., Bonafe, U., Ravegnani, F., Calzolari, F., Stohl, A., Tositti, L., Tubertini, O., Colombo, T., 2000. Stratospheric ozone intrusion episodes recorded at Mt. Cimone during the VOTALP project: case studies, *Atmospheric Environment*, 34 (9), 1355-1365.
- Bondietti, E.A., Brantley, C., Rangarajan, C., 1988. Size distributions and growth of natural and chernobyl-derived submicron aerosols in Tennessee. *J. Environ. Radioact.*, 6 (2), 99-120.
- Brost R.A., Feichter J., Heimann M., 1991. Three-dimensional simulation of  $^7\text{Be}$  in a global climate model. *Journal of Geophysical Research* 96, 22423-22445.
- Brattich, E., Orza, J.A.G., Cristofanelli, P., Bonasoni, P., Tositti, L., 2017, Influence of stratospheric air masses on radiotracers and ozone over the central Mediterranean. *J. Geophys. Res. Atmos.* **122**, 7164–7182.

## CAPÍTULO I

### INTRODUCCION GENERAL

---

Cabello M., Orza J.A.G., Barrero M.A., Gordo E., Berasaluce A., Cantón L., Dueas C., Fernández M.C., Pérez M., 2012. Spatial and temporal variation of the impact of an extreme Saharan dust event. *J Geophys Res-Atmos.*, 117, D11204.

Cabello, M., Orza, J.A.G., Dueñas, C. Liger, E., Gordo, E., Cañete, S., 2016. Back-trajectory analysis of African dust outbreaks in a coastal city in southern Spain: selection of starting heights and assessment of African and concurrent Mediterranean contributions. *Atmos. Environ.* 140, 10-21.

Cass G.R., Boone P.M., Macias E.S, 1982. Emissions and air quality relationships for atmospheric carbon particles in Los Angeles. In: Wolff G.T. and Klimisch R.L. (Ed.), *Particulate Carbon*, Springer US, pp. 207-243, doi:10.1007/978-1-4684-4154-3\_13.

Cannizzaro, F., Greco, G., Raneli, M., Spitale M.C., Tomarchio E., 2004. Concentration measurements of <sup>7</sup>Be at ground level air at Palermo, Italy—comparison with solar activity over a period of 21 years. *Journal of Environmental Radioactivity*, 72, 259–271.

Cañete Hidalgo, Sergio. *Concentraciones Ambientales de Ozono: Modelos de predicción, correlación con variables Meteorológicas y <sup>7</sup>Be*. Universidad de Málaga, Málaga 2000.

Choppin, G., Liljenzin, J. O., Ryberg, J., 1996. *Radiochemistry and Nuclear Chemistry*. Linacre House, 2nd edition.

Daish, S. R., Daoe, A. A., Dale, C. J., May, R. and Rowe, J. E. The temporal variations of <sup>7</sup>Be, <sup>210</sup>Pb and <sup>210</sup>Po in air in England. *Journal of Environmental Radioactivity* 84, 457-467. 2005.

Colin Baird. 1995. *Environmental Chemistry*. Ed.W.H. Freeman and Company. New York.

Cristofanelli, P. and Bonasoni, P., 2009. Show more Background ozone in the southern Europe and Mediterranean area: Influence of the transport processes. *Environmental Pollution*, 157 (5), 1399-1406.

D'Alessio, A., D'Anna, A., Ciajolo A., Faravelli, T., Ranzi E., 2005. *Particolato fine e ultrafine*.

Demaster, D.J., Brewster, D.C., Mckee, B.A., Nittrouer, C.A., 1991. Rates of particle scavenging, sediment reworking and longitudinal ripple formation at the Hebble site based on measurements of the Th-234 and Pb-210. *Marine Geology* 99,423–444.

Directiva 2008/50/CE del parlamento europeo y del consejo de la unión europea. 21 de mayo de 2008, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa.

Dockery, D. W., Pope, A., 1996. Epidemiology of acute health effects: Summary of time-series studies. In: *Particles in our air: concentration and health effects*. Wilson R., Spengler JD (Eds), Cambridge, MA, USA, Harvard University Press, pp. 123-147.

Dockery, D.W., Stone, P.H., 2007. Cardiovascular risks from particulate air pollution. *The New England Journal of Medicine* 356, 511-513.

Domínguez, López, D., 2009. *Caracterización y comportamiento del ozono y los óxidos de*

## CAPÍTULO I

### INTRODUCCION GENERAL

---

nitrógeno en Andalucía occidental. Universidad de Huelva, Huelva. España.

Dörr, H., 1995. Application of Pb-210 in soils. *Journal of Paleolimnology* 13 (1995) 157–168.

Dueñas, C., Fernández, M.C., Cañete, S., Pérez, M., 2009. <sup>7</sup>Be to <sup>210</sup>Pb concentration ratio in ground level air in Málaga(36.7°N, 4.5°W). *Atmospheric Research* 92, 49-57.

Dueñas, C., Orza, J.A.G., Cabello, M., Fernández, M. C., Cañete S., Pérez M., Gordo E., 2011. Air mass origin and its influence on radionuclide activities (<sup>7</sup>Be and <sup>210</sup>Pb) in aerosol particles at a coastal site in the western Mediterranean. *Atmospheric Research* 101, 205-214.

Durana, L., Chudy, M., Masarik, J., 1996. Investigation of <sup>7</sup>Be in the Bratislava atmosphere. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, 207(2), 345–356.

Dutkiewicz, V.A., Husain, L., 1985. Stratospheric and tropospheric components of <sup>7</sup>Be in surface air. *Journal of Geophysical Research Atmospheres* 90(D3), 5783-5788.

Elbern, H., Kowol, J., Sládkovic R., Ebel, A., 1997. Deep stratospheric intrusions: a statistical assessment with model guided analyses. *Atmospheric Environment*, 31(19), 3207-3226.

EPA (Environmental Protection Agency). 2004. Air Quality Criteria for Particulate Matter. Volume I and II. October 2004. Last Revised: 03/09/2017

EPA (Environmental Protection Agency), 2012. Acid Rain. <http://www.epa.gov/acidrain/>

El-Hussein, A., Mohamemed, A., Abd El-Hady, M., Ahmed, A.A., Ali, A.E., Barakat, A., 2001. Diurnal and seasonal variation of short-lived radon progeny concentration and atmospheric temporal variations of Pb-210 and Be-7 in Egypt. *Atmospheric Environment* 35, 4305-4313.

Feely, H. W., Larsen, R. J., Sanderson, C. G., 1989, Factors that cause seasonal variations in Beryllium7 concentrations in surface air, *J. Environ. Radioact.* 9, 223–249.

Finlayson-Pitts, B.J., Pitts, J.N., 1999. Chemistry of the upper and lower atmosphere. Theory, experiments and applications. Academic Press, 969 pp.

Fischer, H., Kormann, R., Klüpfel, T., Gurk, Ch., Königstedt, R., Parchatka, U., Mühle, J., Rhee T.S., Brenninkmeijer, C.A.M., Bonasoni, P., Stohl A., 2003. Ozone production and trace gas correlations during the June 2000 MINATROC intensive measurement campaign at Mt Cimone. *Atmospheric Chemistry and Physics* 3, 725-738.

Gaffney, J.S, Marley, N., Cunningham, M.M., 2004. Natural radionuclides in fine aerosols in the Pittsburgh area. *Atmospheric Environment* 38, 3191-3200.

Gavrilov, V.P., Klepikova, N.V., Troyanova, N.I., Rodean, H.C.,1995. Stationary model for resuspension of radionuclides and assessments of <sup>137</sup>Cs concentration in the near-surface layer for the contaminated areas in the Bryansk Region of Russia and Belarus. *Atmospheric Environment* 29 (19) 2633-2650.

Gedeonov, L.I., Gritchenko, Z.G., Flegontov, V.M., 1969. Seasonal <sup>7</sup>Be variations in ground-level air. *Nuclear Meteorology. Proceedings of the All-Union Conference on Nuclear*

## CAPÍTULO I

### INTRODUCCION GENERAL

---

Meteorology at Obninsk, pp. 208-211.

Gordo, E., 2013. Estudio de material particulado atmosférico en Málaga: Aerosoles radiactivos, PM10 y Metales. Universidad de Málaga 2013.

Gordo E, Liger E, Dueñas C, Fernández M C, Cañete S, Pérez M., 2015. Study of  $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  as radiotracers of African intrusions in Malaga (Spain). *J. Environ. Radioact.*, 148: 141–153.

Gerasopoulos, E., Zanis, P., Stohl, A., Zerefos, C.S., Papastefanou, C., Ringer, W., Tobler, L., Hübener, S., Gäggeler, H.W., Kanter, H.J., Tositti, L., Sandrini, S., 2001. A climatology of  $^7\text{Be}$  at four high-altitude stations at the Alps and the Northern Apennines. *Atmospheric Environment* 35, 6347-6360

Graustein, W, Turekian, K., 1999.  $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  Trace Aerosol Transport from Continents to the Mid-Atlantic Ocean, *EOS, Transactions. American Geophysical Union* 70, 1038.

Hernández, F., Alonso-Pérez S., Hernández-Armas, J., Cuevas E., Karlsson, L. and Romero-Campos, P.M., 2005. Influence of major African dust intrusions on the  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{40}\text{K}$  activities in the lower atmosphere at the Island of Tenerife. *Atmospheric Environment* 39, 4111-4118.

Heyder, J., Gebhart, J., Stahlhofen, W., 1974. Diameters of airborne particles. *Water, air and soil pollution* 3(4), 567-572.

Holman, H. J., Beer, J., Bonani, G., Von Gunten, H. R., Raman, S., Suter, M., Walker, R. L., Wöflli, W., Zimmermann, D., 1987.  $^{10}\text{Be}$ : Half-life and AMS standards. *Nuclear Instrument and Methods Physics Research B*, 29. 32-36.

Holton, J.R., Haynes, P.H., McIntyre, M.E., Douglass, A.R., Rood, R.B., Pfister, L., 1995. Stratospheretroposphere exchange. *Review of Geophysics*, 33, 403–439.

Hueglin, C., Gehrig, R., Baltensperger, U., Gysel, M., Monn, C., Vonmont H., 2005. Chemical characterization of PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub> and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland. *Atmospheric environment* 39(22), 637-651.

IARC (International Agency for Research on Cancer), 2013. Air Pollution and Cancer. IARC Scientific Publication n.61. Edited by Kurt Straif, Aaron Cohen, and Jonathan Samet. ISBN 978-92-832-2161-6ISSN 0300-5085.

Ioannidou, A., Manolopoulou, M., Papastefanou, C., 2005. Temporal changes of  $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  concentrations in surface air at temperate latitudes ( $40^\circ$ ). *Applied Radiation and Isotopes* 63(2), 277-284.

IPCC, 2007. Climate Change 2007: the Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press.

IPCC, 2013. Working Group I Contribution to the IPCC Fifth Assessment Report. Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Approved summary for policy makers. Twelfth Session of Working Group I.



## CAPÍTULO I

### INTRODUCCION GENERAL

---

Jaenicke, R., 1980. Atmospheric aerosols and global climate. *Journal of Aerosol Science*, 11, 577-588.

John W., 2001. Size Distribution Characteristics of Aerosol. In: Baron P.A., Willeke K., aerosol Measurement, New York.

Junge, C.E., 1993. Air chemistry and radioactivity. Academic Press, New York and London. 382 pp.

Kathren, R., 1984. Radioactivity in the environment: sources, distribution and surveillance. Harwood academic publise GmbH, Amsterdam.

Koch, D.M., Jacob, J., Graustein, W.C., 1996. Vertical transport of tropospheric aerosols as indicated  $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  in a chemical tracer model. *Journal of Geophysical Research* 101: 18651-18666.

Koide, M., Soutar, A., Goldberg E.D., 1972. Marine Geochronology with Pb-210. *Earth Planetary Science Letters* 14, 442.

Kulan, A., Aldahan, A., Possnert, G., Vintersved, I., 2006. Distribution of  $^7\text{Be}$  in surface air of Europe, *Atmos. Environ.*, 40, 3855–3868.

Lal, D., Peters, B., 1967. Cosmic ray produced radioactivity on Earth, *Encyclopedia of Physics*, Vol. 46, No. 2, Springer, New York, pp. 551–612.

Lal, D., Malhotra, P.K., Peters, B., 1958. On the production of radioisotopes in the atmosphere by cosmic radiation and their application to meteorology. *Journal of Atmospheric and Terrestrial Research* 12, 306-328.

Lambert, R.J., Ardouin, B., Sanak, J., 1990. Atmospheric transport of trace elements toward Antarctica. *Tellus Ser. B* 42, 76-82.

Larsen R.J., and Sanderson C.G., 1995. EML surface air sampling program, 1990–1993 data. Environmental Measurement Laboratory Report EML-572. US Department of Energy, New York, USA.

Lee, H. N., 2004. Issues and challenges of using natural radionuclides as tracer for atmospheric studies. In: 1st International Expert Meeting on Sources and Measurements of Natural Radionuclides Applied to Climate and Air Quality Studies. World Meteorological Organization Technical Document No. 1201, 30–34.

Leppänen, A. P., Pacini, A.A., Usoskin, I.G., Aldahan A., Echer E., Evangelista, H., Klemola, S., Kovaltsov G.A., Mursula, K., Possnert G., 2010. Cosmogenic  $^7\text{Be}$  in air: a complex mixture of production and transport. *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics*, 72, 1036–1043.

Liu H, Jacob D J, Bey I, Yantosca R M., 2001. Constraints from  $^{210}\text{Pb}$  and  $^7\text{Be}$  on wet deposition and transport in a global three-dimensional chemical tracer model driven by assimilated meteorological fields. *J. Geophys Res.*, 106: 12109–12128.

## CAPÍTULO I

### INTRODUCCION GENERAL

---

MAGRAMA, 2014. Evaluación de la calidad del aire en España 2013. (in Spanish). (Weblink: <http://bit.ly/2a8lLtN>). (61 pp.).

Manahan, E.S., 2000. *Chimica dell'ambiente*. Ed. Piccin.

Marenco, A., Fontan, J., Blanc, D., Lacombe, J.P., Huguet, R., 1967. Variations à Toulouse des concentrations de  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$  et  $^7\text{Be}$  dans l'air et les précipitations. *Geofisica et Meteorologia* 16, 31- 35.

Masarik, J, Beer, J.,1999. Simulation of particle fluxes and cosmogenic nuclide production in the Earth's atmosphere. *Journal of Geophysical Research* 104, 12099–12111.

Masarik, J., 2010. Origin and Distribution of Radionuclides in the Continental Environment. In: *Radioactivity in the environment*, Volume 16, chapter 1, 1-25. Elsevier B.V.

Nagai, H., Tada, W., Kobayashi T., 2000. Production rates of  $^7\text{Be}$  and  $^{10}\text{Be}$  in the atmosphere. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 172(1–4), 796–801.

Nozaki, Y., Tsubota, H., Kasemsupaya, V., Yashima, M., Ikuta, N., 1991. Residence times of surface-water and particle reactive  $\text{Pb-210}$  and  $\text{Po-210}$  in the east china and yellow seas. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55,1265–1272.

Oberdörster, G., Finkelstein, J.N., Johnston, C., Gelein, R., Cox C., Baggs, R., Elder, A.C.P., 2000. Acute Pulmonary Effects of Ultrafine Particles in Rats and Mice. HEI (Health Effects Institute) Research Report 96.

Papastefanou, C., Ioannidou, A., 1995. Aerodynamic size association of  $^7\text{Be}$  in ambient aerosols. *Journal of Environmental Radioactivity* 26, 273-282.

Papastefanou, C., Ioannidou, A., 2004. Beryllium-7 and solar activity. *Applied Radiation and Isotopes*, 61, 1493–1495.

Paschoa, A. S., Steinhäusler, F., 2010. Chapter 4. Cosmic Radiation, Including its Effects on Airline Crew, Frequent Flyers, and Space Travel. In: *Radioactivity in the Environment* 17. Elsevier.

Pérez, L., Medina-Ramón, M., Künzli, N., Alastuey, A., Pey J., Pérez, N., García, R., Tobías, A., Querol, X., Sunyer, J., 2009. Size fractionate particulate matter, vehicle traffic, and case-specific daily mortality in Barcelona (Spain). *Environmental Science and Technology* 43, 4707-4714.

Persson, B. R. Holm, E., 2014.  $\text{Be-7}$ ,  $\text{Pb-210}$  and  $\text{Po-210}$  in the surface air from the Arctic to Antarctica. *Journal of Environmental Radioactivity*, 138, 364-374.

Persson, B. R. 2016. “Global Distribution of  $^7\text{Be}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  And,  $^{210}\text{Po}$  in the Surface Air (with Appendix A-E).” *Acta Scientiarum Lundensia*.

Piñero-García, F., 2013, estudio radiológico ambiental en el sur-este de la la Península Iberica, PhD. Thesis, Univ. of Granada.

## CAPÍTULO I

### INTRODUCCION GENERAL

---

Piñero-García, F., Ferro-García, M. A., Drożdżak, J., Ruiz-Samblás, C., 2012. Exploratory data analysis in the study of <sup>7</sup>Be present in atmospheric aerosols. *Environ Sci Pollut Res* 19, 3317-3326.

Pope A.C. III, Thun M.G., Namboodiri M.M., Dockery D.W., Evans J.S., Speizer F.E., Health J.C.W., 1995. Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of US adults. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine* 151, 669-674.

Porstendörfer, J., 2011. Properties and behaviour of radon and thoron and their decay products in the air. *Journal of Aerosol Science* 25, 219-263.

Pöschl U., 2005. Atmospheric aerosols: composition, transformation, climate and health effects. *Angewandte Chemie International Edition* 44, 7520-7540.

Pösfai M., Molnár A., 2000. Aerosol particles in the troposphere: a mineralogical introduction. In: *Environmental Mineralogy*. Edited by David J. Vaughan and Roy A. Wogelius, pp. 434.

Price C., Penner J., Prather M., 1997a. NO<sub>x</sub> from lightning: 1. Global distribution based on lightning physics. *Journal of Geophysical Research* 102(D5), 5929-5941.

Price C., Penner J., Prather M., 1997b. NO<sub>x</sub> from lightning: 2. Constraints from the global atmospheric electric circuit. *Journal of Geophysical Research* 102(D5), 5943-5951.

Preiss, N., Marie-Antoinette, M., Michel, P., 1996. A Compilation of Data on Lead 210 Concentration in Surface Air and Fluxes at the Air-Surface and Water-Sediment Interfaces. *J. Geophys. Res-Atmos.* 101(D22), 28, 847- 862.

Prospero, J., Charlson, R.J., Mohnen, V., Jaenicke, R., Delany A.C., Moyers, J., Zoller, W., Ruhn K., 1983. The atmospheric aerosol system: an overview. *Reviews of Geophysics* 21(7), 1607-1629, doi:10.1029/RG021i007p01607.

Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire. BOE núm. 25, de 29 de enero de 2011. 2011.

Roelle, P.A., Baek, B.H., Aneja, S., Aneja, V.P., 2001. Nitric oxide emissions from biosolid amended soils. *Hydrological Science and Technology Journal* 17, 306-316

Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 2006. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 2nd Edition. Wiley, New York, 1232 pp. ISBN: 978-0-471-72018-8

Shotyk, W., Weiss, D., Heisterkamp, M., Cheburkin, A.K., Appleby P.G., Adams, F.C., 2002. New peat bog record of atmospheric lead pollution in Switzerland: Pb concentrations, enrichment factors, isotopic composition, and organo lead species. *Environmental Science and Technology* 33, 3893–3900.

Stohl, A., Spoichtinger-Rakowsky, N., Bonasoni P., Feldmann, H., Memmesheimer, M., Scheel, H.E., Trickl T., Hübener, S., Ringer, W., Mandl, M., 2000. The influence of stratospheric intrusions on alpine ozone concentrations. *Atmospheric Environment* 34, 1323-1354.

Stohl, A., Wernli H., James, P., Borqui M., Forster C., Liniger M.A., Seibert P., Sprenger M.,

## CAPÍTULO I

### INTRODUCCION GENERAL

---

2003. A new perspective of stratosphere-troposphere exchange. American Meteorological Society, 1565-1573 doi:10.1175/BAMS-84-11-1565.

Sykora, I., Meresova, J., Holy, K., 2005., Radioactivity of Bratislava atmosphere in 2004. Progress Report, KJFB FMFI UK-144/05, May 2005, Bratislava.

Sykora, I., Froehlich, K., 2010. Radionuclides as tracers of atmospheric processes. In: Radioactivity in the environment, Volume 16, chapter 3, 51-88. Elsevier B.V.

Takayuki, T., Kenji, Y., Koh, H., Shizuo, T., 1996. Seasonal variations of residence time and upper atmospheric contribution of aerosols studied with Pb-210, Bi-210, Po-210 and Be-7. Tellus 48(B), 690–702.

Titos, G., Foyo-Moreno, I., Luyamani, H., Querol, X., Alastuey, A., Alados-Arboledas, L., 2012, Optical properties and chemical composition of aerosol particles at an urban location: An estimation of the aerosol mass scattering and absorption efficiencies. Journal of Geophysical Research 117(D04206) .

Todorovic, D., Popovic, D., Radenkovic, M., Djuric, G., 1999. Concentration measurements of <sup>7</sup>Be and <sup>137</sup>Cs in ground level air in Belgrade city area. Environment International 25(1), 59–66.

Turekian, K.K., Graustein, W.C., 2003. Natural Radionuclides in the Atmosphere. Treatise on Geochemistry, Volume 4. In:Ralph Keeling F. (Ed.). Executive Editors: Heinrich D. Holland and Karl K. Turekian. pp. 347. ISBN 0-08-043751-6. Elsevier, p.261-279.

Turekian, K.K., Nozaki, Y., Benninger, L.K., 1977. Geochemistry of atmospheric radon and radon products. Annual Review of Earth and Planetary Sciences 5, 227–255.

UNSCEAR. Report of the United Nations Scientific Committee on the effects of atomic radiation. New York. United Nations.2000.

UNSCEAR.Sources and Effect of Ionizing Radiation. Report to the General Assembly with Scientific Annexes. New Yoork:s.n.,2008.

Vandini, M., Fiori, C., Lorusso, S., 2000. Il deterioramento dei materieli lapidei di interesse storico-artistico: effetti dell'inquinamento atmosferico. Arie di città. LA qualità dell'aria in ambiente urbano. I quaderni di Arpa. pp 503-507.

Vanloon, G.W., Duffy, S.J., 2000. Environmental chemistry. A global perspective. Oxford University Press, 492 pp.

Vecchi, R., Valli, G., 1997. <sup>7</sup>Be in surface air: a natural atmospheric tracer. Journal of Aerosol Science, 28 (5), 895–900.

Viezee, W., Singh. H.B., 1980. The distribution of beryllium-7 in the troposphere: Implications on stratospheric/tropospheric air exchange. Geophys. Res. Lett., 7, 805-808.

Wei, C.L., Murray, J.W.,1994. The behavior of scavenged isotopes in marine anoxic environments, Pb-210 and Po-210 in the water column of the black-sea. Geochimica et

## CAPÍTULO I

### INTRODUCCION GENERAL

---

Cosmochimica Acta 58, 1795–1811.

WHO (World Health Organization), 2002. Guidelines for concentration and exposure-response measurement of fine and ultrafine particulate matter for use in epidemiologic studies. WHO Dietrich Schwela, Lidia Morawska, QUT, Dimitrios Kotzias, EC JRC. Published on behalf of the European Commission.

Winkler, R., Dietl, F., Frank, G., Thiersch J., 1998. Temporal variation of  $^{7}\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  size distributions in ambient aerosols. Atmos Environ 32, 983-991.

## CAPÍTULO II

---

### Materiales Y Métodos

---



## 1. Introducción

En el presente capítulo se analizan los equipos y herramientas utilizadas durante el desarrollo de la Tesis Doctoral para la obtención de los resultados científicos que se discutirán a posteriori. En él, se describen las características principales de los sistemas de captación de aerosoles junto con el sistema de medida de Espectrometría Gamma utilizado para la determinación de los radiotrazadores objeto de estudio:  $^7\text{Be}$  (cosmogénico) y  $^{210}\text{Pb}$  (continental). También, se detallan los “modelos de recepción”: PSCF (Potential Source Contribution Function) y CWT (Concentration Weighted Trajectory). Dichos modelos han permitido identificar las regiones, en origen, que posiblemente tengan un mayor impacto en las concentraciones detectadas de  $^7\text{Be}$  y  $^{210}\text{Pb}$  en el punto de muestreo a partir del estudio de las masas de aire asociadas por retro-trayectorias.

Además, al presentar la tesis por compendio de artículos, en la sección de Materiales y Métodos correspondiente a cada Capítulo de resultados se detallará con mayor precisión las técnicas utilizadas y las herramientas estadísticas empleadas durante la realización de los mismos.

## 2. Estaciones de Muestreo

### 2.1. Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada

La estación de muestreo de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada (37.17, -3.61, 665 a.s.l) está ubicada en Granada capital, concretamente en la terraza del edificio de Químicas de dicha Facultad y es gestionada por el Laboratorio de Radioquímica y Radiología Ambiental del departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Granada.

Dicha estación de muestreo, está operativa desde Julio de 1992, y forma parte de la Red nacional de Estaciones de Muestreo (REM) de Vigilancia Radiológica Ambiental, coordinada por el Consejo de Seguridad Nuclear (CSN). En la Figura 1 se muestra la estación de muestreo.





*Fig. 1. Ubicación del equipo de captación de aerosoles AVS-60A*

El objetivo central de dicha estación es el control de la calidad radiológica del aire en el Sur-Este peninsular, utilizando como referencia la ciudad de Granada. Para ello, la estación está dotada de un sistema de captación de aerosoles de la marca RADECO modelo AVS-60A (Figura 1). En la Tabla 1 se resumen las principales características técnicas del equipo junto con su período de operación.

*Tabla 1. Principales características técnicas de la bomba de aspiración empleadas (www.radecoinc.com).*

<b>AVS-60A</b>	
Período de Operación	Nov 2006-Actualidad
Flujo	25-225 L/min
Caudal promedio	≈ 800 m <sup>3</sup> /semana
Precisión Rotámetro	5%
Contador tiempo	Digital 0-9999.9 horas
Totalizador	0-99999.999 m <sup>3</sup>

El muestreo se ha llevado a cabo semanalmente de manera ininterrumpida y ha sido diseñado cumpliendo los criterios descritos por el CSN, en su procedimiento 1.7 (Herránz et al., 2005). Para ello, la bomba está provista de un cabezal de 47 mm de

diámetro (SAIC-RADECO, modelo 2500-46). El sistema de captación consta de dos partes que se muestran en la Figura 2. El primer sistema de recolección consiste en una porta filtro para coleccionar las partículas de polvo. A continuación, en la parte posterior del sistema se ubica el porta-muestras para el cartucho de carbón activo, que se utiliza para adsorber los gases y que está destinado al control de los Radio-yodos, cuyas medidas no son objeto de estudio en la presente Tesis Doctoral (Figura 2).

Para el muestreo del material particulado se han utilizado filtros de nitrocelulosa de 47 mm de diámetro y de 0.8  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro de la marca MILLIPORE, con una capacidad de retención ( $> 0.8 \mu\text{m}$ ) de prácticamente del 100% en las condiciones de trabajo descritas.



**Fig. 2.** Filtros y componentes del sistema de captación de aerosoles en la Facultad de Ciencias.

El sistema de captación de aerosoles se encuentra instalado en el interior de una garita meteorológica, con objeto de protegerla de las inclemencias externas del tiempo y está situada a una distancia adecuada del nivel del suelo para evitar la resuspensión de partículas de polvo, cumpliendo en todo momento con las recomendaciones fijadas por el (CSN, 2011).

Los filtros de aerosoles atmosféricos recolectados semanalmente durante el período de muestreo de 2010 – 2015, han sido objeto de estudio en los Capítulos III, IV y V de la presente Tesis Doctoral.

## 2.2. El Albergue Universitario en Sierra Nevada

En el marco del proyecto de investigación FRESA (CGL2015-70741-R): “Impacto de las intrusiones de masas de aire con polvo aFRicano y de masas de aire Estratosférico en la Península Ibérica. Influencia de El Atlas” se ha llevado a cabo la instalación de dicha estación de muestreo. Concretamente la estación se ha ubicado en las inmediaciones del Albergue Universitario de Sierra Nevada (37.096 N, 3.387 W, 2500 m a.s.l.).

La campaña de muestro, objeto de estudio, tuvo una duración aproximada de 5 meses (Junio-Octubre 2016) y en ella se colectaron 20 filtros semanales en total. Los resultados de los distintos análisis realizados en las concentraciones del PM10 y los radionucleidos detectados en los filtros están recogidos en el capítulo VII de esta memoria de Tesis Doctoral.

El muestreo se realizó semanalmente de manera ininterrumpida utilizando una bomba de captación de alto flujo ( $30 \text{ m}^3 \text{ hour}^{-1}$ , Figura 3) cedida por el grupo de Física de la Atmosfera de la Universidad de Granada (GFTA). Los aerosoles fueron captados utilizando un cabezal de PM10 circular provisto de filtros de microfibra de cuarzo (Whatman, Diámetro = 15 cm). Además, durante cada muestreo semanal se registraron los valores promedios correspondiente a: Temperatura, Presión Flujo de aire captado ( $\text{m}^3/\text{hora}$ ) junto con el Volumen total muestreado ( $\text{m}^3$ ).





*Fig. 3. Bomba de alto flujo usada por la captación de aerosoles en el Albergue de Sierra Nevada y los datos que presenta su pantalla.*

### 3. Espectrometría Gamma

#### 3.1. Introducción

En esta Tesis Doctoral la técnica de análisis radiométrico que se ha usado ha sido la Espectrometría Gamma. El objetivo central de la misma es la determinación cuantitativa de los radioelementos emisores gamma en una muestra determinada. Esta técnica de medida se basa en la obtención de los espectros de energías de las radiaciones gamma emitidas por los radionucleidos presentes en la muestra, el cual se compara con el espectro de energías discreto de los radioelementos de referencia, permitiendo de esta forma la identificación de tales radioelementos presentes en la misma.

Los rayos gamma son emitidos por núcleos que, después de desintegrarse mediante emisión de partículas alfa y/o beta, quedan excitados. Este núcleo excitado perderá su energía de excitación por emisión de radiación electromagnética llamada radiación gamma ( $\gamma$ ). En este proceso el núcleo excitado puede pasar directamente al estado fundamental de energía ( $E=0$ ), o hacerlo pasando por diferentes estados intermedios de excitación o niveles energéticos cuantizados, de menor energía, hasta finalizar en el estado fundamental, por emisión de grupos discretos de fotones monoenergéticos, con energía característica para cada radionucleido, de acuerdo con su correspondiente esquema de desintegración. Además, también es posible que los rayos gamma sean emitidos de una forma directa, sin el hecho de haberse producido una emisión de partículas radiactivas previa. Se trata de transiciones isoméricas, que en realidad son

estados prolongados de excitación de los núcleos, con vida media superior a 0,1 s. El nivel nuclear correspondiente se denomina estado metaestable.

Por tanto, los fotones emitidos por un radionucleido, emisor gamma, presentan energías discretas, con valores energéticos e intensidades características de cada radioelemento, (<http://nucleardata.nuclear.lu.se/toi/>). Son precisamente, con estos datos de energías e intensidades de los radioelementos al desintegrarse como se construye su correspondiente esquema de desintegración, característico del mismo. Por ello, el conocimiento de las energías de emisión de los fotones de los radioelementos de referencia, podría ser utilizada para analizar cualitativa y cuantitativamente la presencia de estos radioelementos en la muestra. El inconveniente de esta identificación es que diferentes radionucleidos pueden emitir rayos gamma con una energía similar, ya que la energía de los fotones no es única para cada radioisótopo, por lo tanto, para poder identificar un isótopo radiactivo se necesita el espectro completo de los fotones gamma emitidos.

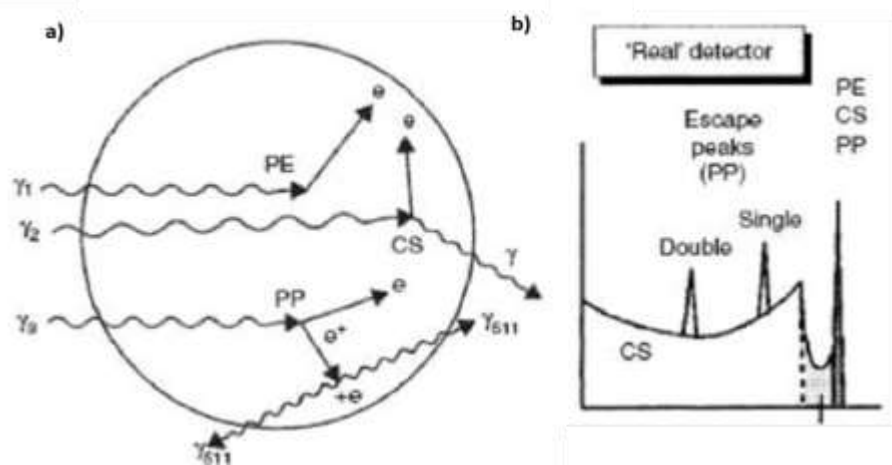
Para detectar los rayos gamma se pueden usar distintos tipos de detectores (centelleo, semiconductores, contadores proporcionales, cámaras de ionización), los cuales deben de ser capaces de discernir entre fotones de energía distinta. La correcta interpretación de los espectros obtenidos precisa del conocimiento de los mecanismos de interacción de la radiación con el detector, y la correspondiente transferencia de energía entre ambos. Los distintos efectos, se describen a continuación (Instituto Balseiro, Bariloche., 2007), y aparecen recogidos en la Figura 4a:

- **Efecto Fotoeléctrico (PE):** Este efecto consiste en la cesión total de energía del fotón incidente a uno de los electrones ligados a un átomo del detector. Con esta cesión de energía se consigue la liberación del electrón (fotoelectrón) que sale con una determinada energía que es la diferencia entre la energía inicial del fotón menos la energía de ligadura del electrón al átomo, el cual queda ionizado. De esta manera se genera una señal en forma de fotopico correspondiente a la energía depositada en el detector debida a los fotones absorbidos por efecto fotoeléctrico.
- **Efecto Compton (CS):** Al igual que en el caso anterior, este proceso ocurre por interacción de los fotones emitidos con los electrones externos, alejados del núcleo de los átomos del detector. En este caso el fotón incidente cede una parte

de su energía al electrón que es expulsado del átomo (Electrón Compton), a la vez que el fotón sale disperso con un ángulo determinado; en este caso, el fotón incidente solo deja una parte de su energía en el detector. Debido a este proceso se genera la denominada Zona Compton, con energías inferiores a las producidas por el efecto fotoeléctrico.

- **Producción de Pares (PP):** Ocurre por interacción de los fotones con el campo nuclear de los átomos del detector. Para que se produzca este proceso es necesario que la energía del fotón incidente supere una cierta energía umbral de 1.022 MeV. Cuando esto ocurre, el fotón incidente se materializa produciendo un par electrón-positrón ( $e^-$ ,  $e^+$ ), que se reparten, entre sí, la energía inicial del fotón. Finalmente, en su camino el positrón se encuentra con otro electrón, ocurriendo la reacción de aniquilación del mismo, y generando dos fotones de energía 0.511 MeV, que salen en la misma dirección, pero en distinto sentido, formando un ángulo de 180°.

Teniendo en cuenta estos procesos, la Figura 4b, muestra el espectro esperado correspondiente a las energías absorbidas por el detector HPGe usado para la detección de los rayos gamma emitidos por la muestra. Que consistirá en una zona continua de energía, procedente fundamentalmente de las radiaciones que depositan su energía parcialmente mediante efectos Compton simple y múltiples, sobre el cual se sitúan los fotopicos, generados tras cesión total de la energía del fotón. La posición del fotopico en un espectro es proporcional a la energía del fotón gamma que lo origina. Además, si la energía del fotón incidente es superior a 1.022 MeV, aparecerán también los fotopicos correspondientes a los fotones resultantes de las distintas aniquilaciones de los positrones con electrones del detector (0.511 MeV), más los fotones emitidos en su desintegración y que hayan depositado toda su energía en el detector. En ocasiones, también se observa un pico en el espectro en la región de bajas energías. Este pico corresponde a la emisión de rayos X (energías de unos cientos keV), originada por los materiales que rodean al detector que, al recibir la radiación gamma, puede ionizar sus átomos, dejando vacantes en los niveles electrónicos inferiores de sus átomos. Tras este proceso, se producen transiciones de electrones de los niveles superiores a estos niveles, emitiendo rayos X con energía correspondiente a la diferencia de energía entre ambos niveles.



**Fig. 4.** a) Representación esquemática de la interacción de la radiación gamma con el detector: PE, Efecto Fotoeléctrico; CS, Dispersión Compton; PP, Producción de Pares;  $e^-$ , electrones;  $e^+$ , positrones. b) Espectro característico de la altura de pulsos de la radiación gamma. Gordon Gilmore, 2008.

### 3.2. Espectrómetro Gamma Multicanal

El principal elemento del sistema de medida es el detector utilizado en la determinación de los radioelementos emisores gamma presentes en los filtros de aerosoles. Consiste en un semiconductor de Germanio de alta pureza y alta resolución, HPGe, el cual actúa como elemento sensible a la radiación, y cuya principal característica es la proporcionalidad entre la energía depositada en él por los fotones y la altura de los impulsos eléctricos que suministra este como respuesta.

El fundamento de la detección de la radiación mediante semiconductores se basa en que éstos, a temperaturas próximas al cero absoluto, al ser atravesados por los fotones de la radiación gamma, sufren ionización y excitación de sus átomos, creando abundantes pares electrón-hueco. Un hueco consiste en la falta de un electrón en los enlaces interatómicos de la estructura del cristal, que se desplaza por el volumen del cristal, y sus propiedades se asemejan a las de un electrón positivo. Mediante la recogida de estos portadores de carga puede detectarse el paso de la radiación y en determinadas situaciones medir su energía. Estos pares pueden originarse de forma directa o indirecta. En la forma directa, los rayos gamma en su recorrido por el cristal de Germanio (detector), van perdiendo su energía a favor de los electrones situados en la banda de valencia. Estos electrones ahora tienen la energía suficiente para pasar a la banda de

conducción, creándose un hueco en la banda de valencia. Este proceso se repetirá hasta que el rayo gamma haya cedido totalmente su energía. Por otra parte, en la forma indirecta, el rayo gamma incidente produce electrones de alta energía, que depositan sus energías en el cristal y originan pares electrón-hueco. Ya sea de forma directa o indirecta, los electrones y los huecos, se desplazan en sentidos contrarios, bajo la acción de un intenso campo eléctrico, hasta finalmente ser colectados en los electrodos, al generar un pulso de corriente eléctrica.

El número final de electrones colectados pueden crear un pulso electrónico, cuya amplitud es proporcional a la energía de la radiación cedida al cristal, y será ésta la que determinará el número de pares electrón-hueco creados. El Espectrómetro gamma utilizado en este estudio está compuesto por:

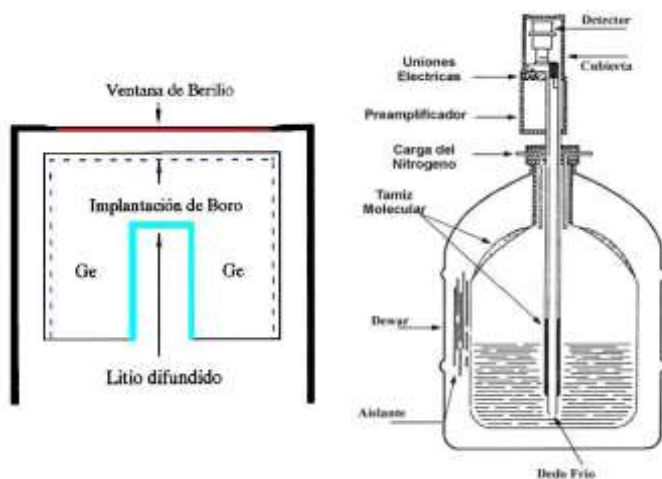
- ✓ **Detector gamma coaxial de Germanio intrínseco**, (HPGe), marca CANBERRA, modelo GR-2020- 7500 SL, en configuración vertical tipo reverse. Con las siguientes características:
  - **Resolución**; 1 KeV para una energía de 122.06 KeV y 2 KeV para una energía de 1332.5 KeV.
  - **Eficiencia total**; 20% de la que tendría un detector de NaI(Tl) de 3 Å~ 3 pulgadas, y referida al fotopico del  $^{60}\text{Co}$ , 1332.5 KeV, realizando la medida a una distancia de 2.5 cm.
  - **Relación fotopico Compton**: 50:1.
  - **Linealidad**; entre 5 KeV y 10 MeV.
- ✓ **Criostato vertical**, cuyo objetivo es el enfriamiento del detector y del preamplificador, que se consigue incorporando ambos dispositivos en un criostato en contacto directo con el  $\text{N}_2$  líquido contenido en un Dewar situado debajo del detector, con capacidad de 30 litros de Nitrógeno líquido. Con el fin de mantener la temperatura del detector a  $-195,8^\circ\text{C}$ , mediante un dedo frío en contacto con  $\text{N}_2$  líquido, Figura 5.

El preamplificador está colocado bajo el detector, asegurando así que la temperatura de trabajo de éste sea la misma que la del cristal de germanio hiperpuro, Figura 5. El hecho de que el detector y el preamplificador trabajen a una misma temperatura, la del Nitrógeno líquido, hace que el nivel de ruido asociado a los impulsos eléctricos

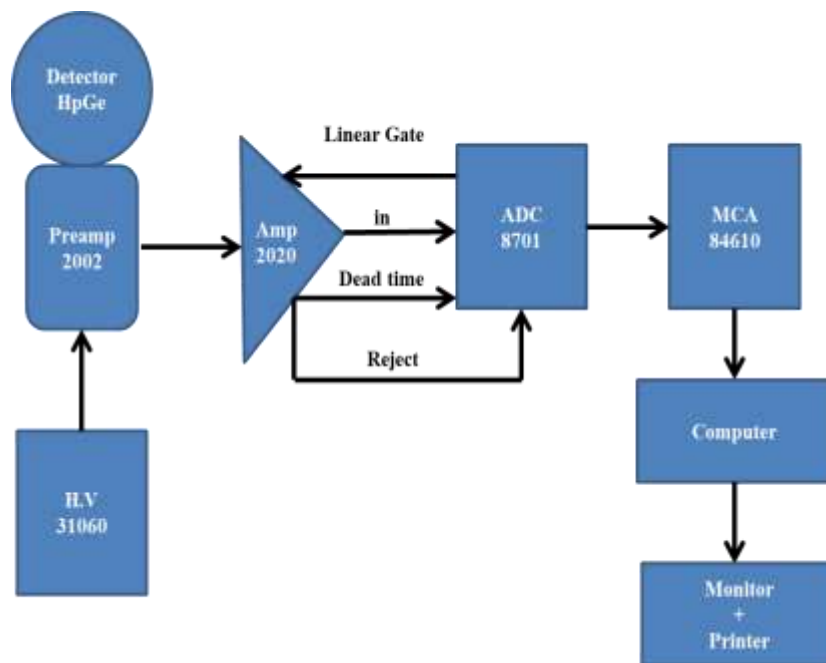


generados en el detector se reduzca de manera notable, facilitando así la detección de los rayos gamma y evitando la producción de pares electrón-hueco por agitación térmica.

Para poder medir los fotones de baja energía o Rayos X, se le acopla a la parte superior del detector una lámina de Berilio (diámetro =50 mm, y espesor = 0.5 mm), Figura 5.



*Fig. 5. Configuración del Detector (HPGe)*



*Fig. 6. Diagrama de bloques de la cadena electrónica del Espectrómetro Gamma.*

En la Figura 6 se presentan las diferentes partes de la cadena electrónica del Espectrómetro gamma: HV: Fuente de Alimentación de Alta Tensión (-3950 V), Preamp: Preamplificador, cuya función es amplificar la señal eléctrica, recibida del

detector, después de la interacción gamma-detector, los pulsos de carga producidos llegan al preamplificador que se encarga de entregar al amplificador una señal de tensión (modelo 2002 SL); Amp: a continuación, el amplificador modula y adecua el impulso eléctrico recibido del preamplificador; por tanto, el preamplificador y amplificador dan forma y amplifican linealmente el pulso eléctrico; ADC: Convertidor Analógico Digital, se encarga de clasificar los impulsos recibidos desde el Amp según su altura máxima, asignándoles una dirección de memoria específica en función de la amplitud, y de realizar la discriminación energética de los pulsos emitidos por el amplificador, para obtener un señal digital a la salida (transformando la señal analógica en un digital), y transfiriendo la información digital al MCA; MCA: analizador multicanal, que se encargará de obtener el espectro y de controlar la visualización del espectro en la pantalla, así como, el envío de datos al disco duro, a la impresora, etc. Toda la instrumentación electrónica descrita es de la casa CANBERRA.



*Fig. 7. Detector de Germanio usado para el análisis de este estudio, a) Lámina de berilio, b) Blindaje del Detector.*

La determinación de los radioelementos presentes en las muestras ambientales (Vigilancia Radiológica Ambiental), con muy bajos niveles de radiactividad, precisan de una rigurosa preparación del sistema de espectrometría. Es necesario conocer con precisión la respuesta que ofrece el detector en función de la energía de la radiación y el tipo de muestra medida, y garantizar la mínima influencia del fondo radiológico del laboratorio sobre el detector. Por ello, es necesario utilizar un blindaje externo, en nuestro caso de plomo que rodea al detector, y evitar que la radiación ambiental del fondo del laboratorio afecte a las medidas realizadas, Figura 7b.



Para poder identificar y cuantificar la presencia, en una matriz, de los radioisótopos responsables de la emisión gamma, es preciso llevar a cabo una calibración previa del detector en energía y eficiencia. Las cuales se comentarán brevemente a continuación.

### 3.3. Calibración

Como se ha comentado en el apartado anterior, el analizador suministra una energía proporcional a la depositada por la radiación gamma en el detector y, por tanto, a la detectada por el mismo. Es a partir de esta energía detectada y con ayuda de una base de datos (Genie-2000; <http://nucleardata.nuclear.lu.se/toi/>) como se van a identificar los radionucleidos responsables de las citadas emisiones.

En los siguientes apartados se explicará cómo se han realizado dichas calibraciones juntos con las correcciones necesarias para llevar a cabo la determinación de la concentración de actividad de los radiotrazadores objeto de estudio.

#### 3.3.1. Calibrado en Energía

El objetivo de la calibración en energía es establecer una relación entre la escala de canales del analizador multicanal y la energía de los fotones gamma emitidos por el patrón de referencia utilizado. Por lo tanto, la calibración en energía del detector relaciona la energía del fotón incidente que es absorbido por el cristal (como altura del impulso) con el número de canal en el que aparece el pico de absorción total o fotopico. Para esta calibración, se necesita utilizar una serie de fuentes patrón de diferentes energías gamma, distribuidas en un rango de energías de 0-2000 keV en 7680 canales, correspondiendo a cada uno de ellos un intervalo de energías del orden de 0.2-0.3 keV por canal. Se ajustan la posición de los centroides de los fotopicos con la energía de los fotones correspondientes.

Durante el desarrollo de esta memoria, el patrón de calibración en energías utilizado, está compuesto de los siguientes radionucleidos:  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  y  $^{241}\text{Am}$ . En la Tabla 2 se muestran las características radioquímicas del patrón junto con las actividades empleadas en la preparación del mismo. Las diferentes actividades utilizadas en la elaboración del patrón de referencia se han calculado con el objetivo de que todos los radionucleidos utilizados proporcionen una altura de pico similar en cada una de las emisiones utilizadas para la calibración en energía (García Camacho A., 2000).

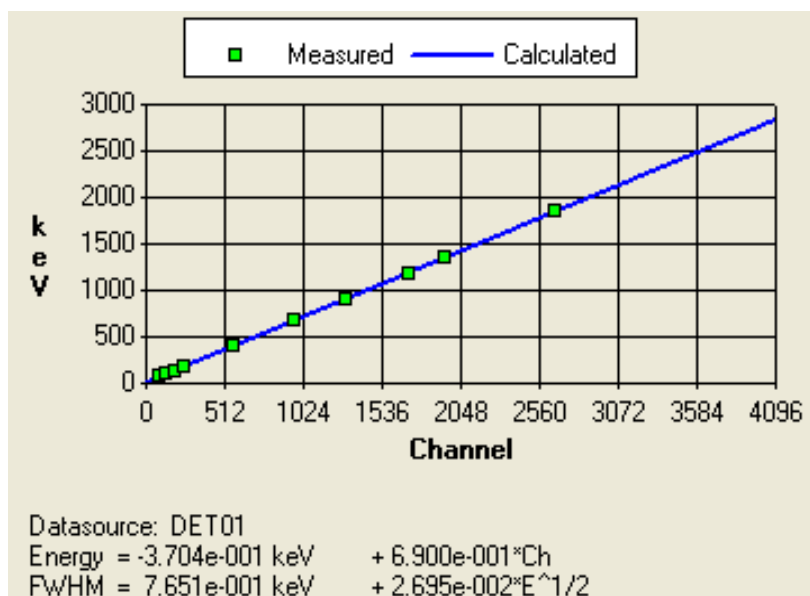
**Tabla 2.** *Propiedades del Patrón de Calibración en Energía.*

<b>Radionúclido</b>	<b>Energía (KeV)</b>	<b>t<sub>1/2</sub> (años)</b>	<b>Actividad (mCi)</b>
<sup>241</sup> Am	59.54	432.6 ± 0.6	0.3
<sup>22</sup> Na	511	2.6 ± 0.01	2
<sup>137</sup> Cs	661.6	30.05 ± 0.08	2
<sup>60</sup> Co	1173.2	5.27 ± 0.01	2
<sup>22</sup> Na	1274.5	2.6 ± 0.01	2
<sup>60</sup> Co	1332.5	5.21 ± 0.01	2
<sup>22</sup> Na	1785.5	2.6 ± 0.01	0.2

En general, el tiempo de medida usado para la calibración en energía es el necesario para que los fotopicos aparezcan bien definidos, produciendo un espectro gamma con diferentes emisiones de energías espaciadas entre sí, en nuestro caso, ha sido de 240 minutos. Una vez obtenido el espectro, este se almacena y se analiza automáticamente en el ordenador mediante el software Genie-2000, v.2.0. El programa posee una serie de instrucciones programadas, una de las cuales es el calibrado en energía del detector, el cual consiste en el ajuste de los picos de los isótopos conocidos a una gaussiana asimétrica superpuesta a un fondo. En la Figura 9 se representa gráficamente, a título de ejemplo, la energía del fotopico y el número del canal en el que aparece. También se encuentran los parámetros relacionados con la energía como:

- El canal máximo del fotopico,
- Resolución del detector, el FWHM, la anchura a la mitad de la altura del fotopico. Permite conocer la capacidad del sistema para distinguir emisiones de distinta energía.
- El factor de asimetría.

La calibración en energías del detector se repite con cierta periodicidad, y siempre que se observe un desplazamiento del fotopico del <sup>40</sup>K (1460.80 KeV), de ± 1 KeV.



*Fig. 9. Gráfico de calibración en energía.*

### 3.3.2. Calibrado en Eficiencias

La calibración en eficiencia permite relacionar el número de cuentas o impulso acumulados en el fotopico del espectro con el número de fotones gamma emitidos, a esa energía, por la muestra. La eficiencia de detección es precisa para pasar de la actividad medida por el detector (en el rango de las energías de trabajo y con una matriz parecida a la que se está estudiando) y la actividad real de la muestra. En general, esta eficiencia depende de la composición, forma y pureza del detector de Ge, así como de sus dimensiones, entre otros. Para un mismo detector, la eficiencia es una función compleja que depende de bastantes variables, por lo que es preciso llevar a cabo su calibración en función de dos variables: i) energía de los fotones y ii) geometría detector-muestra.

A título de ejemplo, en la Tabla 3, se presentan las características radioquímicas del coctel, de radionucleidos emisores gamma certificado, que fue suministrado por el CIEMAT (Centro de Investigación Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas) y que ha sido utilizado para la preparación de los patrones. A partir de esta disolución se han preparado los patrones de calibración en eficiencia para las dos geometrías de aerosoles atmosféricos utilizadas en la presente tesis doctoral (nitrocelulosa de  $\Phi=47$  mm y de microfibras de cuarzo de  $\Phi=15$  cm). La mezcla de radionucleidos que forman el coctel emiten una gran cantidad de fotones que dan lugar a fotopicos bien

diferenciados entre si y que cubren un amplio rango de energías de medida, con períodos de semidesintegración relativamente grandes. Por otro lado, la geometría del filtro de aerosoles, tiene las mismas características que los filtros que normalmente se usan para la captación de los aerosoles atmosféricos.

**Tabla 3.** Características del Patrón de Calibrado en Eficiencia, geometría aerosoles.

Radionúclido	Energía	Actividad	Incertidumbre	$t_{1/2}$ (y, años; d, días)
	keV	(dps)	U(%) k=2	
<sup>241</sup> Am	59.54	19	5	432.6 ± 0.6 y
<sup>100</sup> Cd	88.03	6.95	5.5	461.4 ± 1.2 d
<sup>57</sup> Co	122	6.41	4.8	271.8 ± 0.1 d
<sup>57</sup> Co	136.5	0.803	4.5	271.8 ± 0.1 d
<sup>139</sup> Ce	165.9	3.52	4.5	137.6 ± 0.02 d
<sup>113</sup> Sn	391.7	16.8	4.2	115.09 ± 0.03 d
<sup>137</sup> Cs	661.6	72.2	4	30.05 ± 0.08 y
<sup>88</sup> Y	898	18.1	4.7	106.63 ± 0.02 d
<sup>60</sup> Co	1173.2	72.7	4.1	5.27 ± 0.01 y
<sup>60</sup> Co	1332.5	72.8	4.1	5.27 ± 0.01 y
<sup>88</sup> Y	1836	19.2	4.6	106.63 ± 0.02 d

Para hacer esta calibración, el patrón se mide el tiempo necesario para alcanzar una buena estadística en el área de cada uno de los fotopicos de los isotopos empleados en el patrón. El espectro obtenido se almacena y se analiza con ayuda del programa Genie-2000 v.2.0. Así, a través del área de los correspondientes fotopicos se obtiene la eficiencia del detector en función de las diferentes energías para dicha geometría, alcanzando así la calibración del detector en eficiencia. A continuación el programa buscará la correlación entre los fotopicos del espectro y las emisiones gamma correspondientes a esas energías. Las emisiones gamma de una determinada energía se obtienen multiplicando la actividad del isótopo emisor por la intensidad de emisión correspondiente a la energía del isótopo considerado.

La eficiencia absoluta del Fotopico  $\epsilon_f$ , para una energía E (KeV), se define como la probabilidad para que un fotón de esa energía se contabilice en el fotopico

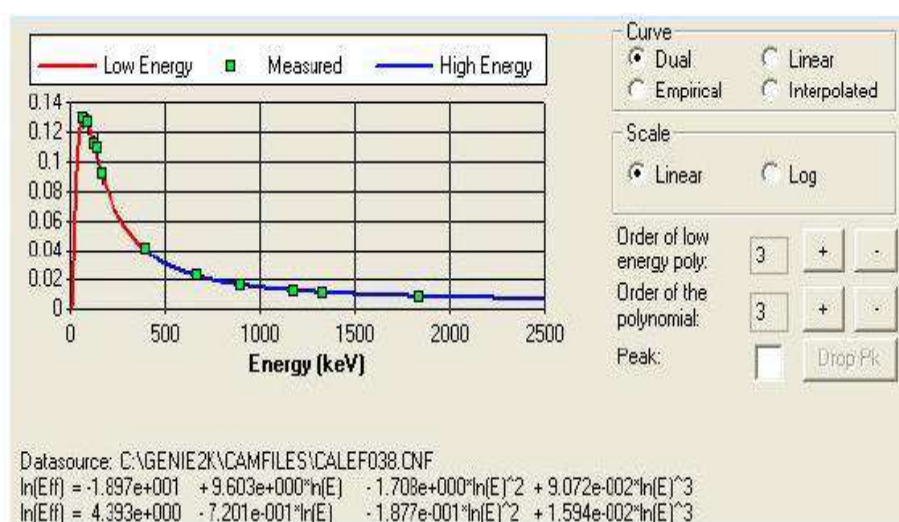
correspondiente a esa energía, E. El programa Genie-2000, a través de la opción calibrado en eficiencias del detector, realiza todo el proceso de ajuste de estos valores a una ecuación que relaciona el logaritmo de la energía con el logaritmo de la eficiencia según la siguiente expresión:

$$\ln \epsilon_f = \sum a_i \cdot (\ln E)^i \quad (1)$$

Donde,  $a_i$  son los correspondientes coeficientes del ajuste.

Para conseguir una mayor aproximación a los puntos experimentales se realiza una calibración dual, en donde, el rango de energía se divide en dos zonas. Una de ellas, correspondiente a bajas energías, 59,54-391,70 KeV, y otra a altas energías de 391,7-1836.05 KeV. En cada uno de estos intervalos de energías se realiza un ajuste de forma que, en el punto intermedio, cross-over (391.70 keV), las funciones se solapan suavemente. El grado del polinomio se selecciona teniendo en cuenta que la desviación entre los valores experimentales y los calculados sea la mínima posible.

La Figura10, muestra a título de ejemplo la calibración en eficiencia del detector, para el filtro de aerosoles de nitrocelulosa, en ella se puede observar la variación que presenta la eficiencia de detección del detector en función de la energía del fotón.



**Fig. 10.** Calibrado dual en eficiencias; con filtro de nitrocelulosa, 47 mm de diámetro.



Para la medida de  $^{210}\text{Pb}$  en las muestras, se ha calibrado el detector con una fuente de  $^{210}\text{Pb}$ , para las dos geometrías de aerosoles usadas en esta tesis doctoral. Para ello, se han preparado dos filtros de tamaño distinto, uno de 47 mm de diámetro que se usa para muestrear en la terraza de la Facultad de Ciencias y otro de 150 mm que se usó para muestrear en Sierra Nevada. A ambos filtros se les añadió un volumen de disolución adecuado, del patrón de  $^{210}\text{Pb}$  de actividad  $194,2 \pm 3,9$  Bq/g (18/03/2011), el cual se distribuyó de forma homogénea y uniforme por toda la superficie del filtro, dicha disolución patrón fue suministrada por el CIEMAT.

Los resultados obtenidos para la calibración con la fuente de  $^{210}\text{Pb}$  para ambas geometrías de los filtros de aerosoles, se encuentran descritas en los capítulos V y VII respectivamente de la presente memoria.

#### **3.4. Medida del Fondo**

El objetivo de la medida del fondo es sustraer la actividad presente en el ambiente del laboratorio de la medida de actividad obtenida para cada muestra. De esta forma se cuantifica la actividad de una muestra y se obtiene la actividad real de la misma.

El tiempo empleado para la medida de la radiación del fondo ha sido habitualmente de 4000 min y se realiza con una periodicidad trimestral. La importancia de las medidas del fondo viene avalada por la necesidad de conocer, con la mayor precisión posible el espectro gamma correspondiente al fondo del laboratorio, sobre todo si se miden muestras ambientales con bajos niveles de radiactividad.

#### **3.5. Cálculo de la Concentración de Actividad**

Para la determinación de la concentración de actividad de los radionucleidos, emisores gamma, presentes en las muestras. Estas se han medido durante un tiempo de aproximadamente 1500 minutos, para cada muestra semanal.

En general, la actividad del  $^7\text{Be}$  en los aerosoles es unas diez veces superior a la encontrada para el  $^{210}\text{Pb}$ . Por ello, y para tener una incertidumbre significativa de las medidas de actividad del  $^{210}\text{Pb}$  en los aerosoles se acumulan los filtros correspondientes a un mes (4-5 filtros) y se realiza la medida de todos ellos de forma conjunta. En el caso de los filtros de la bomba de alto flujo de Sierra Nevada, lo que se hizo fue aumentar el tiempo de la medida a 4 días, para alcanzar unas incertidumbres aceptables.

En la tabla 4 se presentan las características generales y las eficiencias de detección para ambos radioisótopos.

**Tabla 4.** Características del  $^7\text{Be}$  y el  $^{210}\text{Pb}$ .

	Energía (KeV)	Período	Yield	Eficiencia de detección por filtro	
				Facultad ( $\phi = 47$ mm)	Sierre Nevada ( $\phi = 150$ mm)
$^{210}\text{Pb}$	46.5	22.3 anos	4.30%	11.90%	15.5%
$^7\text{Be}$	477.6	53.3 dias	10.42%	3.20%	4.0%

La concentración de actividad ( $A_{E_\gamma}$ ) de los radionucleidos en las muestras de aerosoles, se realiza con la opción ANALYSE del programa Genie-2000. También se puede calcular en  $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$  a partir de la ecuación:

$$A_{E_\gamma} = \frac{\text{Area}_{\text{muestra}} - \text{Area}_{\text{fondo}}}{t \cdot V \cdot \text{Yield}_{E_\gamma} \cdot \varepsilon_{E_\gamma} \cdot e^{-\left(\frac{\ln 2 \cdot \Delta T}{t_{1/2}}\right)}} \quad (2)$$

Dónde:

$\text{Area}_{\text{muestra}}$  : El área neta del fotopico correspondiente a la energía de la muestra;

$\text{Area}_{\text{fondo}}$  : El área neta del fotopico correspondiente a la energía del fondo.

$t$  : representa el tiempo de medida en segundos,

$V$  : El volumen de muestra en  $\text{m}^3$ ;

$\text{Yield}_{E_\gamma}$  : La probabilidad de emisión de un rayo gamma de energía  $E_\gamma$  (Parámetro tabulado: <http://ie.lbl.gov/toi/>).

$\varepsilon_{E_\gamma}$  : Eficiencia de contaje del fotopico en función de la geometría y de la energía;

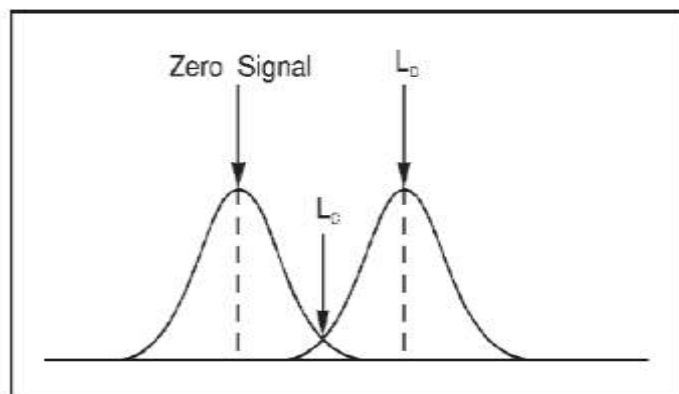
$\Delta T$  : El tiempo transcurrido entre la toma de la muestra hasta su medida, en días (corrección por decaimiento).

$t_{1/2}$  : El período de semidesintegración del radioisótopo en días.

### 3.6. Límite de Detección

El Límite de Detección es el valor mínimo de la actividad que puede detectarse en una muestra con una determinada probabilidad, mediante el procedimiento de medida usado.

En otras palabras, el límite de detección sirve de referencia y proporciona la información necesaria para poder discriminar (con un nivel de confianza predeterminado) si una actividad detectada se puede diferenciar del fondo.



*Fig. 11. Método de Currie. Fuente: (Canberra Industries., 2000)*

En la Figura 11 se presenta los dos límites en los que se basa el método empleado por Currie en 1968 para realizar este el cálculo, el límite Crítico ( $L_C$ ) y el Límite de detección ( $L_D$ ) (Canberra Industries., 2000).

El límite Crítico ( $L_C$ ), es la señal o actividad mínima que se puede detectar, por debajo de esa señal no se puede detectar con fiabilidad y, por tanto, establece la sensibilidad de detección.

Por su parte, el Límite de detección ( $L_D$ ), representa la señal mínima que se puede cuantificar (detectar y dar un valor numérico) para unos niveles de confianza determinados, en una medida real (Canberra Industries., 2000). Por tanto, teniendo en cuenta esta hipótesis, el  $L_D$  según la ecuación Currie sería (Manjón and Mantero, 2010).

$$L_D = \frac{K^2 + 2K\sqrt{2(N_{TB} + N_C)}}{t_T} \quad (3)$$

Donde:

$N_{TB}$ : El área total del fotopico concerniente a la medida del fondo.

$N_C$ : La contribución Compton (área bajo el fotopico) presente en la medida de la muestra al tiempo de medida  $t_T$  y el nivel de confianza  $K$ .

Por tanto, teniendo en cuenta los factores de corrección que se presentan con el coeficiente  $C_i$ , la actividad mínima detectable (AMD) se calcula usando la siguiente expresión (Manjón y Mantero., 2010).

$$AMD = \frac{L_D}{Yield_{E_\gamma} \cdot \varepsilon_{E_\gamma} \cdot \prod_{i=1}^n C_i} \quad (4)$$

Finalmente, para la validación del procedimiento utilizado y con el fin de comprobar la correcta puesta a punto de nuestro sistema de espectrometría, en particular la validez de la calibración en eficiencia para la determinación de radioelementos emisores gamma presentes en muestras de aerosol, con la misma geometría que la utilizada. El laboratorio participa en las distintas campañas de intercomparación, que lleva a cabo el CSN, en diferentes matrices medioambientales, entre ellas también los filtros de aerosoles atmosféricos.

## 4. Estudio de las Retrotrayectorias de Masas de Aire

### 4.1. HYSPLIT

En meteorología, una retrotrayectoria representa el recorrido regresivo realizado por una masa de aire hacia el punto objeto de estudio. Por tanto, el estudio de las retrotrayectorias de masas de aire es una herramienta muy útil para analizar los fenómenos de transporte de las mismas y determinar el origen de dichas masas de aire (Dutton, 1986). Además, de proporcionar una información valiosa a la hora de interpretar episodios de contaminantes atmosféricos en cantidades traza, establecer relaciones entre la fuente de origen y receptor con objeto de diferenciar si se trata de fuentes locales o externas (Stohl, 1998).

El fluido de partículas, marcado en un cierto punto del espacio, en un tiempo dado, puede ser trazado regresivamente en el tiempo a lo largo de su trayectoria. En modelos de trayectorias, esto se hace integrando la ecuación de la trayectoria,  $\Delta x_i = v_i \Delta t$  (Donde  $\Delta x$  es el incremento de la posición durante un tiempo  $\Delta t$  como resultado del tiempo; el índice  $i$  varía de 1 a 3 y denota las tres dimensiones del espacio), usando vientos (no turbulentos) horizontales y verticales de un modelo meteorológico.

Durante la realización de esta tesis doctoral se ha usado El Modelo Híbrido Lagrangiano de Trayectoria Integrada de Partícula Unica (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory–HYSPLIT) para modelar el transporte de las masas de aire (Draxler and Rolph, 2003). HYSPLIT es un servicio del Laboratorio de Recursos Atmosféricos (Air Resources Laboratory – ARL) de la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica (National Atmospheric and Oceanic Administration – NOAA) de Estados Unidos.

Los resultados obtenidos en dichos estudios se presentan en los Capítulos IV, V y VII. En cada uno de ellos se proporcionará de manera detallada las condiciones empleadas para llevar a cabo los estudios de retrotrayectorias de las masas de aire correspondientes.

#### **4.2. Análisis de Cluster**

El análisis de clústeres es una técnica estadística multivariante usada para agrupar datos en clases o clústeres, cuyos objetos son similares entre ellos y diferentes a objetos situados en otros clústeres (Manly, 1994). Aprovechando la versatilidad de esta técnica estadística se ha conseguido agrupar las retrotrayectorias individuales en grupos con orígenes o patrones de circulación similares. Con objeto de minimizar las incertidumbres asociadas al proceso de clusterización se ha trabajado con un elevado número de retrotrayectorias individuales, lo cual ha permitido optimizar el modelado de los patrones de circulación descritos por las masas de aire.

A la hora de llevar a cabo la clusterización de las retrotrayectorias, los clústeres se clasifican según direcciones y longitudes similares o una combinación de la trayectoria de una masa de aire y composiciones. Además, se puede considerar que el análisis de clusterización proporciona un medio objetivo de agrupamiento de trayectorias, mientras se dan informaciones sobre la historia de la masa de aire y la climatología de la contaminación del aire de un sitio, ayudando a determinar las relaciones fuente-receptor.

Durante la realización de la presente Tesis doctoral, y con el objetivo de estudiar el impacto de las masas de aire sobre las concentraciones de actividad de los radiotrazadores estudiados en los aerosoles presentes en la atmosfera superficial de

Granada, se ha utilizado el método “No Jerárquico” K-medio para la clusterización de las trayectorias de las masas de aire. Los resultados obtenidos se presentan en los Capítulos IV y V.

La agrupación no jerárquica, se define como clúster de particiones, intenta descomponer directamente el conjunto de datos en un conjunto de clústeres independientes minimizando la medida de desemejanza en las trayectorias dentro de cada clúster, al tiempo que maximiza la disparidad de los diferentes clústeres.

El k-medio es un algoritmo iterativo que usa un número especificado de clústeres k para partir del set de datos de las trayectorias de las masas de aire comparando cada trayectoria con la media aritmética de todas las trayectorias de cada uno de los k clústeres (centros clústeres). La selección del número óptimo de clústeres que mejor describen las diferencias en los patrones del flujo de aire se ha realizado computando el cambio porcentual en varianzas internas del clúster, como una función del número de clústeres (Dorling et al., 1992).

La asignación de miembros (trayectorias) para un determinado grupo (clúster) se lleva a cabo minimizando la variabilidad interna dentro del grupo de trayectorias y maximizando la variabilidad externa entre diferentes grupos basados en las coordenadas de la trayectoria. Para ello, se ha usado la Raíz Cuadrada de la Desviación Media (RMSD) de todos los clústeres individuales a partir de la trayectoria del clúster medio frente al número de clústeres retenidos hasta que se alcanza un “break”, indicando que dos clústeres han sido mezclados con diferencias inaceptables. Finalmente, a la hora de seleccionar un número óptimo de clústeres también se ha tenido en cuenta que cuando se exceda en cualquier punto particular del proceso de clustering, un cambio porcentual umbral “repentino” en el indicador estadístico RMSD fue utilizado cuando pasamos de un número de clústeres al siguiente, se habrá alcanzado un número óptimo de clústeres.

### **4.3. Modelos Fuente-Receptor**

Los modelos de receptores son herramientas estadísticas que se aplican para obtener información sobre la fuente de origen de los aerosoles muestreados en base a las determinaciones experimentales realizadas a los mismos. A partir de estos modelos se puede obtener información relativa a las fuentes responsables de emisión; llevar a cabo estimación cuantitativa de las tasas de emisión de los contaminantes; además de

entender el transporte de las sustancias desde su origen hasta el punto objeto de estudio y poder así comprender los procesos de transformación fisicoquímica que hayan podido ocurrir durante su transporte (Hopke and Thurston, 1984; Thurston and Spengler, 1985; Hopke, 2009).

El nombre de “modelos receptores” surge del hecho de que estos métodos se centran en el comportamiento del entorno ambiental en el punto de impacto (Astitha et al., 2005). La relación fuente-receptor es un concepto sustancial a la hora de gestionar la calidad del aire, ya que describe la sensibilidad de un elemento "receptor" y de la "fuente" emisora del objeto estudiado (Seibert and Frank, 2004). Típicamente, los modelos de receptores utilizan los datos de composición química para muestras de partículas suspendidas en el aire y dan como resultado la identificación de los tipos de fuente de contaminación y las estimaciones de la contribución de cada tipo de fuente a las concentraciones observadas.

La composición fisicoquímica de una masa de aire está intrínsecamente relacionada con su trayectoria a través de la atmósfera, y para obtener la máxima información en las mediciones de su composición a largo período, los datos a menudo se dividen según la historia de la masa de aire (Fleming et al. 2012). De hecho, se han desarrollado algunos modelos para identificar las ubicaciones de las fuentes a través de conjuntos de retrotrayectorias de masas de aire.

En el Capítulo 7, el modelo receptor PSCF (Potential Source Contribution Function) se ha empleado para tal fin ya que es un método contrastado y ampliamente utilizado para llevar a cabo la identificación de las fuentes de orígenes de los aerosoles transportados por las masas de aire.

Este modelo se ha usado para determinar las regiones que tienen más probabilidad de impactar a las concentraciones de actividad detectadas de  $^7\text{Be}$  y  $^{210}\text{Pb}$  en los aerosoles atmosféricos muestreados en Sierra Nevada durante el verano del 2016. También se ha usado el modelo de CWT (Concentration Weighted Trajectory) para verificar y validar los resultados obtenidos a raíz del estudio realizado. Ambos métodos se describen de una manera más detallada en el Capítulo 7.

## Bibliografía

Astitha M., Kallos G., Mihapoulos N., 2005. Analysis of Air Quality Observations with the Aid of the Source-Receptor Relationship Approach. *Journal of the Air & Waste Management Association* 55(4), 523-535, doi:10.1080/10473289.2005.10464628.

Canberra Industries: Genie™ 2000 Spectroscopy Software Customization Tools (2000).

Canberra Nuclear: Genie 2000. Gamma acquisition and analysis v2.0. Canberra Industries Inc., USA (2000).

Consejo de Seguridad Nuclear (CSN), 2011. Programas de vigilancia radiológica ambiental Resultados 2010. Técnico 30, CSN, Madrid.

Dorling S.R., Davies T.D., Pierce C.E., 1992. Cluster analysis: a technique for estimating the synoptic meteorological controls on air and precipitation chemistry – method and applications. *Atmospheric Environment* 26, 2575-2581.

Draxler, R.R., Rolph, G.D., 2003. HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model. Resources Laboratory, Silver Spring, MD access via NOAA ARL READY Website, NOAA Air. <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>.

Dutton J.A., 1986. *The Ceaseless Wind an Introduction to the Theory of Atmospheric Motion*. Dover, New York, 617 pp.

Ferro García M.A. y Piñero García, F. “Manual de Calidad” del Laboratorio de Radioquímica y Radiología Ambiental de la Universidad de Granada. Revisión 2, 2012.

Fleming Z.L., Monks P.S., Manning A.J., 2012. Untangling the influence of air-mass history in interpreting observed atmospheric composition. *Atmospheric Research* 104-105, 1-39.

García Camacho, A.: Factores condicionantes de la radiactividad medioambiental en áreas del S.E. peninsular. Universidad de Granada, Granada (2000).

Gordon, G.: 2008. *Practical Gamma-ray Spectrometry* 2nd edn. Wiley, Reino Unido.

Herránz, M., Navarro, E., Payeras, J., Pinilla, J.L., CSN, 2005. Procedimiento de toma de muestras de aerosoles y radioyodos para la determinación de la radiactividad. Procedimiento 1.7. Serie de Vigilancia Radiológica Ambiental del Consejo de seguridad Nuclear, Colección Informes Técnicos 11, Madrid.

Hopke P.K., 2009. Theory and application of source apportionment. In: *Developments in Environmental Science*, Volume 9. Legge, A.H. (Ed.), Elsevier Ltd. doi:10.1016/S1474-8177(08)00201-5

Hopke P.K., Thurston G.D., 1984. Inter-laboratory comparison of source apportionment procedures. *Atmospheric Environment* 18, 1517-1537.

Instituto Balseiro, 2007. Informe nº3. Espectrometría gamma con detectores de Ge(Li) y NaI., Instituto Balseiro, Bariloche,



## CAPÍTULO II

### Materiales Y Métodos

---

Manjón, G., Mantero, J.: Principales dificultades en el análisis gamma de espectros ambientales., Cáceres (2010).

Manly B.F.J., 1994. Multivariate Statistical Methods: A Primer. Chapman and Hall/CRC, London, pp. 129-133.

Seibert P., Frank A., 2004. Source-receptor matrix calculation with a Lagrangian particle dispersion model in backward mode. Atmospheric Chemistry and Physics 4, 51-63.

Stohl A., 1998. Computation, accuracy and applications of trajectories-a review and bibliography. Atmospheric Environment 32, 947-966.

Thurston G.D., Spengler J.D., 1985. A quantitative assessment of source contributions to inhalable particulate matter pollution in metropolitan Boston. Atmospheric Environment 19, 9-25.

## CAPÍTULO III

Monte Carlo analysis of the influence of germanium dead layer thickness on the HPGe gamma detector experimental efficiency measured by use of extended sources

---

## CAPÍTULO III. Artículo I°

---

Monte Carlo analysis of the influence of germanium dead layer thickness on the HPGe gamma detector experimental efficiency measured by use of extended sources

---

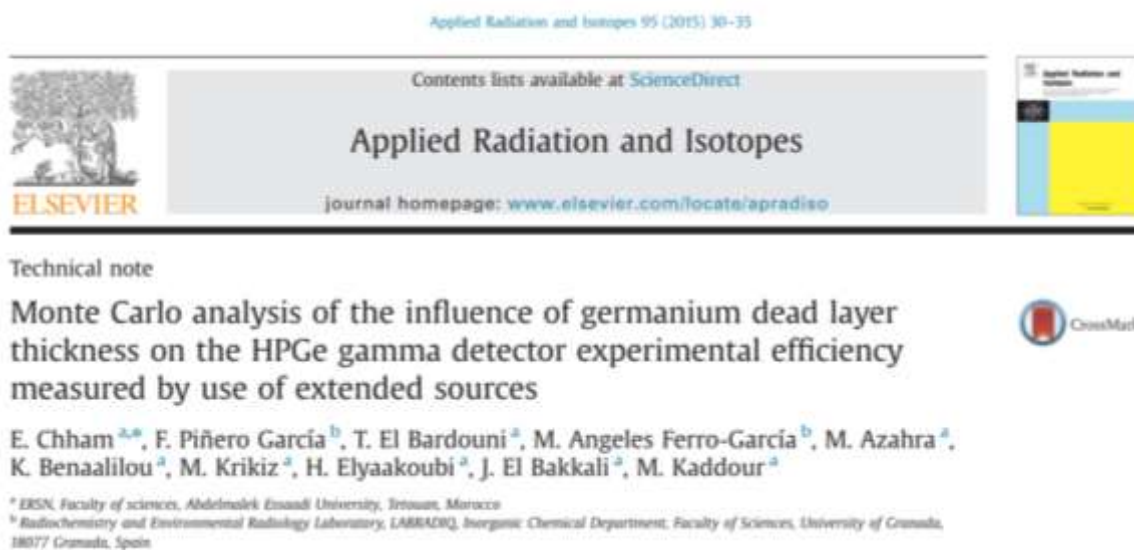
## CAPÍTULO III

Monte Carlo analysis of the influence of germanium dead layer thickness on the HPGe gamma detector experimental efficiency measured by use of extended sources

---

## CAPÍTULO III

Monte Carlo analysis of the influence of germanium dead layer thickness on the HPGe gamma detector experimental efficiency measured by use of extended sources



### Abstract

We have carried out a study to figure out the influence of crystal inactive-layer thickness on gamma spectra measured by an HPGe detector. The thickness of this dead layer (DL) is not known (no information about it was delivered by the manufacturer) due to the existence of a transition zone where photons are increasingly absorbed. To perform this analyses a virtual model of a Canberra HPGe detector was produced with the aid of MCNPX 2.7 code.

The main objective of this work is to produce an optimal modeling for our HPGe detector. To this end, the study included the analysis of the total inactive germanium layer thickness and the active volume that are needed in order to obtain the smallest discrepancy between calculated and experimental efficiencies. Calculations and measurements were performed for all of the radionuclides included in a standard calibration gamma cocktail solution. Different geometry sources were used: a Marinelli and two other new sources represented as S(1) and S(2). The former was used for the determination of the active volume, whereas the two latter were used for the determination of the face and lateral DL, respectively. The model was validated by comparing calculated and experimental full energy peak efficiencies in the 50 –1900 keV energy range. The results show that the insertion of the DL parameter in the modeling is absolutely essential to reproduce the experimental results, and that the thickness of this DL varies from one position to the other on the detector surface.

## CAPÍTULO III

Monte Carlo analysis of the influence of germanium dead layer thickness on the HPGe gamma detector experimental efficiency measured by use of extended sources

---

**Keywords:** Dead layer; HPGe detector; extended sources; Monte-Carlo calculation; Modeling.

### Highlights

- Modeling of an HPGe detector was realized with the manufacture's data.
- Inclusion of dead layer has improved the simulation of the experimental efficiencies.
- Dead layer and volume of crystal are the parameters most influent on calculations.
- Lower energies are more sensitive to the change in the dead layer thickness.
- Variation of the active volume has a clear effect on the higher energies.

## 1. Introduction

One of the most important characteristics of an HPGe detector is its full energy peak efficiency. The calculation of the gamma One of the most important characteristics of an HPGe detector is its full energy peak efficiency. The calculation of the gamma energy-dependent parameter was widely performed by the Monte Carlo simulation. Nevertheless, research works (Garcia et al., 2000; Budjas et al., 2009) showed that there was a significant discrepancy between calculated result and experimental measurements. A method to overcome this difficulty was to vary the thickness of inactive layer in calculation and a good agreement between calculation and experiment was reached when a suitable thickness was chosen.

Rodenas et al., (2003) and Huy et al., (2007) indicated that an increase of dead layer thickness caused a decrease in detector efficiency. Thus, the influence of the increase of dead layer thickness on the decrease in detector efficiency is an interesting problem, especially for a coaxial HPGe p-type detector.

The coaxial HPGe p-type detector has an N<sup>+</sup> contact which covers the front and side surfaces of germanium crystal and connects to the positive electrode. It is formed by the diffusion of lithium atoms into the germanium crystal and considered as a completely inactive material.

The energy absorbed in the dead layer provides a signal but it is reduced as a result of trapping or delay or other effects. It cannot contribute to the total photon energy absorption. This contact is called the “dead layer” or the “inactive germanium layer”.

An accurate detector model should be developed in order to obtain a good accuracy in the output of the calibration simulation. An important parameter in the detector model is the thickness of any absorber layer surrounding the germanium crystal, particularly, the thickness of the inactive germanium layer. The absence of any information about this parameter is the main reason why Monte Carlo calculated efficiencies do not reproduce properly the experimental values.

## 2. Experimental Arrangement

The standard sources used for the experiment were prepared with the multi-gamma standard solution commercially supplied by Ciemat in Spain.

The preparation technique of the water standard sources was based on Samat et al. (1995) report. The quantitative determination of the activity was based on precise gravimetric dispensation of the standard solution.

The gamma cocktail solution covering a wide energy range (50–1900 keV). The radionuclides contained in the source solution and their activities are listed in Table 1.

Some studies (Boson et al., 2008; Andreotti et al., 2014) suspected that the DL could not be uniform. For the purpose to study the DL with more precise and to see how its thickness vary in different parts of detector, the study was conducted in two parts; the first focus on the front DL and the second on the lateral DL. For this goal, two bulky sources S1 and S2 with different geometry are used.

Determination of the crystal active volume is very important, gamma higher energies may not be affected by this layer, the rays can penetrate this layer with a low probability of interaction and attenuation will take place at depth of the crystal. A Marinelli beaker was considered for this analysis, as it is one of the most commonly used sample container for environmental radioactivity measurements.

However, the experimental efficiency calibration curves for a HPGe detector were determined for the precedent measuring geometries containing aqueous solution cocktail as follows;

A cylindrical source (S1) of 60 ml volume, which has the same diameter as the crystal detector  $2R=5.1\text{cm}$  and  $H=3.06$ ; it was placed directly on the detector to determine the front DL (Fig. 1).

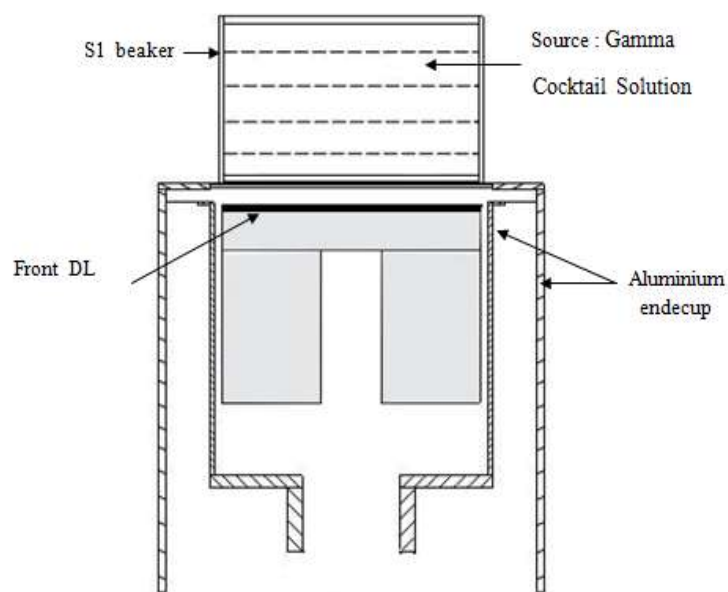
Specially for studying the lateral DL and to determine the aluminum cap thickness, a cylindrical source (S2) – which covers the outer side of the detector – made in our laboratory (Fig. 2), S2 has as dimensions:  $R_{\text{in}}=3.85\text{ cm}$  (inner radius),  $R_{\text{out}}=5.85\text{ cm}$  (outer radius), its upper and lower surfaces at the same level as that of germanium

### CAPÍTULO III

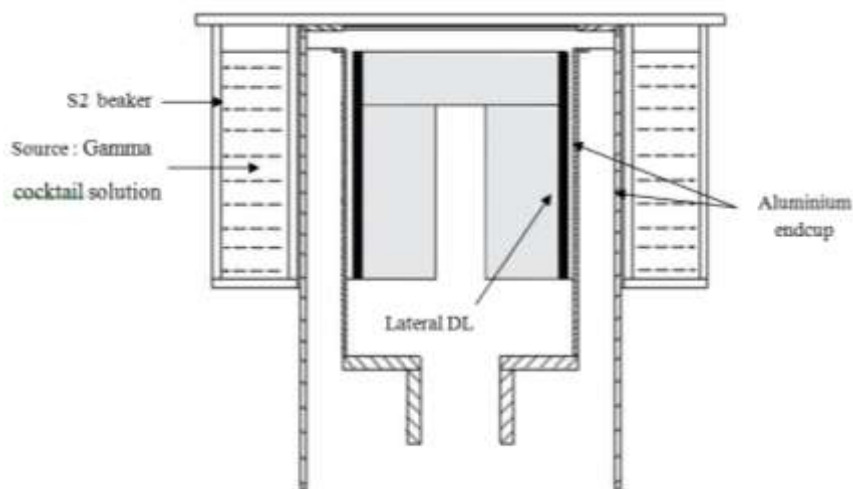
Monte Carlo analysis of the influence of germanium dead layer thickness on the HPGe gamma detector experimental efficiency measured by use of extended sources

crystal.  $H_{up}-H_{low} = 4.95$  cm and filled with  $V=245$  ml of gamma cocktail while being careful of the complete absence of any trace of the cocktail in the front side.

The material of sample containers is a polyethylene, the absorption by this material considered as negligible and the acquisition time for each measurement was high enough to make the statistical uncertainties less than 3% (Fig.3).



*Fig. 1. Schematic figure of a S2 beaker source used for the frontal DL analysis.*



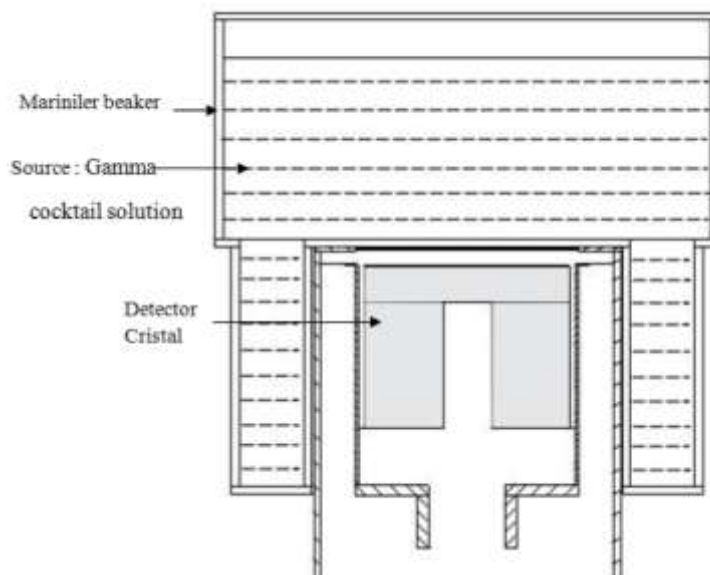
*Fig. 2. Schematic Figure of a S2 beaker source used for the lateral DL analysis.*



### CAPÍTULO III

Monte Carlo analysis of the influence of germanium dead layer thickness on the HPGe gamma detector experimental efficiency measured by use of extended sources

1 l Marinelli beaker was the third source used for the determination of the crystal active volume (Fig. 3).



*Fig. 3. Schematic figure of HPGe with a Marinelli beaker source.*

**Table 1.** Activities of the experimental sources

Nuclide	Energy (keV)	Activity <sup>a</sup> (Bq)		
		Source (1)	Source (2)	Marinelli
Am-241	59.54	127.99	1367.24	98.15
Cd-109	88.03	836.57	4222.57	31.81
Co-57	122	126.52	374.55	69.48
Co-57	136.5	126.52	374.55	69.48
Ce-139	165.9	143.75	119.91	120.45
Sn-113	391.7	355.31	13.94	28.27
Cs-137	661.6	162.75	1704.97	287.59
Y-88	898	645.89	257.99	60.20
Co-60	1173.2	280.98	2534.74	506.93
Co-60	1332.5	281.06	2534.74	507.59
Y-88	1836	687.30	257.99	64.06

<sup>a</sup> Overall uncertainties in activity are approximately 4%.

### **3. Monte-Carlo Efficiency Calculation**

The Monte Carlo N-Particles Transport Code (MCNP) is an advanced Monte Carlo simulation program containing all necessary cross-section data for neutron, photon and electron transport calculations. The MCNPX-2.7 version Pelowitz (2011) is suitable for modeling the detector response since it contains a tally F8 which is specific for detector pulse height determination. Therefore, the detection process is simulated by using MCNPX-2.7 to obtain pulse height per emitted particle in the source that is absolute efficiency for each spectrum peak in the source and modeled geometry.

The number of total histories considered in each run must be large enough to obtain tally results with the minimum uncertainty associated with the calculated efficiency. We generally obtained a relative error of no more than 0 .005.

### **4. Results and Discussion**

#### **4.1. Analysis of HPGe Efficiency**

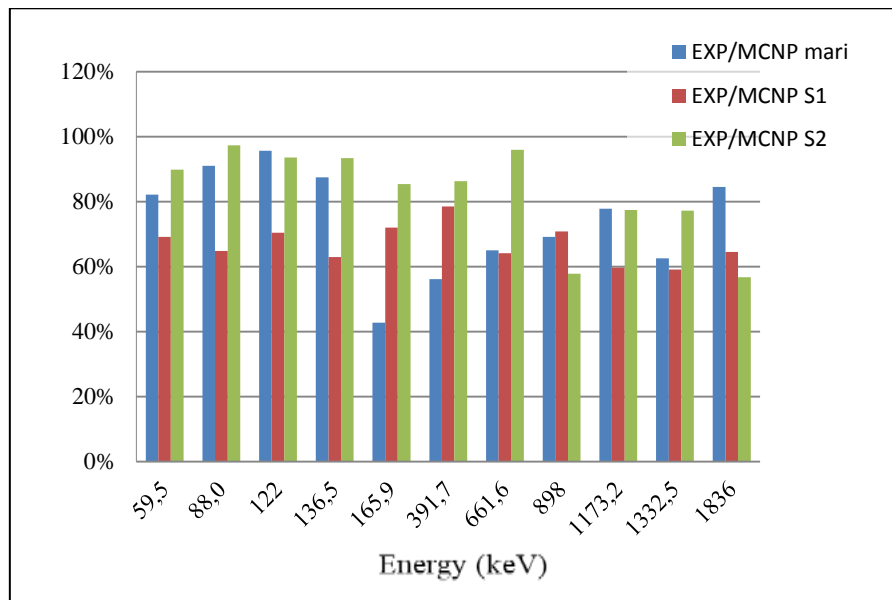
The first modeling of the detector was performed using data supplied by the manufacturer which did not show any information about the dead layer. With this modeling the efficiency was calculated for each source used in this work and the results of simulation are listed in table 2. MCNPX-to-experimental efficiency ratios are plotted versus the energy on Fig. 4.

### CAPÍTULO III

Monte Carlo analysis of the influence of germanium dead layer thickness on the HPGe gamma detector experimental efficiency measured by use of extended sources

*Table 2. Calculated and experimental efficiencies for different sources geometry.*

Energy (keV)	Marinilli MCNPX	Marinilli EXP	Source(1) MCNPX	Source(1) EXP	Source(2) MCNPX	Source(2) EXP
59.54	4.19E-02	3.44E-02	1.17E-01	8.09E-02	7.09E-02	6.37E-02
88.03	4.36E-02	3.97E-02	1.11E-01	7.20E-02	7.55E-02	7.35E-02
122	3.83E-02	3.66E-02	9.82E-02	6.92E-02	6.99E-02	6.54E-02
136.5	3.89E-02	3.40E-02	9.13E-02	5.74E-02	6.58E-02	6.14E-02
165.9	3.53E-02	2.94E-02	7.97E-02	5.74E-02	5.91E-02	5.05E-02
391.7	1.67E-02	1.51E-02	3.51E-02	2.76E-02	2.76E-02	2.38E-02
661.6	1.06E-02	9.39E-03	2.35E-02	1.51E-02	1.71E-02	1.64E-02
898	8.17E-03	6.89E-03	1.69E-02	1.20E-02	1.83E-02	1.06E-02
1173.2	6.54E-03	5.65E-03	1.43E-02	8.52E-03	1.24E-02	9.58E-03
1332.5	5.87E-03	5.09E-03	1.28E-02	7.57E-03	1.11E-02	8.54E-03
1836	4.34E-03	3.67E-03	9.61E-03	6.20E-03	9.54E-03	5.41E-03



*Fig. 4. Measured-to-Calculated efficiency ratios for different sources geometry.*

Fig.4. shows for all energies of the cocktails source and for all geometries used that the measured-to-calculated efficiency ratio is less than 1. Thus, to enhance the obtained results our developed simulation model needs to be modified in order to introduce the crystal inactive part in the detector. Calculations are performed for each energy and

## CAPÍTULO III

### Monte Carlo analysis of the influence of germanium dead layer thickness on the HPGe gamma detector experimental efficiency measured by use of extended sources

---

different thickness of the dead layer which is tuned until reaching an efficiency value closer to the experiment (Fig. 5 and 6).

#### 4.2. Effect of Inactive Layer

The thickness of the inactive layer was slowly varied in the detector model by 0.1 mm and 0.2 mm each time for the source S1 and the source S2, respectively, until the deviation from the experimental efficiency was less than 3%.

Among the results obtained, we select the values of DL thickness that reduces the discrepancy between simulation and experiment and that can be the appropriate faith for several energies on the studied energy range.

##### 4.2.1. The Front Inactive Layer

The efficiency for the lowest energy peaks (59.54 keV of Am-241) and (88.03 keV of Cd-109) were evaluated by use of the HPGe detector model. A good agreement was achieved. Calculated/Experiment ratios of 1.014 and 1.019 were obtained for an inactive layer thickness of 0.25 mm and 0.8 mm respectively.

The Co-57 has 2 peaks. The first at 122 keV which produced an agreement ratio=0.982 for 1.4 mm thickness layer and the second one in 136 keV with (Ce-139; 165 keV) and (Sn-113; 391.7 keV) peaks were achieved a good agreement: 1.026; 0.982 and 1.022 ratio, respectively, when 2 mm thickness was used, Next, Cs-137 was taken as the reference nuclide for efficiency agreement. The calculated-to-experimental ratios was found to be 0.99 when 3.6 mm thickness was used, and (1.008; 1.037) for (898 keV; 1836 keV) corresponding to the Y-88 nuclide.

Finally, (Co-60; 1173 keV and 1332 keV) was used to find the inactive layer thickness able to obtain a good agreement between calculated and measured efficiencies. A ratio equal to 1.004 and 1.020 were obtained for a thickness of 4.6 mm (Table 3).

### CAPÍTULO III

Monte Carlo analysis of the influence of germanium dead layer thickness on the HPGe gamma detector experimental efficiency measured by use of extended sources

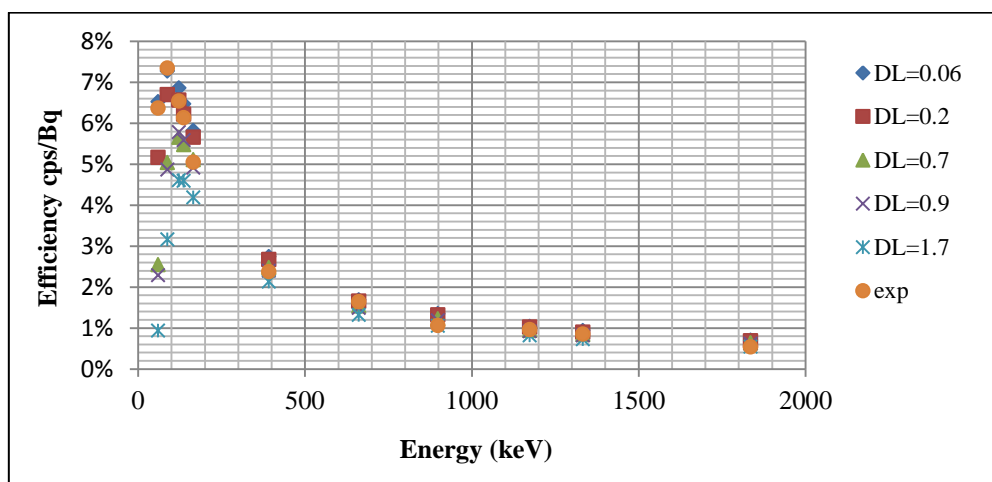


Fig. 5. Experimental and MCNPX efficiency calculated with S1 for different Ge dead layer thicknesses.

Table 3. Calculated-to-experimental efficiency ratios for different Ge dead-layer thicknesses. Source: using S1.

Nuclide	Energy (keV)	Ge dead layer thickness (mm)					
		0.25	0.8	1.4	2	3.6	4.6
Am-241	59.54	1.014	0.49	0.238	0.125	0.039	0.14
Cd-109	88.03	1.353	1.019	0.757	0.568	0.276	0.157
Co-57	122	1.327	1.146	0.982	0.844	0.566	0.163
Co-57	136.5	1.503	1.329	1.162	1.026	0.737	0.197
Ce-139	165	1.330	1.207	1.086	0.982	0.754	0.197
Sn113	391.7	1.236	1.163	1.092	1.022	0.861	0.41
Cs-137	661.6	1.381	1.307	1.232	1.161	0.995	0.905
Y-88	898	1.378	1.308	1.235	1.169	1.008	0.919
Co-60	1173.2	1.495	1.420	1.340	1.271	1.101	1.004
Co-60	1332.5	1.504	1.432	1.358	1.288	1.118	1.020
Y-88	1836	1.381	1.318	1.249	1.191	1.037	0.953

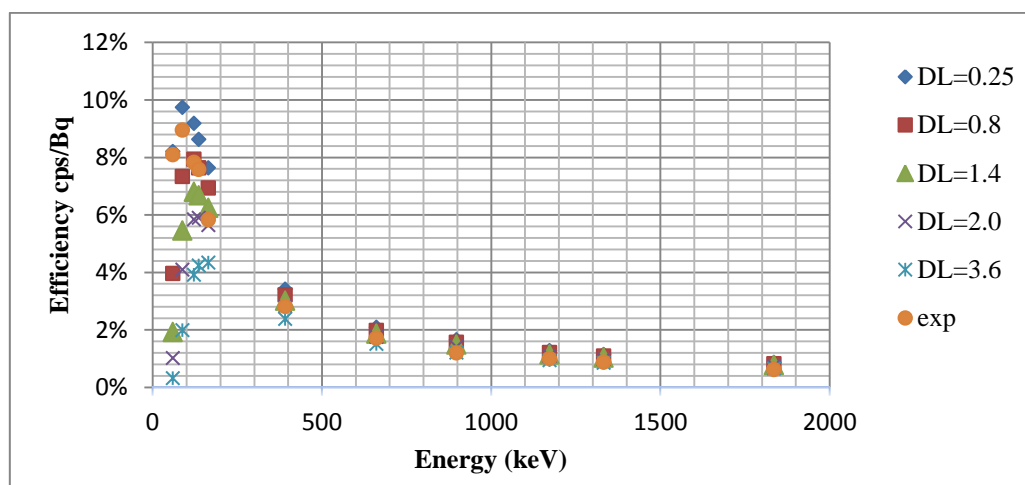
#### 4.2.2. The Lateral Inactive Layer

We went to the lateral part of the detector. From the Table 4 we can see that for the energies (Am-241; 59.54 keV) and (Cd-109; 88.03 KeV), a good agreement was achieved for a thickness of 0.06 mm with the ratios 1.025 and 0.990.

For the energies 122 keV and 136 keV matching the nuclide Co-57, the value 0.2 mm provides ratios 1.008 and 1.013 and also gives the ratio 1.009 to the energy (Cs-137; 661 keV), a good agreement 0.973 and 1.007 is realized if the thickness is 0.9 mm for the energies 165 and 391.

The energies emitted by Co-60 gives the MCNPX to experimental efficiency ratios equal to 0.989 and 0.992 for 0.7 mm of the dead layer.

Finally, the energies (Y-88; 898 keV, 1836 keV) were used to find the inactive layer thickness able to obtain a good agreement between calculated and measured efficiencies. A ratio equal to 99.57 and 1.014 were obtained for a thickness of 1.7 mm.



*Fig. 6. Experimental and MCNPX efficiency calculated with S2 for different Ge dead layer thicknesses.*

The thickness of the dead layer on a cocktail of energy which gives a good coincidence between the efficiency measured and the efficiency calculated by MCNPX obtained with the first geometry S1 is not the same founded for the second source S2 and it was observed over the whole energy range.

### CAPÍTULO III

Monte Carlo analysis of the influence of germanium dead layer thickness on the HPGe gamma detector experimental efficiency measured by use of extended sources

For instance, for the lowest energy (Am-241; 59.54 keV) the hypothetical thickness of the dead layer surface determined by the source S1 is 0.25 mm but we found that is equal to 0.06 mm for the lateral part. For an average energy (Sn-113; 391.7 keV) the thickness determined by the source S1 is 2 mm in exchange a 0.9 mm determined by the source S2. For the energy (Y88; 1836 keV) we found the thickness 3.6 and 1.7 for the sources S1 and S2 respectively. Hence, for all nuclides cocktail, the hypothetical thickness of the side dead layer is thinner than the superficial.

**Table 4.** Calculated-to-experimental efficiency ratios for different Ge dead-layer thicknesses. source Using S2

Nuclide	Energy (keV)	Ge dead layer thickness (mm)				
		0.06	0.2	0.7	0.9	1.7
Am-241	59.54	1.025	0.811	0.4	0.389	0.56
Cd-109	88.03	0.99	0.912	0.686	0.308	0.468
Co-57	122	1.049	1.004	0.866	0.149	0.308
Co-57	136.5	1.054	1.014	0.892	0.029	0.064
Ce-139	165	1.154	1.121	1.012	0.973	0.83
Sn113	391.7	1.153	1.125	1.043	1.008	0.895
Cs-137	661.6	1.03	1.01	0.939	0.912	0.808
Y-88	898	1.275	1.248	1.158	1.124	0.996
Co-60	1173.2	1.086	1.066	0.99	0.962	0.853
Co-60	1332.5	1.096	1.056	0.992	0.964	0.853
Y-88	1836	1.307	1.274	1.18	1.147	1.015

#### 4.3. Analysis of the Influence of Active Volume on Detection Efficiency

The effect of both shielding and detection due to active volume on the detector efficiency, and especially its dependence on energy was confirmed by varying the germanium active volume while maintaining the same inactive layer. When the inner diameter of the detector cavity is varied (with a step of 1 mm), some active germanium is replaced by void, or vice versa. Thus only the inner void and the germanium active volume are modified to perform this analysis.

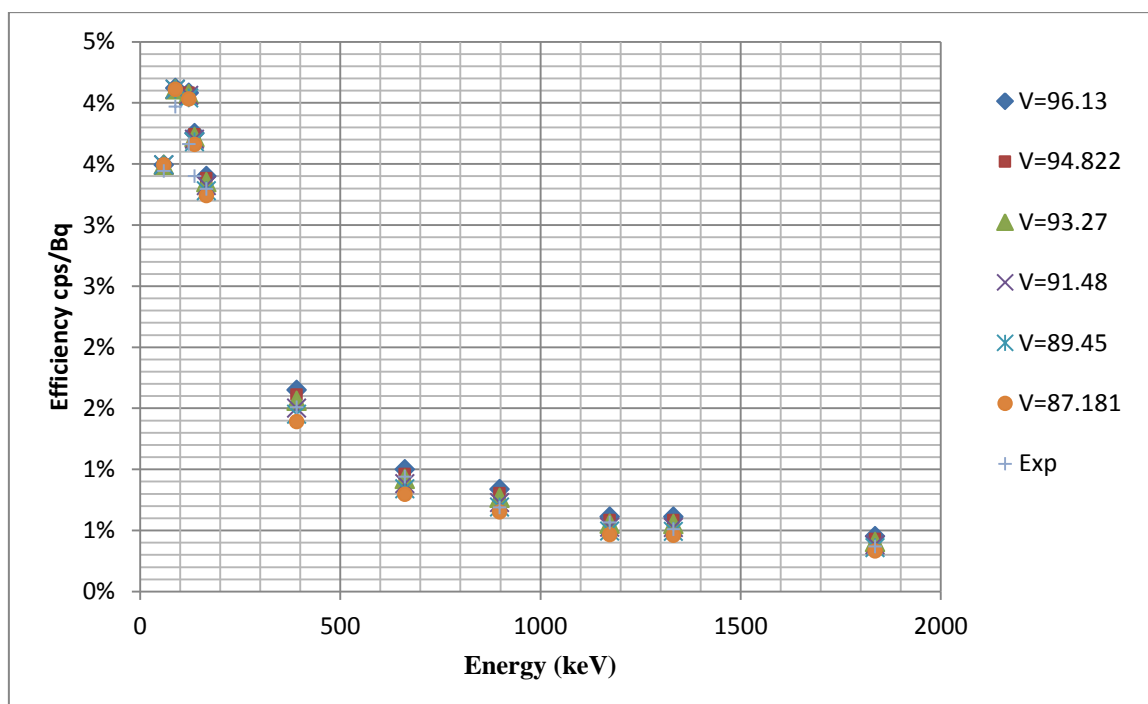
### CAPÍTULO III

Monte Carlo analysis of the influence of germanium dead layer thickness on the HPGe gamma detector experimental efficiency measured by use of extended sources

From preliminary calculations; we found that when the active germanium volume is decreased, efficiency decreases for all energies except for the lowest ones (Am-241) and (Cd-109). In that case, the efficiency slightly increases.

Furthermore, for the energy range 90–200 keV, the efficiency barely decreases when the active volume is reduced, while it does so more strongly for higher energies. Therefore, the best agreement between estimated and measured efficiencies can be expected when reducing both dead layer thickness and active germanium volume.

Results indicated that reduction of the dead layer improves the agreement for lower energies; however reduction of the active volume has a greater influence for higher energies. To verify this conclusion, new MCNPX calculations were performed for a dead layer thickness equal to 0.25 mm superficially and 0.06 mm laterally, and six different decreasing active germanium volumes including the original ( $V=94.821 \text{ cm}^3$ ).



*Fig. 7. Experimental and MCNPX efficiency calculated with Marinell for different Ge active volumes.*



### CAPÍTULO III

Monte Carlo analysis of the influence of germanium dead layer thickness on the HPGe gamma detector experimental efficiency measured by use of extended sources

*Table 5. Calculated-to-experimental efficiency ratios for different Ge active volumes*

Nuclide	Energy (keV)	Volume ( cm <sup>3</sup> )					
		V1=96.135	V2=94.822	V3=93.270	V4=91.479	V5=89.450	V6=87.181
Am-241	59.54	1.015	1.015	1.015	1.015	1.015	1.014
Cd-109	88.03	1.037	1.037	1.036	1.036	1.035	1.035
Co-57	122	1.116	1.114	1.111	1.108	1.104	1.101
Co-57	136.5	1.103	1.099	1.094	1.089	1.083	1.076
Ce-139	165.9	1.112	1.104	1.094	1.084	1.072	1.059
Sn-113	391.7	1.096	1.065	1.032	0.998	0.961	0.923
Cs-137	661.6	1.064	1.023	0.981	0.939	0.894	0.848
Y-88	898	1.217	1.166	1.112	1.057	1.001	0.943
Co-60	1173.2	1.084	1.034	0.982	0.932	0.877	0.822
Co-60	1332.5	1.200	1.14	1.085	1.025	0.963	0.901
Y-88	1836	1.233	1.169	1.106	1.041	0.973	0.903

Calculated efficiencies with the modified model are listed in fig. 7. Comparison of simulation and experimental results is also performed and illustrated in Table 5, where the calculated-to-experimental efficiency ratio is listed for different active volumes.

As shown in Table 5, the ratios and uncertainties are practically identical for all volumes when energy is lower than 130 keV. The ratios and uncertainties are pretty close for medium energies (165.9 keV and 391.7 keV) but at the higher energies (Cs-137, Y-88 and Co-60) the differences become evident. There is a total overlapping of ratios for energies lower than 600 keV but they only partially overlap for higher energies.

The ratios for the original volume are independent for higher energies meanwhile they are practically unchanged for the rest of peaks. In fact, we can see that the ratio is maintained around 1.01 for the lowest energy and for all of the modeled volumes. On the other hand, the ratio for the highest energy in the solution decreases from 1.17 down to 0.90 (Table 6 and 7).

Therefore, a better agreement with experimental measurements was obtained for a dead layer thickness equal to 0.25 mm superficially and 0.06 mm laterally when a V4 detection active volume was modeled.

#### 4.4. Analysis of aluminum thickness

Analysis of the efficiency sensitivity to the aluminum cap thickness was performed with the source S2. The aluminum layer thickness was varied in our model from 1.5 mm (the value provided by manufacturer) to 3.5 mm in increments of 0.4 mm. Calculated and experimental efficiencies are listed in Table 6, and the calculation-to-measurement ratio is shown in Table 7. As can be seen from these data, the calculated-to-experimental efficiency ratio varies slightly with the aluminum thickness. In fact, taking uncertainty into account, there is an overlap throughout all columns in Table 7. This indicates that the variation of aluminum thickness is not significant and the influence of this parameter on efficiency is of minor importance. Also, it can be noted that calculation made with larger absorber layer (3 mm) doesn't produce a significant variation of the calculated efficiency when compared to the obtained one for the narrow layer (1.5 mm) for higher energies, but a greater deviation from experimental efficiency for the lower ones is seen.

*Table 6. Efficiency for different aluminum thicknesses.*

Nuclide	Energy (keV)	Aluminum thickness (mm)					
		1.5	1.9	2.3	2.7	3.1	3.5
Am-241	59.54	6.90E-02	6.66E-02	6.42E-02	6.19E-02	5.97E-02	5.76E-02
Cd-109	88.03	7.13E-02	6.96E-02	6.79E-02	6.62E-02	6.46E-02	6.30E-02
Co-57	122	6.92E-02	6.78E-02	6.64E-02	6.51E-02	6.38E-02	6.24E-02
Co-57	136.5	6.36E-02	6.24E-02	6.12E-02	6.00E-02	5.89E-02	5.78E-02
Ce-139	165	5.76E-02	5.66E-02	5.56E-02	5.46E-02	5.36E-02	5.27E-02
Sn113	391.7	2.65E-02	2.61E-02	2.58E-02	2.55E-02	2.52E-02	2.48E-02
Cs-137	661.6	1.64E-02	1.62E-02	1.60E-02	1.59E-02	1.57E-02	1.56E-02
Y-88	898	1.25E-02	1.24E-02	1.23E-02	1.22E-02	1.21E-02	1.20E-02
Co-60	1173.2	7.67E-03	7.61E-03	7.56E-03	7.50E-03	7.44E-03	7.39E-03
Co-60	1332.5	9.51E-03	9.44E-03	9.38E-03	9.31E-03	9.25E-03	9.18E-03
Y-88	1836	6.65E-03	6.61E-03	6.57E-03	6.54E-03	6.50E-03	6.46E-03

## CAPÍTULO III

Monte Carlo analysis of the influence of germanium dead layer thickness on the HPGe gamma detector experimental efficiency measured by use of extended sources

*Table 7. Calculated-to-experimental efficiency ratios for different aluminum thicknesses*

Nuclide	Energy (keV)	Aluminium thickness (mm)					
		1.5	1.9	2.3	2.7	3.1	3.5
Am-241	59.54	1.083	1.045	1.008	0.972	0.938	0.904
Cd-109	88.03	0.97	0.947	0.923	0.901	0.879	0.857
Co-57	122	1.058	1.037	1.016	0.995	0.975	0.955
Co-57	136.5	1.036	1.017	0.997	0.978	0.96	0.942
Ce-139	165	1.140	1.120	1.100	1.081	1.062	1.043
Sn113	391.7	1.112	1.098	1.084	1.070	1.057	1.043
Cs-137	661.6	0.997	0.987	0.978	0.968	0.958	0.949
Y-88	898	1.179	1.170	1.160	1.150	1.140	1.130
Co-60	1173.2	0.801	0.795	0.789	0.783	0.777	0.771
Co-60	1332.5	1.114	1.106	1.098	1.090	1.083	1.075
Y-88	1836	1.230	1.222	1.215	1.208	1.201	1.194

## 5. Conclusions

The performed calculations in this analysis showed that the DL thickness of the top surface does not have the same value as the DL in lateral surfaces and that an increase in this thickness, either laterally or superficially, causes decrease in calculated efficiency. Nevertheless, the details are different depending on the examined peak energy. It is also different for aluminum cap and germanium, as these materials have different absorbing capacities. Furthermore, when the inactive germanium layer is increased, not only greater shielding but also a smaller detection volume is introduced into the model.

A good agreement between calculated and measured efficiencies is obtained when we introduce in the detector model an inactive germanium layer thickness that is not determined by the manufacturer. Lower energies are more sensitive to the change in the dead layer thickness; however the variation of the active volume has a clear effect on the higher energies. For all energy peaks included in the calibration, the best agreement with experimental efficiency was found when using a combination of a small thicknesses of the front and lateral inactive germanium layers of 0.25 mm and 0.06 mm respectively and the detection active volume  $V_4=91.479 \text{ cm}^3$ .

## CAPÍTULO III

Monte Carlo analysis of the influence of germanium dead layer thickness on the HPGe gamma detector experimental efficiency measured by use of extended sources

---

### References

Andreotti, E., Hult, M., Marissens, G., Lutter, G., Garfagnini, A., Hemmer, S., von Sturm, K., 2014. Determination of dead-layer variation in HPGe detectors. *Appl. Radiat. Isot.* 87, 331–335.

Budjas, D., Heisel, M., Maneschg, W., Simgen, H., *Appl. Radiat. Isot.*, 2009. Optimisation of the MC-model of a p-type Ge-spectrometer for the purpose of efficiency determination. *Appl. Radiat. Isot.* 67, 706–710.

Boson, J., Agren, G., Johansson, L., 2008. A detailed investigation of HPGe detector Response for improved Monte Carlo efficiency calculations. *Nucl. Instrum. Methods A* 587, 304–314.

Garcia-Talavera, M., Neder, H., Daza, M.J., Quintana, B., 2000. Towards a proper modeling of detector and source characteristics in Monte Carlo simulations. *Appl. Radiat. Isot.* 52, 777–783.

Huy, N.Q., Binh, D.Q., An, V.X., 2007. Study on the increase of inactive germanium layer in a high-purity germanium detector after a long time operation applying MCNP. *Nucl. Instrum. Methods A* 573, 384–388.

Pelowitz, D.B., 2011. *MCNPX Users Manual version 2.7* Los Alamos National Laboratory Report LA-CP-11-00438.

Rodenas, J., Pascual, A., Zarza, I., Serradell, V., Ortiz, J., Ballesteros, L., 2003. Analysis of the influence of germanium dead layer on detector calibration simulation for environmental radioactive samples using the Monte Carlo method. *Nucl. Instrum. Methods A* 496, 390–399.

Samat, S.B., Oi, Y., Taki, M., Manabe, I., Yoshida, M., Minami, K., 1995. Characteristics of prepared gamma-ray calibration sources for radioactivity measurement of environmental and radiation control samples (JAERI-Tech 95-010). Japan Atomic Energy Research Institute.

## CAPÍTULO III

Monte Carlo analysis of the influence of germanium dead layer thickness on the HPGe gamma detector experimental efficiency measured by use of extended sources

---

## CAPÍTULO IV

A cluster analysis of back trajectories to study the behaviour of radioactive aerosols in the south-east of Spain

---

## CAPÍTULO IV. Artículo 2º

---

A cluster analysis of back trajectories to study the behaviour of radioactive aerosols in the south-east of Spain

---

## CAPÍTULO IV

A cluster analysis of back trajectories to study the behaviour of radioactive aerosols in the south-east of Spain

---



## A cluster analysis of back trajectories to study the behaviour of radioactive aerosols in the south-east of Spain



F. Piñero-García <sup>a</sup>, M.A. Ferro-García <sup>a,\*</sup>, E. Chham <sup>a</sup>, M. Cobos-Díaz <sup>a</sup>,  
P. González-Rodelas <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Radiochemistry and Environmental Radiology Laboratory, Inorganic Chemical Department, Faculty of Sciences, University of Granada, 18077 Granada, Spain

<sup>b</sup> Departamento de Matemática Aplicada, Universidad de Granada, ETS de Ingeniería de Caminos, Canales y Puertos, C/ Severo Ochoa, s/n. 18071 Granada, Spain

### Abstract

This research is focused on the study of the influence of the air masses together with the local meteorological fluctuations on the amount of radioactive elements in aerosols at surface air of the southeastern of Iberian Peninsula. The radioactivity in aerosols has been determined by measuring the concentration activity of Gross  $\beta$  and  $^7\text{Be}$  from January 4<sup>th</sup>, 2011 to December 31<sup>st</sup>, 2013. The activity concentration ( $\text{Bq/m}^3$ ) of gross beta was measured by  $\alpha/\beta$  Low-Level counter, whereas the activity concentration of  $^7\text{Be}$  ( $\text{Bq/m}^3$ ) was detected by gamma spectrometry ( $E_\gamma = 477.6 \text{ KeV}$ , Yield = 10.42%). The air mass origins have been set using k-means clustering analysis of daily 72-h kinematic 3D backward trajectories at 500 m, 1500 m and 3000 m of altitude. Finally, a multiple Regression Analysis (MRA) has been carried out in order to determine the influence of the origins and trajectories of the air masses and local meteorology variations on the evolution of Gross  $\beta$  and  $^7\text{Be}$  activity concentration. In conclusion, the results of the current research demonstrate that the re-suspended mineral dust from Northern Africa transported by Mediterranean air masses at low altitude (500 m) and African air masses at high altitude (3000 m) increases the radioactivity concentration in aerosols at the surface atmosphere. In addition, the opposite influence of the Saharan intrusions at 1500 m of altitude on the behaviour of  $^7\text{Be}$  aerosols deserves special attention.



## CAPÍTULO IV

A cluster analysis of back trajectories to study the behaviour of radioactive aerosols in the south-east of Spain

---

**Keywords:** Aerosols; Backward trajectories; Saharan intrusions; Cluster analyse; Gross beta;  $^7\text{Be}$ .

### Highlights

- African mineral dust at 3000 m increase the activity concentration of  $^7\text{Be}$ -aerosols.
- Saharan intrusions close to boundary layer could remove  $^7\text{Be}$ -aerosols from troposphere.
- The raise of suspended particulates in the atmosphere increases the Gross  $\beta$  activity.
- Mediterranean and African air masses favour the entrance of the radionuclides.

## 1. Introduction

The European Commission assesses that the radioactivity in the atmosphere is mainly produced by natural sources such as Earth's crust (exhalation of Radon), volcanic eruption, re-suspension of soil dust and cosmic radiation without forgetting anthropogenic contribution (like: nuclear weapons testing or nuclear accident, coal combustion, agricultural fertilizers, etc.) (Rahim Mohamed et al., 2013). Several authors have researched about the behaviour of natural radionuclides in the atmosphere (Długosz-Lisiecka and Bem, 2012, Papastefanou 2008, 2010, Ioannidou, 2011, Tositti et al., 2014, Baskaran, 2011). Once those radionuclides are released to the atmosphere they are adsorbed selectively and strongly to the surface of the aerosols as free isotopes, oxides, ions or small molecular agglomerates generating radioactive aerosol (Papastefanou 2009). Their activity concentrations are influenced by its production rate, atmospheric dispersion, atmospheric transport, rate of radioactive decay, decay products and half-life. In addition, the radioisotopes adhered to atmospheric aerosols with half life higher than one day will be affected by dry and wet deposition processes. Therefore, the atmospheric distribution of the radioactive aerosols depends on convection currents in the troposphere as well as the local climate, pollution and topography of the region.

In the current research, the radioactivity in aerosols has been characterized by activity concentration of  $^7\text{Be}$  and Gross  $\beta$  activity. Previous results have shown that  $^7\text{Be}$  is the main radionuclide found in the atmospheric aerosols of Granada (Spain) (Azahra et al., 2003; Piñero-García et al. 2012).  $^7\text{Be}$  is a natural cosmogenic radionuclide, which is mainly produced by spallation reactions of primary components of cosmic rays such as protons and neutrons with light atmospheric nuclei elements, like carbon, oxygen and nitrogen (Papastefanou, 2009). The production of  $^7\text{Be}$  is influenced by the solar cycle, the cosmic ray rate and the altitude (Hötzl et al., 1991; Azahra et al., 2003; Papastefanou and Ioannidou, 2004; Cannizzaro et al., 2004, Piñero-García and Ferro-García 2013). In fact, its production decreases exponentially with altitude; about 70% of  $^7\text{Be}$  is produced in the stratosphere while the remaining 30% it is formed in the upper layers of troposphere (Lal and Peters, 1967; Kathren, 1984). Once  $^7\text{Be}$  is generated, it is rapidly attached onto predominantly sub-micron-sized aerosols particles (Bondietti et al., 1987; Papastefanou, 2009).

## CAPÍTULO IV

### A cluster analysis of back trajectories to study the behaviour of radioactive aerosols in the south-east of Spain

---

Otherwise, Gross  $\beta$  activity is used for monitoring program as a method of screening samples for relative levels of radioactivity (Huang et al. 2009). This method does not take into account the radionuclide responsible of the emission, however, its long-term monitoring provide useful information about the behaviour of  $\beta$  radionuclides adsorbed on the surface of the aerosols and therefore about the processes that occurred in the surface levels of the atmosphere. This index is mainly controlled from the naturally occurring radioisotopes released from Earth's upper crust to the atmosphere, particularly by  $^{222}\text{Rn}$  decay products;  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{210}\text{Bi}$  (Kitto et al., 2005, Dueñas et al., 2005, 2009; Camacho et al., 2009). Although, some references like Hernandez et al. (2007) states that during some events, the activity concentration of radionuclides like  $^{40}\text{K}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  or also  $^{137}\text{Cs}$  could be an important contribution to the Gross  $\beta$  index.

Since the sources of Gross  $\beta$  and  $^7\text{Be}$  are different, it is interesting to determine the synoptic-scale influence of air masses (origin and pathway) on radioactive aerosols (Lozano et al., 2012; Hondula et al., 2010). On the one hand, the effects of the air masses on  $^7\text{Be}$ -aerosols will allow understanding the upper exchange of the air masses between the low stratosphere and high troposphere towards the ground levels. On the other hand, the study of the influence of the air masses origin on Gross  $\beta$  activities will provide information about the behaviour of continental aerosol and the important contribution of radionuclides coming from the re-suspension of soil dust. For that purpose, the cluster analysis of backward trajectories is a useful tool to find air masses patterns in the atmospheric pressure of Polar Regions and areas of the ocean, which have a significant impact on land climate (Borge et al., 2007; Capel Molina, 1981; Toledano, 2008; Calvo et al. 2010). To complete this study, it will be necessary to analyses the influence of local meteorological variables like air temperature, rainfalls or wind directions, since they are responsible for the behaviour of aerosols at surface levels of the atmosphere.

In the southeast of Iberian Peninsula, the influence of Saharan dust intrusion on radioactive aerosols deserves special attention, since it is the major mineral dust source (emissions estimated:  $600\text{--}700\cdot 10^6$  t/y) (Escudero et al., 2011). In fact, some researchers estimate that the contribution of the Saharan mineral dust to the levels of PM10, recorded in the Western Mediterranean, range between 2 and 4  $\text{mg}/\text{m}^3$  per year (Escudero et al., 2011; Prospero, 1999; Querol et al., 2009). In addition, the Saharan

## CAPÍTULO IV

### A cluster analysis of back trajectories to study the behaviour of radioactive aerosols in the south-east of Spain

---

dust is transported to several places of Southern Europe and across the Atlantic Ocean; even Saharan particles were detected in the Southeast of the United States (Escudero et al., 2011; Prospero, 1999; Querol et al., 2009). In addition, the Saharan dust is transported to several places of Southern Europe and across the Atlantic Ocean; even Saharan particles were detected in the Southeast of the United States (Escudero et al., 2011; Prospero, 1999; Querol et al., 2009). So, the entrance of desert particulate matter in the upper layer of the atmosphere and its transport around long distance can cause important changes on the environmental radioactivity levels of different areas (Hernández et al., 2007).

Therefore, the aim of the current research is to study the influence of the origin and pathway of air masses, together with the effects of local meteorological fluctuations on radioactivity in aerosols at surface air of Granada, focusing our interest on the impact of Saharan intrusions on radioactive aerosols.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Sampling

The current study has been carried out in Granada during a period of three consecutive years. From January of 2011 to December of 2013, atmospheric aerosols were weekly collected on a cellulose filter of 4.2 cm of effective diameter and 0.8  $\mu\text{m}$  of pore size, using an air sampler, Radeco AVS-60A. The samples were taken in continuous during the week according to the recommendations of the measurements protocols of Spanish Nuclear Safety Council (CSN) (Herránz et al., 2005; Baeza et al., 2005). The mean effective collection time was about 166 h and the average volume of collected air was, approximately, 870  $\text{m}^3$  per week, with a flow rate between 75 and 100 L/min. The air sampler is located on the roof of the Faculty of Sciences (15 m above ground level) at the University of Granada, Spain, (37°10'50"N, 3°35'44"W, and 687 a.s.l). After the sampling, the filters were placed in a Petri dish and then they were stored in desiccators until the measurement to avoid contamination or alteration of the samples.

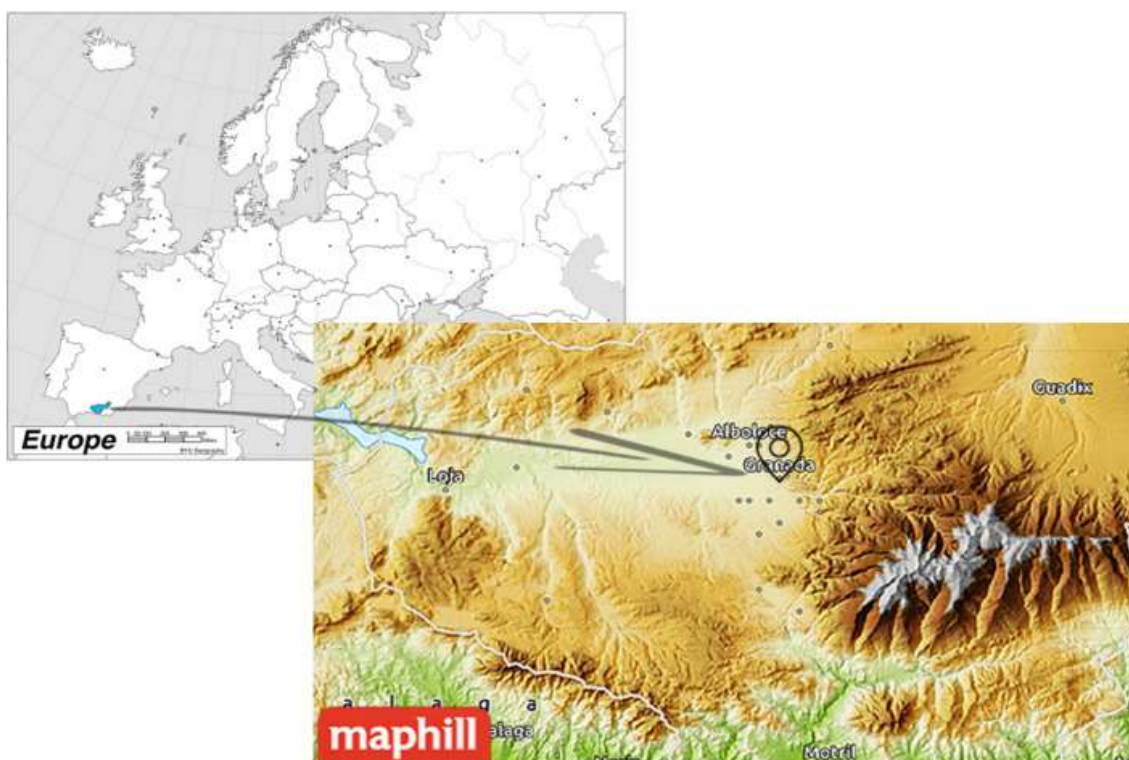
Granada is an urban nucleus, non-industrialized and medium-sized city of Andalusia (Spain) located in the southeast of Iberian Peninsula (Fig. 1). It is placed in a natural

## CAPÍTULO IV

### A cluster analysis of back trajectories to study the behaviour of radioactive aerosols in the south-east of Spain

---

basin “La Vega de Granada” at 687 meters above the sea level. Granada basin lies in the heart of Baetic System surrounded by mountains; in the West are located the mountain range of Sierra Gorda, in the North are found the mountains of the Subbaetic System “Sierra de Huétor”. In the East, the Baetic and Subbaetic system form Sierra Arana and Sierra Nevada (Valverde-Palacios et al., 2014). Sierra Nevada is the major mountain range with more than 20 peaks higher than 3000 m of altitude, and it contains the highest peak in the Iberian Peninsula, Mulhacen 3,478.6 m. In addition, Sierra Nevada together with the Southeast mountains chain of Tejeda and Almjara isolate Granada from the Mediterranean basin.



*Fig. 1. Location and relief map of the study area, Granada, Spain.*

Therefore, the Continental Mediterranean climate of Granada depends on its orography: high mean altitude (750 m), isolation of the basin from Mediterranean Sea and the influence of Sierra Nevada. The main seasons are winter and summer while the spring and autumn are a brief transition between the summer and winter. On the one hand, drought, low relative humidity and high temperatures characterize summer during the

day and a drop of temperature in the night as results of the breeze coming from Sierra Nevada. On the other hand, the winter is considered cold and it is considered the rainiest season (Granados-Muñoz et al., 2012).

## 2.2. Radiometric analyses

The aerosols were radiologically characterized through the measurements of concentration activity of  $^7\text{Be}$  and Gross  $\beta$  activity. The activity concentration of  $^7\text{Be}$  was measured by gamma spectrometry using a coaxial reverse-type germanium detector with vertical configuration. The samples were measured during 1500 minutes and  $^7\text{Be}$  was identified by photopeak generated at 477.6 keV (Yield 10.42 %) with a counting efficiency of 3.2 %. To quantify the activity concentration of  $^7\text{Be}$ ; the background contribution was removed in all the samples. In addition, decay correction was carried out considering the mid-point of the collection period and the half-life of  $^7\text{Be}$ , 53.3 days.

Gross  $\beta$  activities were measured using a low background proportional counter, Berthold LB 770-2/5. The mean beta efficiency was  $42.84 \pm 0.14$  % while the average background level in  $\beta$  channel was  $0.992 \pm 0.293$  cpm. The samples were measured during 12 cycles of 200 min after a decay time between 15 and 21 days (Camacho et al., 2009) with the purpose of decaying the short life radionuclides like  $^{222}\text{Rn}$  descendent. In this way, some research such as Dueñas et al. (2004) or Camacho et al. (2009) states that  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{210}\text{Bi}$  represent the main contribution of Gross  $\beta$  activity. In order to obtain Gross beta activity ( $\text{Bq/m}^3$ ), background and the mass thickness corrections were applied in all samples.

In addition, the precision and quality of the radiometric measurements and analyses were tested through participation in laboratory inter-comparison tests.

## 2.3. Air Mass Origin

The local meteorological conditions and the convection currents into the troposphere related to different air masses are responsible for atmospheric transport, accumulation, dispersion of aerosols, and subsequently of the radionuclides attached on the surface of aerosol particles. . For that reason, it is very important to study the influence of origin and the pathway of the air masses on the radioactivity levels of atmospheric aerosols.

## CAPÍTULO IV

### A cluster analysis of back trajectories to study the behaviour of radioactive aerosols in the south-east of Spain

---

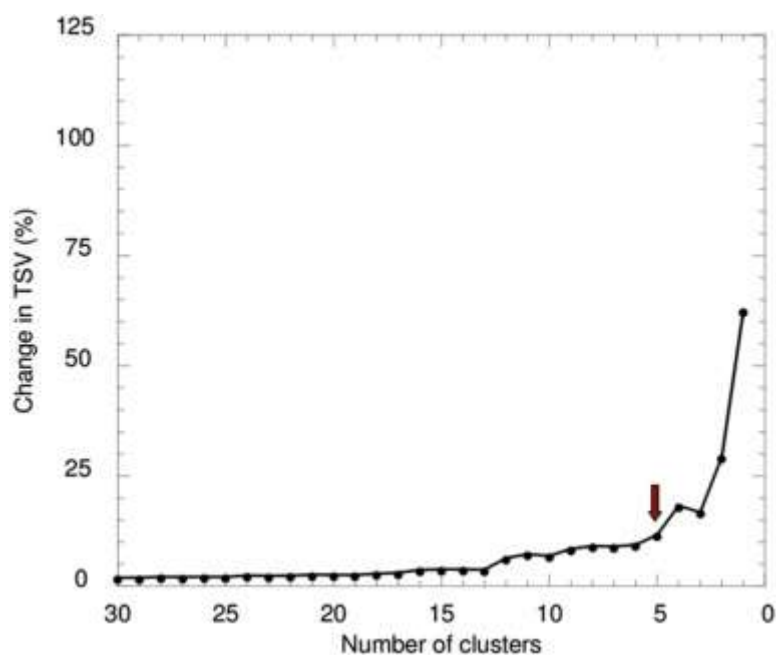
With this aim, backward trajectory is a useful tool to identify air masses origin (Cabello et al., 2008, Abdalmogith and Harrison, 2005). Furthermore, the k-means cluster analyses of backward trajectory allow determining an air mass classification of different synoptic circulation patterns (Borge et al., 2007).

72-h kinematic 3D daily back-trajectories from January-11 to December-13 were computed using the Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory (Hysplit, version 4.9) model (Draxler and Rolph, 2009) with the global Reanalysis database as developed by the NOAA's Air Resources Laboratory (ARL). The backward trajectories were calculated three times each day (06UTC, 12UTC and 18UTC) for three different altitudes: mean altitude of Spain (500 m – 950 hPa), planetary boundary layer (1500 m – 850 hPa) and free troposphere (3000 m –700 hPa) (Gordo, 2013; Toledano et al., 2008).

The whole database (3285 daily back-trajectories for height) was clustered for each altitude independently using the Trajectory Cluster Analysis tool of Hysplit. For the clustering, it was used the 72 h of every back-trajectory and every hourly endpoint. The change in the Total Spatial Variance (TSV) as the trajectories are merged into one cluster was used to decide the optimum number of clusters (Kumar et al., 2011). TSV is the sum of the cluster spatial variances, in other words, it is a measure of the degree to which the chosen clusters fit all the data (Draxler et al., 2009). Therefore, a large increase in TSV shows that the cluster process should stop since dissimilar trajectories are combined within the same cluster (Draxler et al., 2009; Kelly et al., 2012). Finally, the optimum number of clusters was chosen considering:

- i) A percentage change higher than 30%.
- ii) A number of clusters that characterize usual air mass types over the Iberian Peninsula described by Capel Molina (1981).
- iii) A statistically significant number of clusters.

The Figure 2 shows as example the TSV graph at 1500 m of altitude, and the optimum number of clusters chosen based on these criterions.



*Fig. 2. Change in TSV as clusters are combined at altitude 1500 m.*

To complete the study of the influence of air masses origin on radioactive aerosols, other local atmospheric parameters like Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ), amount of precipitations (mm) and relative humidity (%) have been used. Spanish National Institute of Meteorology (AEMET) provided this information.

#### **2.4. Multiple Regression Analysis**

In order to identify and evaluate the influence of the air masses origin and local meteorological parameters on the variations of the amount of radioactive aerosols collected, Multiple Regression Analysis (MRA) has been carried out. This statistical analysis allows determining the relationship between dependent (criterion) variable and a set of independent (predictor) factors or regressors (Montgomery et al., 2003). In fact, MRA linear models are often used as adequate approximating functions of an unknown functional relationship between the dependent variable and the independent ones, at least over certain ranges of the regressors.

The set of predictor factors have been chosen using the forward method, this methodology introduces the variables by the strength of their correlation and they are



retained only if the factor contributes significantly to the success of the model (Brace et al., 2006). MRA results have been explained according to:

- 1) **R coefficient (R)**, it represents the level of correlation of the model with the independent factor. The weightiness of the correlation was interpreted by the following rule of thumb: i) Strong Correlation ( $|R| \geq 0.7$ ); ii) Moderate Correlation ( $|R|, 0.5 - 0.7$ ); iii) Weak Correlation ( $|R|; 0.3 - 0.5$ ) (Hinkle et al., 2003).
- 2) **Adjusted R<sup>2</sup> (R<sup>2</sup><sub>adj</sub>)**, it shows the percentage of variance explained by MRA considering the number of predictors and the quantity of samples.
- 3) **Standardized regression  $\beta$  coefficients**, it represents the contribution of each standardized independent variable to the regression equation, holding all other independent variables constant (Nathans et al., 2012). Therefore, it shows the strength of the influence of each predictor factor on the dependent variable (Cohen et al., 2003).

### 3. Results

#### 3.1. Radioactivity Evolution

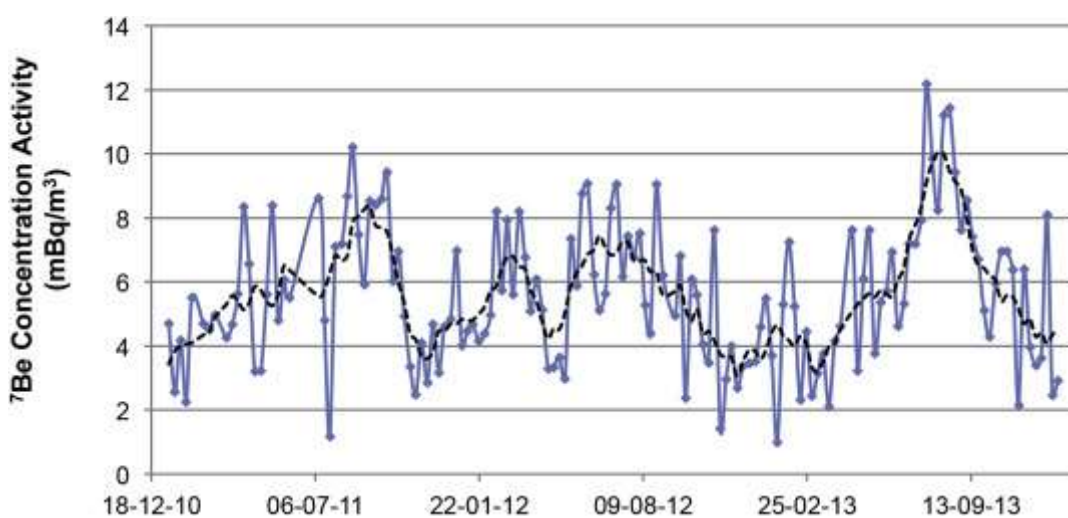
A total of 148 samples were weekly collected from January 4<sup>th</sup>, 2011 to December 31<sup>st</sup>, 2013. In all the samples, the activity concentrations of <sup>7</sup>Be and Gross  $\beta$  activities were higher than the Minimum Detectable Activity (MDA). The Figures 3 and 4 show the weekly evolution and smoothed evolution of the activity concentration of <sup>7</sup>Be and gross  $\beta$  activity, respectively. In these figures, the 5-week smoothed weekly activity concentration was calculated by a "tapered-boxcar" running mean of weekly activity concentration over 5 weeks centered on the corresponding week.

The activity concentration of <sup>7</sup>Be ranged from  $0.99 \pm 0.90$  mBq/m<sup>3</sup> to  $12.19 \pm 1.59$  mBq/m<sup>3</sup>, with a mean activity of  $5.61 \pm 1.06$  mBq/m<sup>3</sup>, showing a cyclical and seasonal behaviour (Fig. 3) with higher concentration during the summer and the lower values in winter months. In addition, several authors in middle latitudes had reported similar behaviours for <sup>7</sup>Be-aerosols (Dueñas et al., 1999; Cannizzaro et al., 2004; Doering and

## CAPÍTULO IV

### A cluster analysis of back trajectories to study the behaviour of radioactive aerosols in the south-east of Spain

Akber, 2008; Valles et al., 2009). So, the increase of the concentration of  $^7\text{Be}$  in the surface atmosphere is favoured by instability and turbulence in the troposphere during the summer increasing the vertical transport in troposphere, especially in mid-latitude areas as Granada (Feely et al., 1989; Azhara et al., 2003; Gerasopoulos et al., 2001; Leppänen et al., 2010).

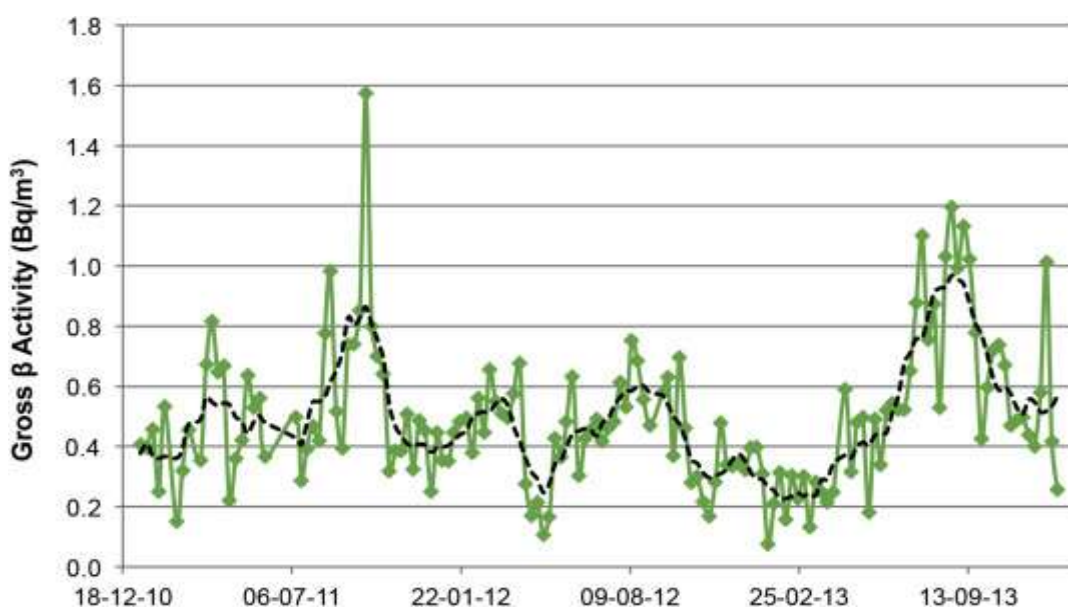


*Fig. 3. Weekly evolution of the  $^7\text{Be}$  activity concentration during the research period. Broken line: smoothed evolution of the  $^7\text{Be}$  activity concentration.*

Gross  $\beta$  activity in surface atmosphere ranged between  $0.075 \pm 0.002 \text{ mBq/m}^3$  to  $1.57 \pm 0.02 \text{ mBq/m}^3$ , with an average activity of  $0.496 \pm 0.007 \text{ mBq/m}^3$ . Smoothed evolution of Gross  $\beta$  activity (Fig. 4) shows a seasonal pattern with a maximum activity in summer, similar behaviour has been found by other author such as García-Talavera et al. (2001) or Dueñas et al. (1999). However, the opposite tendency was detected in other places like Daya Bay (China) and New York (USA) (Huang et al., 2009; Kitto et al., 2005) with higher activities during the winter. Furthermore, the average Gross Beta activity of Daya Bay (China) and New York (USA),  $1.6 \text{ mBq/m}^3$  and  $2.9 \text{ mBq/m}^3$  respectively, were higher than Granada ( $0.5 \text{ mBq/m}^3$ ). A good correlation was found between  $^7\text{Be}$  and Gross  $\beta$  activity in surface atmosphere (Pearson Coefficient, 0.677). The corresponding Multiple Regression Analyses (MRAs) will be useful to determine if both radiotracers are influenced by the same factors.

## CAPÍTULO IV

A cluster analysis of back trajectories to study the behaviour of radioactive aerosols in the south-east of Spain



*Fig. 4. Weekly evolution of Gross  $\beta$  activity. Broken line: smoothed evolution of Gross  $\beta$  activity.*

Figure 5 shows the Frequency Histogram of  $^7\text{Be}$  activity concentration and Gross  $\beta$  activity. Both distributions are asymmetric on the right hand side, with an asymmetric coefficient  $> 0$ : 1.28 and 0.38, respectively. In addition, the histogram of gross beta activity is higher than normal distribution (Curtosis coefficient,  $G_2 > 0$ : 3.59 and 2.85, respectively). However,  $^7\text{Be}$  distribution is slightly lower than normal distribution ( $G_2 < 0$ : -0.19). The Kolmogorov Smirnov test was applied to choose the best theoretical distribution that represents the results. Normal, Normal-log, Uniform and Exponential distribution were checked and the results of the Kolmogorov Smirnov test are shown in Table 1. The test confirms that Normal-log distribution is the best fit for the evolution of Gross  $\beta$  activities and the Normal distribution for  $^7\text{Be}$  activity concentration. Some authors like Alegría et al. (2010) also found that Normal distribution is the best adjustment for weekly samples of  $^7\text{Be}$ -aerosols.

*Table 1. Kolmogorov Smirnov test.*

	Normal		Normal-log		Uniform		Exponential	
	$Z_{K-S}$	p-Val	$Z_{K-S}$	p-Val	$Z_{K-S}$	p-Val	$Z_{K-S}$	p-Val
Gross $\beta$ activity	1.44	0.03	0.85	0.47	5.31	0.00	3.57	0.00
$^7\text{Be}$ concentration	0.71	0.69	0.78	0.57	2.93	0.00	3.82	0.00

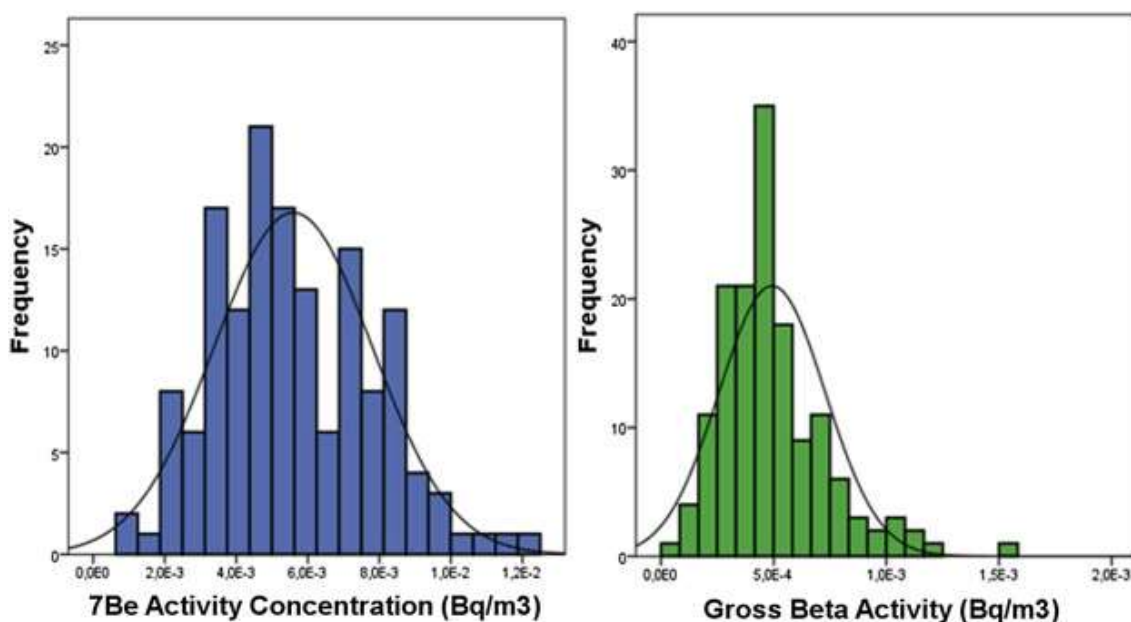


Fig. 5. Frequency Histogram; Left:  ${}^7\text{Be}$  activity concentration and Right: Gross  $\beta$  activity.

### 3.2. Air Mass Origin

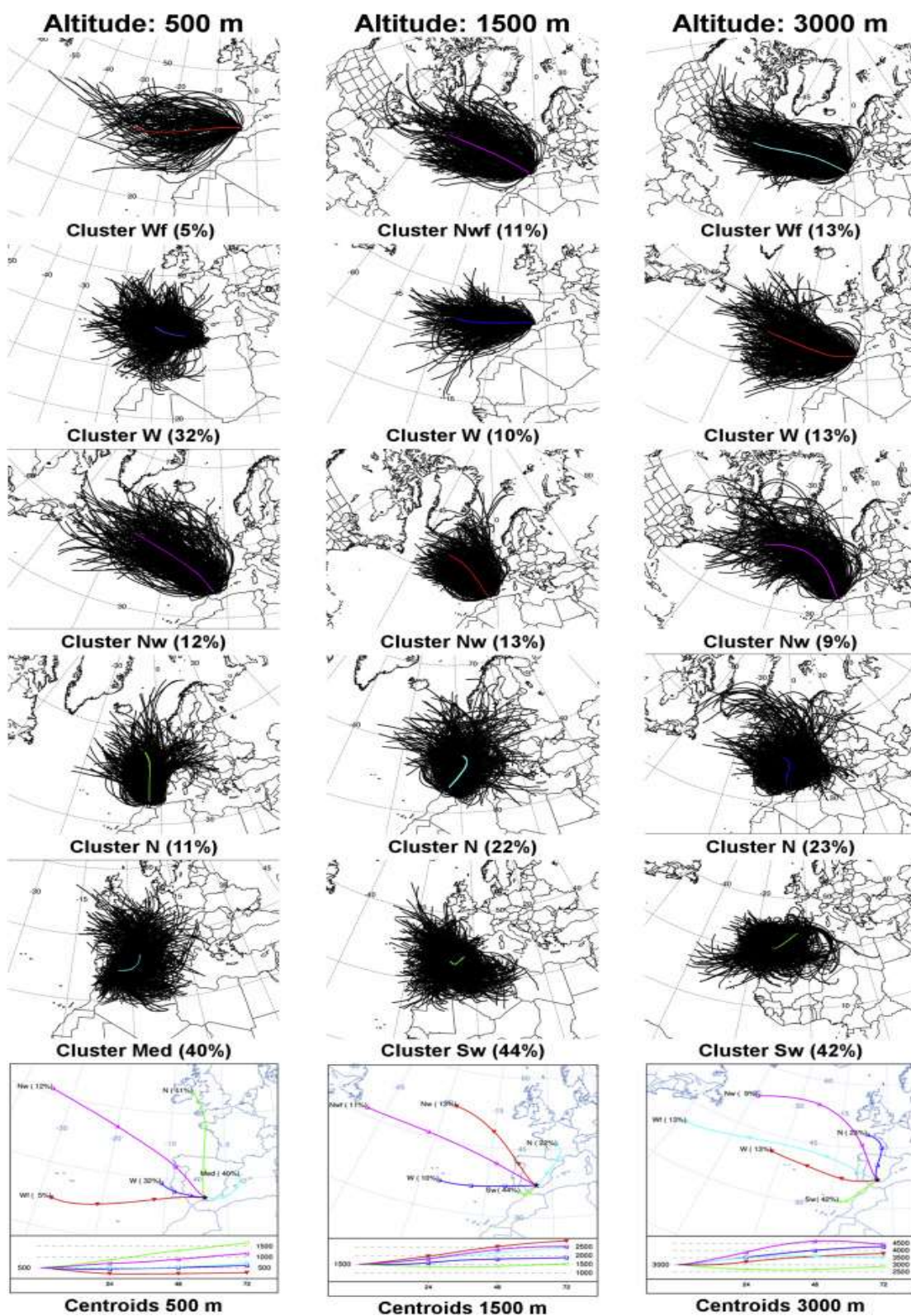
The set of back-trajectories of each altitude was independently grouped into five clusters. Fig. 6 shows the back-trajectories of each cluster together with the centroid (representative trajectory) and the total frequency of occurrence of the clusters at arriving height of 500 m, 1500 m and 3000 m, during the research period. The cluster were named and described taking into account the usual air mass types over the Iberian Peninsula (Capel Molina, 1981; Toledano, 2008; Calvo et al., 2010), five different sectors of air masses were identified. Furthermore, Fig. 7 represents the monthly frequency of the air masses origin. Based on the results (Figs. 6 and 7) the most important features are:

- ✓ **West air masses (W, Wf):** this cluster assembles tropical and warm polar maritime air masses generated over Atlantic Ocean. These air masses arrived in Granada from the West of Spain, across the Guadalquivir basin. They had a high concentration of maritime aerosols. Furthermore, there was a subgroup of trajectories that were faster than usual and they have been identified as Wf. West air masses (W) had an important contribution, 32% of the back-trajectories at the altitude of 500 m (Fig. 6), being usual from July to October at low altitude (Fig. 7).

- ✓ **North West air masses (Nw, Nwf):** this group represents polar maritime air masses. Some fast and long trajectories of this group were generated over North America (continental origin) and they have been classified as Nwf (Dueñas et al., 2011). They are common during the cold months (Fig. 7)
- ✓ **North air masses (N):** this group mix together continental air masses originated over Europe as well as maritime arctic air masses crossing British Isles and Northwest Europe before reaching Spain and then Granada. These air masses had a high concentration of maritime aerosols and also urban aerosols and they could be identified as marine modified (Bourcier et al. 2012). The arrival of air masses from North increases during the winter at 1500 m and 3000 m of altitude (Fig. 7) with a similar contribution at both height (22% at 1500 m and 23% at 3000 m, Fig. 6).
- ✓ **Mediterranean air masses (Med):** this cluster collects warm polar continental air masses over Mediterranean Sea. They were influenced by slow tropical continental air masses from Africa and therefore they transported mineral dust (Guerrero-Rascado et al., 2009). They arrived in Granada from the Southeast of Spain. The Mediterranean air masses were only found at low altitude (500 m, Fig. 6). The 40% of the back-trajectories at 500 m corresponded to the Mediterranean cluster. The monthly distribution of this cluster had a uniform distribution with a slightly increase from July to November (Fig. 7).
- ✓ **South West air masses (Sh):** this group combines tropical maritime and continental air masses that cross the Northern of Africa and their entrance in Spain were through the Straits of Gibraltar. As results of the pass over dessert of Sahel and Sahara; they could have a high concentration of mineral dust and dessert aerosols. These trajectories were only identified at high altitudes, (44% at 1500 m and 42% at 3000 m, Fig. 6), where the Saharan intrusions take place (Hernández et al., 2005a and 2005b, Toledano et al., 2008). In addition, they usually increase during the summer (Fig. 7).

## CAPÍTULO IV

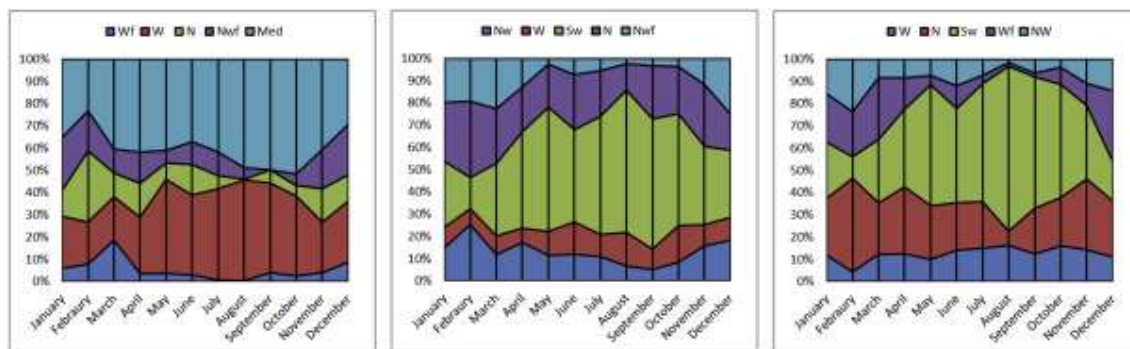
A cluster analysis of back-trajectories to study the behaviour of radioactive aerosols in the south-east of Spain



**Fig. 6.** Back-trajectories of each cluster together with the centroid (representative trajectory) and the total frequency of occurrence of the clusters at arriving height of 500 m (Left), 1500 m (Center) and 3000 m (Right), during the research period.

## CAPÍTULO IV

### A cluster analysis of back trajectories to study the behaviour of radioactive aerosols in the south-east of Spain



**Fig. 7.** Monthly frequency of the air masses origin: Left: Altitude 500 m; Center: Altitude 1500 m and Right: Altitude 3000 m.

### 3.3. Multiple Regression Analysis

Two Multiple Regression Analysis (MRA) was applied to determine the influence of the air masses (origin and pathway, cluster analysis), Total Suspended Particles (TSP) and the local meteorological parameter (Temperature, Precipitation and Relative Humidity) on the radioactivity of the aerosols collected. Table 2 summarizes the results of MRA for  $^7\text{Be}$  activity concentration, and Gross  $\beta$  activity as dependent variables of each one of the respective analysis.

**Table 2.** Summary of the Multiple Regression Analysis (MRA): R coefficient, Adjusted  $R^2$  ( $R^2_c$ ) and Standardized beta coefficient.

		$^7\text{Be}$	Gross $\beta$
Mediterranean air masses at 500 m	Med-500	n/i	0.328
Total suspended particles ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	TSP	n/i	0.37
South West air masses at 3000 m	Sw-3000	0.452	0.215
South West air masses at 1500 m	Sw-1500	-0.216	n/i
Precipitation (mm)	mm	-0.216	-0.131
Relative humidity	$H_{\text{rel}}$	-0.445	n/i
R coefficient		0.734	0.776
Adjusted $R^2$ ( $R^2_c$ )		0.526	0.591

n/i: not included in the MRA model

## CAPÍTULO IV

### A cluster analysis of back trajectories to study the behaviour of radioactive aerosols in the south-east of Spain

---

The proposed models are statistically significant showing a strong correlation (R coefficient  $> 0.70$ , Table 2) with the chosen variables. Furthermore, these models explain 52.6% and 59.1% of the dataset of  $^7\text{Be}$  activity concentration and Gross  $\beta$  activity, respectively. The most important marks of the MRA are:

**$^7\text{Be}$  activity concentration:** it shows a positive correlation with the Saharan air masses at high altitudes (Sh-3000). However, a negative correlation was found with the variables: Saharan air masses at 1500 m (Sh-1500), Relative Humidity (Hrel) and precipitations (mm). Therefore, the MRA results highlight that the intrusions of African air masses, rich in mineral dust transported by African air masses at high altitudes (Cluster Sw-3000), increase the activity concentration of  $^7\text{Be}$  measured in the samples collected. This result is in agreement with the work of Gordo (2013) and Hernández et al. (2008).

During the Saharan intrusions, the mineral particles are injected to the free troposphere, reaching altitudes between 4 and 6 km (Valenzuela et al., 2012). Then, the air masses transport the mineral dust to other areas in a wide range of different altitudes (Valenzuela et al., 2012). During the transport, the mineral particles mix with other types of aerosols associated with the air pollution transport, such as combustion aerosols, anthropogenic aerosols, radioactive aerosols, etc. The Lidar observations, developed by Andalusian Institute for Earth System Research, during desert dust events over Granada, have shown that the mineral dust usually arrived to Granada between 2.5 and 4.5 km with the maximum around 3.2 km (Valenzuela et al., 2012).

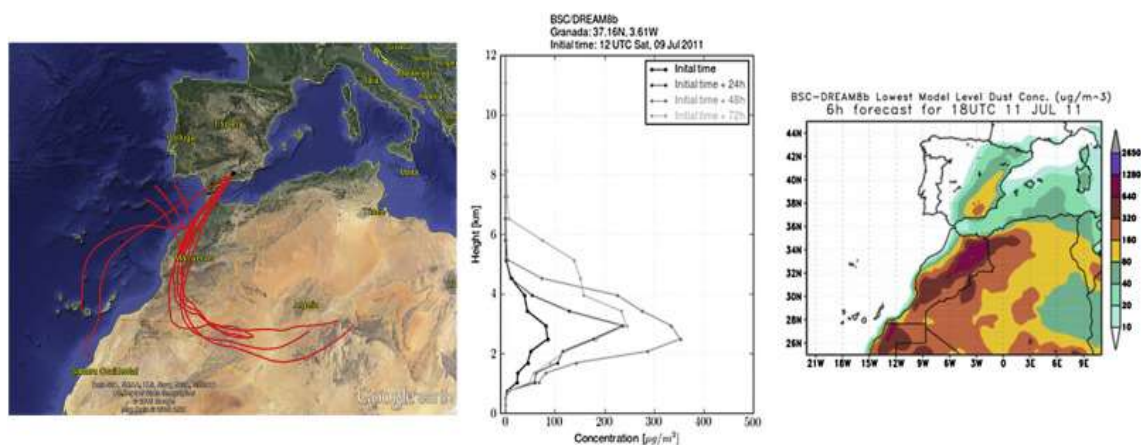
The sample ID PP-967 is a good example to understand the influence of the Saharan mineral dust intrusions at high altitudes on  $^7\text{Be}$ -aerosols, since it was mainly dominated by Sw-3000. This sample was collected from 06/07/2011 to 14/07/2011, the Saharan intrusion arrived in Granada on 09/07/2011 and it stayed during four days over the city, with the peak on 11/07/2011. Fig. 8 displays the plot of the back-trajectories arriving to Granada at the altitude of 3000 m during this Saharan intrusion, together with the dust concentration profile of the intrusion and the model level Dust Concentration on 11/07/2011 (BSC-DREAM8b v2.0 model, Pérez et al., 2006a; Pérez et al., 2006b; Basart et al., 2012). The dust concentration profile (Fig. 8) shows that during this event, the mineral dust reached altitudes higher than 3000 m in the atmosphere of Granada.



## CAPÍTULO IV

### A cluster analysis of back trajectories to study the behaviour of radioactive aerosols in the south-east of Spain

The minerals dust particles arriving to Granada at high altitudes, during African intrusions, are controlled by coarse mode ( $>1 \mu\text{m}$ ) (Valenzuela et al., 2012). Therefore, the arrival of high concentration of mineral coarse particles, at high altitudes, favours that the  $^7\text{Be}$ -aerosols stick on the surface of the mineral dust (Hernández et al., 2008), increasing the vertical transport from the free-mid troposphere to the ground levels of Granada. As a result, the activity concentration of  $^7\text{Be}$ , during this week (PP- 967), raised from  $5.69 \text{ mBq/m}^3$  to  $8.62 \text{ mBq/m}^3$ . In contrast, the following week, without significant African intrusions, the activity concentration of  $^7\text{Be}$  decreased to  $4.81 \text{ mBq/m}^3$ .



**Fig. 8.** Left: Back-trajectories arriving to Granada at the altitude of 3000 m during from 06/07/2011 to 14/07/2011 (Sample PP-967). Center: Dust Concentration Profile (BSC-DREAM8b v2.0 model) from 06/07/2011 to 14/07/2011. Right: Model level Dust Concentration (BSC-DREAM8b v2.0 model) on 11/07/2011.

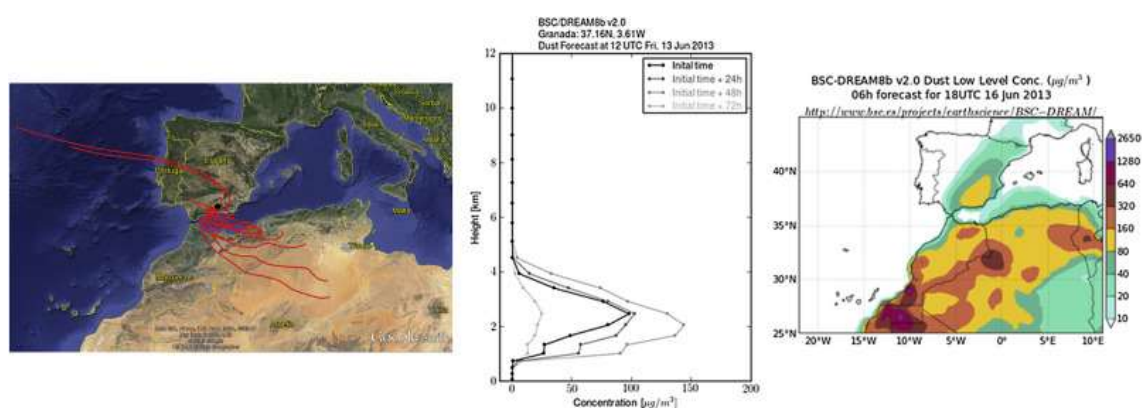
Otherwise, the MRA results show a negative correlation with African Air masses at 1500 m (Sw-1500). Taking into account the standardized beta coefficient of Sw-1500, -0.216, the removal effect of Sw-1500 is lower than Relative Humidity, -0.445. However, this result highlights that during some African or Saharan intrusion the activity concentration of  $^7\text{Be}$  could decrease.

The sample ID PP-1067 is a good example to understand the influence of the intrusion of African mineral dust near to PBL. . This sample was collected from 12/06/2013 to 19/06/2013, the Saharan mineral dust arrived in Granada on 13/06/2013 and it stayed during four days over the city. Fig. 9 displays the plot of back-trajectories arriving to Granada at the altitude of 1500 m during this Saharan intrusion, together with the dust

## CAPÍTULO IV

### A cluster analysis of back trajectories to study the behaviour of radioactive aerosols in the south-east of Spain

concentration profile of the intrusion and the model level Dust Concentration on 16/06/2013 (BSC-DREAM8b v2.0 model, Pérez et al., 2006a; Pérez et al., 2006b; Basart et al., 2012). On the one hand, the dust concentration profile (Fig. 9) shows that the amount of mineral dust, which arrived in Granada, was lower than the previous example (Fig. 8). However, high concentration of mineral dust reached altitudes near to PBL and even lower during several days of this event (Dust Profile, Fig. 9). In addition, Fig. 9 shows that the back-trajectories from Africa at 1500 m were mainly short and slow which could favour the arrival of a greater amount of larger mineral particles associated with the coarse mode. Since, the mineral dust stayed more time in the troposphere, during their transport, allowing the growth of these particles by the interactions with other atmospheric aerosols favouring the processes of dry deposition. Therefore, the intrusions of high concentration of mineral dust at low altitude (Dust Profile, Fig. 9) raised the dry gravimetric deposition processes of  $^{7}\text{Be}$ -aerosols attached on the surface of these mineral particles. As a result, the activity concentration of  $^{7}\text{Be}$  (Sample PP-1067) decreased from 6.93 mBq/m<sup>3</sup> to 4.62 mBq/m<sup>3</sup>. Other authors such as Hernández et al. (2008) and Gordo (2013) have also found low activity concentration of  $^{7}\text{Be}$  during some African intrusions near to the Planetary Boundary Layer (PBL, 1500 m), which are in agreement with our MRA results.



**Fig. 9.** Left: Back-trajectories arriving to Granada at the altitude of 3000 m during from 12/06/2013 to 19/06/2013 (Sample PP-1067). Center: Dust Concentration Profile (BSC-DREAM8b v2.0 model) from 12/06/2013 to 19/06/2013. Right: Model level Dust Concentration (BSC-DREAM8b v2.0 model) on 16/06/2013.

Although, considering the Standardized beta coefficient of the MRA, the parameters that control the removal of  $^{7}\text{Be}$ -aerosols of the surface level of the atmosphere is the Relative Humidity (Hrel). The variations of relative humidity can cause particle growth

altering their properties, serving as condensation nuclei for water vapour, leading to their eventual deposition by dry processes. Previous research (Piñero-García et al., 2012) has detailed the influence of  $H_{rel}$  on the behaviour of  $^7Be$ -aerosols in the surface atmosphere of Granada (Spain). This variable control the dry deposition of  $^7Be$ -aerosols, reducing their residence time in the atmosphere when the relative humidity increases and decreasing the activity concentration of  $^7Be$  found in the samples. In addition, the deposition of  $^7Be$ -aerosol is also favoured when the rainfalls occurs due to the wet deposition processes as it is shown by the Standardized beta coefficient of the variable precipitation (Table 2).

**Gross  $\beta$  index:** according to MRA results (Table 2) Gross beta activity is positively influenced by Saharan air masses at 3000 m, Mediterranean air masses at 500 m and Total Suspended Particles ( $\mu g/m^3$ ). However, a negative correlation can be observed with the precipitations (mm), Table 2. In contrast, the highest concentrations of Gross  $\beta$  activity are related to the increase of the amount of suspended particulates (TSP) in the surface atmosphere, which favours the adsorption of the beta emitter radionuclides on the aerosols surface. On the one hand, the arrival of the Mediterranean air masses at low altitude (Med-500) and the Saharan intrusions (Sh-3000) favour the raise of the amount of TSP in the surface atmosphere. On the other hand, these air masses also transport re-suspended continental particles from the Northern Africa and the Southern part of the Western and central Europe (Dueñas et al., 2011) rich in beta emitter radionuclides like:  $^{40}K$ ,  $^{90}Sr$  and  $^{222}Rn$  descendent ( $^{210}Pb$  and  $^{210}Bi$ ) increasing the activity concentration of Gross  $\beta$ . In addition, this effect is stronger during the anticyclone situations since it reduces the possibility of the dispersion of the aerosols producing an accumulation of suspended particles in the surface atmosphere, due to the city's geographic location and special characteristics meteorological of the same such as scarce winds in these periods. However, during the cyclone situations, the increase of the precipitations wash the low troposphere sweeping out the  $\beta$ -aerosol toward the ground and decreasing the beta activity concentrations of the samples.

#### 4. Conclusions

In this research, we have studied the behaviour of radioactive aerosols in the surface atmosphere focusing on the influence of the origin and the pathway of the air masses

## CAPÍTULO IV

### A cluster analysis of back trajectories to study the behaviour of radioactive aerosols in the south-east of Spain

---

arriving in Granada. The results of this work have confirmed that the behaviour of radioactive aerosols show a cyclical and seasonal pattern due to the origin of the radionuclides responsible for them, the local meteorological variables and the origin of the air masses. The results highlight the influence of the mineral dust transported by the air masses coming from the African Continent on radioactive aerosols. On the one hand, Gross  $\beta$  activities increase with the arrival of mineral dust transported by the Mediterranean and the Southwest air masses (Saharan intrusions). On the other hand, the effect of the air masses over the activity concentration of  $^7\text{Be}$  aerosols also depends on the altitude at which these air masses reach to the city' surface atmosphere. So, Saharan intrusions at high altitudes ( $> 3000$  m) increase the activity concentration detected in the samples collected because of the raise of vertical transport of air masses rich in  $^7\text{Be}$ -aerosols from upper levels of the troposphere to surface levels atmosphere. Moreover, the longer the lifetime of the particulate materials in the upper troposphere lead to an increase in cosmogenic radionuclides, as  $^7\text{Be}$ . In contrast, when these intrusions arrive near to boundary layer (1500 m) the activity concentration of  $^7\text{Be}$  could decrease. The main reason is that they do not reach the free troposphere. In addition, the mineral dust transported by these air masses attach to the  $^7\text{Be}$ -aerosols reducing their residence time, in the low troposphere, due to gravimetric deposition processes.

### **Acknowledgement**

We wish to thank the Spanish Nuclear Safety Council (CSN) for the kind support given to the Radiochemistry and Environmental Radiology Laboratory of the University of Granada. The authors would also like to express their gratitude to the NASA/Goddard Space Flight Center, NOAA Air Resources Laboratory, for providing the HYSPLIT transport and dispersion model and/or READY website (<http://www.arl.noaa.gov/ready.html>) used in this paper. Furthermore, we are grateful to Barcelona Supercomputing Center (BSC), developers of the model BSC-DREAM8b v2.0 (<http://www.bsc.es/earth-sciences/mineral-dust-forecast-system/bsc-dream8b-forecast>). Third author also would like to thank the financial support from the Research Project MTM2011-27739-C04-02 of the Spanish Ministry of Science and Innovation. To finish, we like to thank the scholarship scheme for exchange and cooperation Erasmus Mundus al Idrissi II for the scholarship granted to the PhD student Essaid Chham.

## References

- Abdalmogith, S.S., Harrison, R.M., 2005. The use of trajectory cluster analysis to examine the long-range transport of secondary inorganic aerosol in the UK. *Atmos. Environ.* 39, 6686–6695.
- Alegría, N., Herranz, M., Idoeta, R., Legarda, F., 2010. Study of  $^7\text{Be}$  activity concentration in the air of northern Spain. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 286, 347–351.
- Azahra, M., Camacho García, A., González Gómez, C., López Peñalver, J., El Bardounid, T., 2003. Seasonal  $^7\text{Be}$  concentrations in near-surface air of Granada (Spain) in the period 1993–2001. *Appl. Radiat. Isot.* 59, 159–164.
- Baeza, A., Alonso, A., Heras, M.C., García-Tenorio, R., 2005. Procedimiento para la recepción, conservación y preparación de muestras de aerosoles en filtros de radiyodos en carbón activo para la determinación de la radiactividad ambiental. Procedimiento 1.8. Serie de Vigilancia Radiológica Ambiental del Consejo de seguridad Nuclear, Colección Informes Técnicos 11.
- Basart, S., Pérez, C., Nickovic, S., Cuevas, E., Baldasano, J.M., 2012. Development and evaluation of the BSC-DREAM8b dust regional model over Northern Africa, the Mediterranean and the Middle East. *Chem. Phys. Meteorol.* 64, 1–23.
- Baskaran, M., 2011. Po-210 and Pb-210 as atmospheric tracers and global atmospheric Pb-210 fallout: a Review. *J. Environ. Radioact.* 102, 500-513
- Bondiatti, E.A., Papastefanou, C., Rangarajan, C., 1987. Radon and its decay products: occurrence, properties and health effects. In: Hopke PK (ed) *Aerodynamic size association of natural radioactivity with ambient aerosols*, ACS Symposium Series 331. American Chemical Society, Washington, DC, pp 377–397.
- Borge, R., Lumberras, J., Vardoulakis, S., Kassomenos, P., Rodríguez, E., 2007. Analysis of long-range transport influences on urban PM10 using two-stage atmospheric trajectory clusters. *Atmos. Environ.* 41, 4434–4450.
- Bourcier, L., Sellegri, K., Chausse, P., Pichon, J. M., Laj, P., 2012. Seasonal variation of water-soluble inorganic components in aerosol size-segregated at the puy de Dôme station (1,465 ma.s.l.), France. *J. Atmos. Chem.* 69, 47–66.
- Brace N., Kemp, R., Snelgar, R., 2006. Multiple Regression. In: Palgrave McMillan (ed) *SPSS for Psychologist*, 3rd edn. Chap 8. New York, pp 227–245.
- Cabello, M., Orza, J. A. G., Galiano, V., 2008. Air mass origin and its influence over the aerosol size distribution: a study in SE Spain. *Adv. Sci. Res.* 2, 47–52.
- Calvo, A.I., Olmo, F.J., Lyamani, H., Alados-Arboledas, L., Castro, A., Fernández-Raga, M., Fraile, R., 2010. Chemical composition of wet precipitation at the background EMEP station in Víznar (Granada, Spain) (2002–2006). *Atmos. Res.* 96 (2010) 408–420.
- Camacho, A., Valles, I., Vargas, A., Gonzalez-Perosanz, M., Ortega X., 2009. Activity size distributions for long-lived radon decay products in aerosols collected in Barcelona (Spain). *Appl. Radiat. Isot.* 67, 872–875.

## CAPÍTULO IV

### A cluster analysis of back trajectories to study the behaviour of radioactive aerosols in the south-east of Spain

---

Cannizzaro, F., Greco, G., Raneli, M., Spitale, M.C., Tomarchio, E., 2004. Concentration measurements of  $^7\text{Be}$  at ground level air at Palermo, Italy-comparison with solar activity over a period of 21 years. *J. Environ. Radioact.* 72, 259–271.

Capel Molina, J.J., 1981. *Los Climas de España (The Climates of Spain)*. Oikos-Tau, 429 pp.

Cohen, J., Cohen, P., West, S. G., Aiken, L.S., 2003. *Applied multiple regression/correlation analysis for the behavioral sciences*, 3rd Ed. Mahwah, NJ: Lawrence Erlbaum Associates.

Długosz-Lisiecka, M., Bem, H., 2012. Determination of the mean aerosol residence times in the atmosphere and additional  $^{210}\text{Po}$  input on the base of simultaneous determination of  $^7\text{Be}$ ,  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Bi}$  and  $^{210}\text{Po}$  in urban air. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 293, 135–140.

Doering, C., Akber, R., 2008. Describing the annual cyclic behaviour of  $^7\text{Be}$  concentrations in surface air in Oceania. *J. Environ. Radioact.* 99, 1703–1707.

Draxler, R.R., Rolph, G.D., 2009. HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model. Access via NOAA ARL READY Website. NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD. <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>.

Dueñas, C., Fernández, M.C., Liger, E., Carretero, J., 1999. Gross alpha, gross beta activities and  $^7\text{Be}$  concentrations in surface air: analysis of their variations and prediction model. *Atmos. Environ.* 33, 3705–3715.

Dueñas, C., Fernández, M.C., Carretero, J., Liger, E., Cañete, S., 2004. Long-term variation of the concentrations of long-lived Rn descendants and cosmogenic  $^7\text{Be}$  and determination of the MRT of aerosols. *Atmos. Environ.* 38, 1291–1301.

Dueñas, C., Fernandez, M.C., Carretero, J., Liger, E., Cañete, S., 2005. Deposition velocities and washout ratios on a coastal site (southeastern Spain) calculated from  $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  measurements. *Atmos. Environ.* 39, 6897–6908.

Dueñas, C., Fernández, M.C., Cañete, S., Pérez, M., 2009.  $^7\text{Be}$  to  $^{210}\text{Pb}$  concentration ratio in ground level air in Málaga (36.7°N, 4.5°W). *Atmos. Res.* 92, 49–57.

Dueñas, C., Orza, J.A.G., Cabello, M., Fernández, M.C., Cañete, S., Pérez, M., Gordo, E., 2011. Air mass origin and its influence on radionuclide activities ( $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$ ) in aerosol particles at a coastal site in the western Mediterranean. *Atmos. Res.* 101, 205–214.

Escudero, M., Stein, A.F., Draxler, R.R., Querol, X., Alastuey, A., Castillo, S., Avila, A., 2011. Source apportionment for African dust outbreaks over the Western Mediterranean using the HYSPLIT model. *Atmos. Res.* 99, 518–527.

Feely, H.W., Larsen, R.J., Sanderson, C.G., 1989. Factors that cause seasonal variations in Beryllium-7 concentrations in surface air. *J. Environ. Radioact.* 9, 223–249.

García-Talavera, M., Quintana, B., García-Díez, E., Fernández, F., 2001. Studies on radioactivity in aerosols as a function of meteorological variables in Salamanca (Spain). *Atmos. Environ.* 35, 221–229.

## CAPÍTULO IV

### A cluster analysis of back trajectories to study the behaviour of radioactive aerosols in the south-east of Spain

---

Gerasopoulos, E., Zanis, P., Stohl, A., Zerefos, C.S., Papastefanou, C., Ringer, W., Tobler, L., Hübener, S., Gäggeler, H.W., Kanter, H.J., Tositti, L., Sandrini, S., 2001. A climatology of  $^7\text{Be}$  at four high-altitude stations at the Alps and the Northern Apennines. *Atmos. Environ.* 35, 6347–6360.

Gordo, E., 2013. Estudio de material particulado atmosférico en Málaga: Aerosoles radiactivos, PM10 y Metales. Universidad de Málaga 2013.

Granados-Muñoz, M.J., Navas-Guzmán, F., Bravo-Aranda, J.A., Guerrero-Rascado, J.L., Lyamani, H., Fernández-Gálvez, J., Alados-Arboledas, L., 2012. Automatic determination of the planetary boundary layer height using lidar: One-year analysis over southeastern Spain. *J. Geophys. Res.* 117, D18208.

Guerrero-Rascado, J.L., Olmo, F.J., Avilés-Rodríguez, I., Navas-Guzmán, F., Pérez-Ramírez, D., Lyamani, H., Alados-Arboledas, L., 2009. Extreme Saharan dust event over the southern Iberian Peninsula in september 2007: active and passive remote sensing from surface and satellite. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 8453–8469.

Hernández, F., Alonso-Pérez, S., Hernández-Armas, J., Cuevas, E., Karlsson, L., Romero-Campos, P.M., 2005a. Influence of major African dust intrusions on the  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{40}\text{K}$  activities in the lower atmosphere at the Island of Tenerife. *Atmos. Environ.* 39, 4111–4118.

Hernández, F., Hernández-Armas, J., Catalán, A., Fernández-Aldecoa, J.C., Karlsson, L., 2005b. Gross alpha, gross beta activities and gamma emitting radionuclides composition of airborne particulate samples in an oceanic island. *Atmos. Environ.* 39, 4057–4066.

Hernández, F., Karlsson, L., Hernández-Armas, J., 2007. Impact of the tropical storm Delta on the gross alpha, gross beta,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^7\text{Be}$ ,  $^{40}\text{K}$  and  $^{137}\text{Cs}$  activities measured in atmospheric aerosol and water samples collected in Tenerife (Canary Islands). *Atmos. Environ.* 41, 4940–4948.

Hernández, F., Rodríguez, S., Karlsson, L., Alonso-Pérez, S., López-Pérez, M., Hernández-Armas, J., Cuevas, E., 2008. Origin of observed high  $^7\text{Be}$  and mineral dust concentrations in ambient air on the Island of Tenerife. *Atmos. Environ.* 42, 4247–4256.

Herránz, M., Navarro, E., Payeras, J., Pinilla, J.L., 2005. Procedimiento de toma de muestras de aerosoles y radioyodos para la determinación de la radiactividad. Procedimiento 1.7. Serie de Vigilancia Radiológica Ambiental del Consejo de seguridad Nuclear, Colección Informes Técnicos 11.

Hinkle, D.E., Wiersma, W., Jurs, S.G., 2003. *Applied Statistics for the Behavioral Sciences*, 5th ed. Houghton Mifflin Company, Inc Boston.

Hondula, D.M., Sitka, L., Davis, R.E., Knight, D.B., Gawtry, S.D., Deaton, M.L., Lee, T.R., Normile, C., Stenger, P.J., 2010. A back-trajectory and air mass climatology for the Northern Shenandoah Valley, USA. *Int. J. Climatol.* 30, 569 – 581.

Hötzl, H., Rosner, G., Winkler, R., 1991. Correlation of  $^7\text{Be}$  concentrations in surface air and precipitation with the solar cycle. *Naturwissenschaften* 78, 215–217.

## CAPÍTULO IV

### A cluster analysis of back trajectories to study the behaviour of radioactive aerosols in the south-east of Spain

---

Huang, Y, Tao, Y., Lin, J., Shang-Guan, Z., 2009. Annual cycle of gross  $\beta$  activities in aerosol around Daya Bay area, China. *Chemosphere* 75, 929–933.

Ioannidou, A., 2011. Activity size distribution of  $^7\text{Be}$  in association with trace metals in the urban area of the city of Thessaloniki, Greece. *Atmos. Environ.* 45, 1286–1290.

Kathren, R.R., 1984. *Radioactivity in the Environment: Sources, Distribution and Surveillance*. Harwood Academic Publise GmbH, Amsterdam.

Kelly, G.M., Taubman, B.F., Perry, L.B., Sherman, J.P.; Soulé, P.T., Sheridan, P.J., 2012. Aerosol-precipitation interactions in the southern Appalachian Mountains. *Atmos. Chem. and Phys. Discuss.* 12, 5487–5517.

Kitto, M.E., Hartt, G.M., Gillen, E.A., 2005. Airborne activities of gross beta,  $^7\text{Be}$ , and  $^{131}\text{I}$  in New York. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 264 (2), 387–392.

Kumar, S., Devara, P.C.S., Manoj, M.G., Safai, P.D., 2011. Winter aerosol and trace gas characteristics over a high-altitude station in the Western Ghats, India. *Atmosfera* 24(3), 311–328.

Lal, D., Peters, B., 1967. Cosmic Ray Produced radioactivity on the Earth. *Handbuch der Physik*, vol. XLVI/2. Springer-Verlag, New York. 551–612.

Leppänen, A., P., Pacini, A.A., Usoskin, I.G., Aldahan, A., Echer, E., Evangelista, H., Klemola, S., Kovaltsov, G.A., Mursula, K., Possnert, G., 2010. Cosmogenic  $^7\text{Be}$  in air: a complex mixture of production and transport. *J. Atmos. Sol-Terr. Phy.* 72, 1036–1043.

Lozano, R.L., Hernández-Ceballos, M.A, San Miguel, E.G., Adame, J.A., Bolívar, J.P., 2012. Meteorological factors influencing the  $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  concentrations in surface air from the southwestern Iberian Peninsula. *Atmos. Environ.* 63, 168–178.

Montgomery, D.C., Runger, G.C., 2003. *Applied Statistics and Probability for Engineers* (Third Edition). John Wiley & Sons, Inc.

Nathans, L.L., Oswald, F.L., Nimon, K., 2012. Interpreting Multiple Linear Regression: A Guidebook of Variable Importance. *Practical Assessment, Res. Eval.* vol. 17 (9). ISSN 1531–7714.

Papastefanou, C., Ioannidou, A., 2004. Beryllium-7 and solar activity. *Appl. Radiat. Isot.* 61, 1493–1495.

Papastefanou, C., 2008. Radioactive aerosols, first edn. In: Baxter MS (ed) *Radioactivity in the environment*, vol. 12, Elsevier, Amsterdam. Doi:10.1016/S1569-4860(07)12002-7.

Papastefanou, C., 2009. Beryllium-7 aerosols in ambient air. *Aerosol Air Qual. Res.* 9, 187–197.

Papastefanou C., 2010. Paths of Air Pollutants Containing Radioactive Nuclides in the Suburban Area of Thessaloniki, Northern Greece. *Aerosol Air Qual. Res.* 10, 354–359.



## CAPÍTULO IV

### A cluster analysis of back trajectories to study the behaviour of radioactive aerosols in the south-east of Spain

---

Pérez, C., Nickovic, S., Baldasano, J. M., Sicard, M., Rocadenbosch, F., Cachorro, V. E., 2006a. A long Saharan dust event over the western Mediterranean: Lidar, Sun photometer observations, and regional dust modelling. *J. Geophys. Res.* 111, D15214.

Pérez, C., Nickovic, S., Pejanovic, G., Baldasano, J.M., Özsoy, E., 2006b36. Interactive dust-radiation modeling: a step to improve weather forecasts. *J. Geophys. Res.* 111, 1–17.

Piñero-García, F., Ferro-García, M.A., Azahra, M., 2012. <sup>7</sup>Be behaviour in the atmosphere of the city of Granada January 2005 to December 2009. *Atmos. Environ.* 47, 84–91.

Piñero-García, F., Ferro-García, M.A., 2013. Evolution and solar modulation of <sup>7</sup>Be during the solar cycle 23. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 296, 1193–1204.

Prospero, J.M., 1999. Long-range transport of mineral dust in the global atmosphere: impact of African dust on the environment of the southeastern United States. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 96, 3396–3403.

Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Pandolfi, M., Cusack, M., Pérez, N., Viana, M., Moreno, T., Mihalopoulos, N., Kallos, G., Kleanthous, S., 2009. African dust contributions to mean ambient PM<sub>10</sub> mass-levels across the Mediterranean Basin. *Atmos. Environ.* 43(28), 4266–4277.

Rahim Mohamed, C.A., Azrin Sabuti, A., Affizah Saili, N., 2013. Atmospheric deposition of <sup>210</sup>Po and <sup>210</sup>Pb in Malaysian waters during haze events. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 297, 257–263.

Toledano, C., Cachorro, V.E., De Frutos, A.M., Torres B., Berjón, A., Sorribas, M., Stone, R.S., 2008. Analysis of Aerosol Types at El Arenosillo (Spain). *J. Appl. Meteorol. Clim.* 48, 962–981.

Tositti, L., Brattich, E., Cinelli, G., Baldacci, D., 2014. 12 years of <sup>7</sup>Be and <sup>210</sup>Pb in Mt. Cimone, and their correlation with meteorological parameters. *Atmos. Environ.* 87, 108–122.

Valenzuela, A., Olmo, F.J., Lyamani, H.L., Anton, M., Quirantes, A., Alados- Arboledas, L., 2012. Classification of aerosol radiative properties during African desert dust intrusions over southeastern Spain by sector origins and cluster analysis. *J. Geophys. Res.* 117, D06214. <http://dx.doi.org/10.1029/2011JD016885>.

Valles, I., Camacho, A., Ortega, X., Serrano, I., Blázquez, S., Pérez, S., 2009. Natural and anthropogenic radionuclides in airborne particulate samples collected in Barcelona (Spain). *J. Environ. Radioact.* 100, 102–107.

Valverde-Palacios, I., Valverde-Espinosa, I., Irigaray, C., Chacón, J., 2014. Geotechnical map of Holocene alluvial soil deposits in the metropolitan area of Granada (Spain): a GIS approach. *Bull. Eng. Geol. Environ.* 73, 177–192.

## CAPÍTULO V. Artículo 3º

---

Impact of air masses on the distribution of  $^{210}\text{Pb}$  in the southeast of Iberian Peninsula air

---

## CAPÍTULO V

### Impact of air masses on the distribution of $^{210}\text{Pb}$ in the southeast of Iberian Peninsula air

---



## Impact of air masses on the distribution of $^{210}\text{Pb}$ in the southeast of Iberian Peninsula air



E. Chham <sup>a,c</sup>, F. Piñero-García <sup>a</sup>, P. González-Rodelas <sup>b</sup>, M.A. Ferro-García <sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Radiochemistry and Environmental Radiology Laboratory, Inorganic Chemical Department, Faculty of Sciences, University of Granada, 18071 Granada, Spain

<sup>b</sup> Departamento de Matemática Aplicada, Universidad de Granada, ETS de Ingeniería de Caminos, Canales y Puertos, C/ Severo Ochoa, s/n, 18071 Granada, Spain

<sup>c</sup> Physics Department (IRSN), Faculty of Sciences, Abdelmalek Essadi University, 93002 Tiziouan, Morocco

### Abstract

The current research has been developed in the southern of the Iberian Peninsula in order to better understand the atmospheric processes and also the influence of the air masses origin and pathways in the transport of  $^{210}\text{Pb}$ -aerosols in the atmosphere. Simultaneous measurements of the radionuclides  $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  on airborne have been routinely carried out at Granada (Spain 37.177N, 3.598 W, 687 m a.s.l.) from 2010 to 2014. The long term monitoring evolution on  $^{210}\text{Pb}$  is discussed in this study and also the useful ratio  $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$ .

The maximum monthly activity concentration for  $^{210}\text{Pb}$  at ground level in Granada was detected during summer and early autumn (September), whereas minimum activity was measured in the winter. The monthly mean activity concentration for  $^{210}\text{Pb}$  was  $617.8 \pm 33.0 \mu\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ . The results show that the annual average  $^{210}\text{Pb}$  concentrations in samples collected during the same period were almost constant.

The lowest activity concentration for  $^{210}\text{Pb}$  are associated with maritime air masses coming from Atlantic and Norwest of Spain, while the highest activity concentrations for this radiotracers were positively correlated with the arrival of mineral dust linked to continental air masses coming from Mediterranean, Africa and Local area. The concentrations values show a nice agreement with the relevant reported results.

**Keywords:** Backward Trajectory;  $^{210}\text{Pb}$ ;  $^7\text{Be}$ ;  $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$  ratio; Radiotracer.

### Highlights

- The influence of air masses origin over the  $^{210}\text{Pb}$  levels was studied.
- The  $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$  ratio reflects the influence of air masses origin.
- The Norwest and Atlantic air masses are associated to low values of  $^{210}\text{Pb}$ .
- The local area and Africa dust inputs increase the radioactivity levels.
- Mediterranean and African air masses favor the arrival of  $^{210}\text{Pb}$  and  $^7\text{Be}$ .

## 1. Introducción

Air pollution by particulate matter (PM) has adverse effects on health, climate and ecosystems, even more when the atmospheric aerosols transport radionuclides (natural and artificial) with the consequent risk associated. Furthermore, considering that the radioactive aerosols have similar behaviour to the aerosols present in the atmosphere, this allows them to be widely used as atmospheric radiotracers. Specifically, the natural radionuclides like  $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  are thoroughly used as radiotracers to better understand the atmospheric processes of the particulates matter (PM) associated to aerosols (Burton and Stewart, 1960; Reiter et al., 1971; Jordan et al., 2003; Papastefanou, 2008; Baskaran, 2011; Lozano et al., 2013) and also their impact in the environment (Bondietti et al., 1987; WMO 2001; Yutaka, 2013). Moreover, both radiotracers provide useful information regarding the effect of the air masses origin on radioactive aerosols as a result of their different sources, continental and local for  $^{210}\text{Pb}$  and cosmogenic for  $^7\text{Be}$  (which is produced in the lower stratosphere and upper troposphere by cosmic rays). This different origin make them particularly of interest for the study the vertical transport in troposphere, since both radiotracers are transported by convection currents into the troposphere, ascending  $^{210}\text{Pb}$  and descending  $^7\text{Be}$  (Feely et al., 1989) and finally both radionuclides are mainly eliminated by wet removal processes (Liu et al., 2001; Lozano et al., 2012; Heinrich and Pilon, 2013).

$^{210}\text{Pb}$  (half-life 22.3 years), is a decay product of the natural  $^{222}\text{Rn}$  (half-life 3.8 days,  $^{238}\text{U}$  series) by exhalation from the continental soils to the atmosphere (Church et al., 2008; Dueñas et al., 2011). In additions, their concentration could increase due to exogenous sources like burning of coal, use of phosphate fertilizers; cars engage exhaust among others (Lozano et al., 2013; Rahim Mohamed et al., 2013). For that reason  $^{210}\text{Pb}$  provides information regarding to the influence of the continental air masses on the atmospheric processes.

When radionuclides like  $^{210}\text{Pb}$  are released to the atmosphere they are strongly attached to submicron aerosol generating radioactive aerosol (Papastefanou, 2008) which are transported by air masses over the earth's surface and its distribution depends on convection currents in the troposphere, the local climate, pollution and orography of the zone ( Heinrich and Jamelot, 2011; Ali et al., 2011). The mean residence times in the

troposphere are around 10 days for  $^{210}\text{Pb}$  aerosols, while for  $^7\text{Be}$  is about 20 days, explaining the different origin of their sources respectively. So, the  $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$  activity ratio is an indicator very interesting for study the vertical transport of air masses in the troposphere (Koch et al., 1996; Arimoto et al., 1999; Ioannidou et al., 2005). Furthermore, the results of Azahra et al., 2004; Dueñas et al., 2009 and Gordo et al., 2015 have demonstrated the seasonal nature of these radionuclides in the surface atmosphere.

To study the effects of the air masses, it is necessary to classify their origins and pathways in order to determine their influences on radioactive aerosols. In this way, clustering analysis (also known as unsupervised classification) has been a usual practice for understanding the Earth's climate and transportation of some particular substances (or tracers) around the world, because it can be applied to find patterns in the atmospheric pressure of polar regions and areas of the ocean that have a significant impact on land climate or for the detection of such tracers. With this idea in mind, and even if sometimes the notion of a well-defined "cluster" (or specific group) is not completely determined, the associated technique of grouping data objects (trajectories in our case) using only information found in the data (spherical coordinates, for example) serves us to classify "similar" trajectories within the same group, different from the other groups where the rest of "unrelated" trajectories will be. In this way, the greater the similarity (measured by some concrete distance: Euclidean, geodesic . . .) within a group, and the greater difference between clusters, the better the resulting clustering analysis.

The current research has been developed in the southern of the Iberian Peninsula in order to better understand the atmospheric processes and also the influence of the air masses and the local weather conditions on the radioactivity levels of  $^{210}\text{Pb}$  measured in aerosols at ground level. So, it is necessary to know the role of air masses origin and pathway about the presence and accumulation of radioactive aerosols in the surface air of the city, since the currents of air masses are the responsible of the transport, concentration and dilution of them and also of its impact on population.

Granada is a natural basin surrounded by mountains of around 1000 m of altitude. The city has a continental Mediterranean climate which is mainly influenced by the orography; isolation of the basin from Mediterranean Sea and also the high altitude of

Sierra Nevada. As results, the winter (cold and rainiest season) and summer (low relative humidity and high temperature) are long and extreme seasons while the spring and autumn are a brief transition between both (Piñero-García et al., 2012).

During the cold season, morning thermal inversions are common as a result of long hours of sunshine, few winds, and high traffic flow. Furthermore Granada is influence by frequent Saharan air masses intrusions that transport high concentration of mineral dust, especially during summer time (Guerrero-Rascado et al., 2009). Several research (Hernandez et al., 2005a; Hernandez et al., 2005b; Dueñas et al., 2011; Brattich et al., 2015) have reported that during Saharan Intrusions events could increase the activity concentration of natural radionuclides like  $^7\text{Be}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  or  $^{40}\text{K}$  in the zone of study. Therefore, this place is a suitable location to study the influence of the air masses coming from African on radioactive aerosols.

For this reason, in our study, deserves special attention the influence of the air masses coming from African continent on radioactive aerosols with  $^{210}\text{Pb}$ , since the Saharan Intrusions are the major mineral dust source in this area, about 600-700 106 t/y, increasing also the levels of PM10 in the Western Mediterranean (Rodriguez et al., 2001; Escudero et al., 2011; Prospero, 1999). Since Sahara dust is transported toward European and American continents through the Mediterranean Sea (Querol et al., 2009; Prospero, 1996 and 1999), and also it was detected over southern of the Spain by Lyamani et al., 2005.

A full study has been carried out based on the results of different statistical methods that are widely used in environmental science like Pearson Correlation, Cluster Analyses, or Multiple Regression Analysis. Therefore, the whole statistical methods and tests employed in the current research provide powerful information in order to assess the relevant role of this radiotracer and their relationship in the atmospheric processes.

## **2. Material and Methods**

### **2.1. Study Place**

The atmosphere monitoring station of Radiochemistry and Environmental Radiology Laboratory (LabRadIq) of the University of Granada (UGR) is settled down on the roof



of the Faculty of Sciences (UGR) (37.177N, 3.598 W, 687 m a.s.l.). The station is composed by an air sampler pump Radeco AVS-60A. The pump works with a mean flow rate of  $85 \text{ L min}^{-1}$  sampling an average volume of approximately  $800 \text{ m}^3$  per week. During the current research, ground level atmospheric aerosols were weekly collected, in continuous, on a cellulose filter of 4.2 cm of effective diameter and  $0.8 \mu\text{m}$  pore size from January 2010 to December 2014. After collection, the filters were placed in a Petri dish and then they were stored in desiccators until the measurement to avoid contamination or alteration of the samples. Further details of the sample point and procedure of collection were previously described in the reference Piñero et al., 2015.

## 2.2. Gamma Spectrometry

The samples were weekly collected however the radiological characterization was monthly carried out to improve the measurement accuracy of  $^{210}\text{Pb}$ . Therefore, the filters belonging to each month (4 – 5 filters) were analyzed together by gamma spectrometry using a coaxial reverse-type germanium detector with vertical configuration in order to determine the activity concentration of  $^{210}\text{Pb}$  and also  $^7\text{Be}$ .

The detector's efficiency has been calibrated with gamma standards supplied by CIEMAT (Spanish Research Centre for Energy, Environment and Technology). For that purpose, two standards were prepared with the same geometry and composition such as those used for collection of the atmospheric aerosols. One standard with  $^{210}\text{Pb}$  and the second one composed by a gamma cocktail ( $^{241}\text{Am}$ ,  $^{109}\text{Cd}$ ,  $^{57}\text{Co}$ ,  $^{139}\text{Ce}$ ,  $^{113}\text{Sn}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{88}\text{Y}$  and  $^{60}\text{Co}$ ).

Each monthly sample was measured with a counting time of 90000 s. Then, the spectrums were analyzed to identify  $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  by the photo-peaks generated in the spectrum at the energies of 477.6 keV (Yield 10.42%; Counting Efficiency 3.2%) and 46.5 keV (Yield 4.3%; Counting Efficiency 11.9%), respectively. The activity concentration was corrected to the middle point of the collection period by radioactive decay, considering the half-life of  $^7\text{Be}$  (53.3 days) and  $^{210}\text{Pb}$  (22.3 years).

In addition, the precision and quality of the radiometric measurements and analyses was tested through participation in the aerosol laboratory inter-comparison test carried out

by Spanish Nuclear Safety Council (CSN) in 2013. As evaluation criteria,  $Z_{\text{score}}$  was used. Satisfactory score was considered when absolute value of  $Z_{\text{score}} \leq 2$ . Table 1 reports the  $Z_{\text{score}}$  results of the inter-comparison test.

**Table 1.**  $Z_{\text{score}}$  results of the aerosol laboratory inter-comparison test carried out by Spanish Nuclear Safety Council (CSN) in 2013.

Radionuclide	$Z_{\text{score}}$
$^{210}\text{Pb}$	0.19
$^{137}\text{Cs}$	0.93
$^{57}\text{Co}$	0.86
$^{60}\text{Co}$	0.01

### 2.3. Air Masses Origin (Clustering)

The air masses that have influenced on the surface atmosphere of Granada, during the study period (2010 – 2014), have been settled down according to the following procedure:

- 1. Backward Trajectory Analysis;** the air-masses backward trajectories were evaluated using Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory (Hysplit, version 4.9) model (Draxler and Rolph, 2003) with the global Reanalysis database as developed by the NOAA's Air Resources Laboratory (ARL). Concretely, the incoming air masses to Granada by computing 72-h kinematic 3D back-trajectories starting at 00, 06, 12 and 18 UTC each day, from 2010 to 2014 were calculated through HYSPLIT. In addition, they were analyzed at three different altitudes (7300 Backward Trajectories for each height) with the aim of identifying the air masses at planetary boundary layer and free troposphere (Hernandez Ceballos et al., 2010):
  - **Altitude 500 m:** Inside planetary boundary layer.
  - **Altitude 1500 m:** About upper limit of planetary boundary layer.
  - **Altitude 3000 m:** Free troposphere.

**2. Clustering Air masses;** so, after the air-masses backward trajectories analysis, the total set of paths for each height level was clustered in order to obtain similar patterns to identify the main air mass origins. This procedure has been carried out by a complete clustering analysis of exclusive partitional K-means type (Steinbach and Kumar, 2006).

### **3. Results and Discussion**

#### **3.1. Air Masses Clasification (clustering analysis)**

As is known, the movement of air masses plays a key role in the transport and global distribution of aerosols at the surface Earth's atmosphere. Moreover they exhibit a wide range of composition and shapes which depend of the origin and subsequent atmospheric processing. Therefore, it is interesting to study the influence of the origin and pathways of the air masses on the radioactivity levels of  $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  aerosols in order to assess the influence on the behavior of the radioactive aerosols and their role in the atmospheric processes.

The main origin and pathway of air masses arriving to Granada for each altitude from January 2010 to December 2014 were identified throughout the procedure described in Material and Method. Figure 1, shows the air masses clasification and also the backward-trajectories together with the centroid representative trajectory of each cluster at the studied altitudes: 500 m (5-Cluster), 1500 m (5-Cluster) and 3000 m (6-Cluster). In summary, during this research six different sectors of air masses were identified considering the current results (Figure 1), previously results in the study area (Piñero et al., 2015) and also the influence of the main air masses over Spain (Capel Molina, 1981; Toledano et al., 2008; Calvo et al., 2010). As detailed below, a short descriptions of the identified air masses are given considering the origin and the pathway and also the monthly frequency of the air masses display in the Figure 2.

##### **3.1.1. Atlantic Sector (Atl, Atlf)**

This cluster groups atlantic tropical and warm polar maritime air masses generated over Atlantic Ocean. In addition, the common of the atlantic air masses arrived in Granada crossing the Guadalquivir basin. Also, there was a subgroup of trajectories at altitude of

3000 m which were classified as faster air masses (Atlf) due to reduce passage time over the Atlantic Ocean.

During the current research, the Atlantic (Atl) air masses had a comparable behaviour at the three altitudes. Their contributions were around the 20% of the events with almost constant monthly distribution (Figure 2). However, the majority of Atlf3000 events took place during cold months (Figure 2).

### **3.1.2. North Sector (N, Neu, Nw, Nwf)**

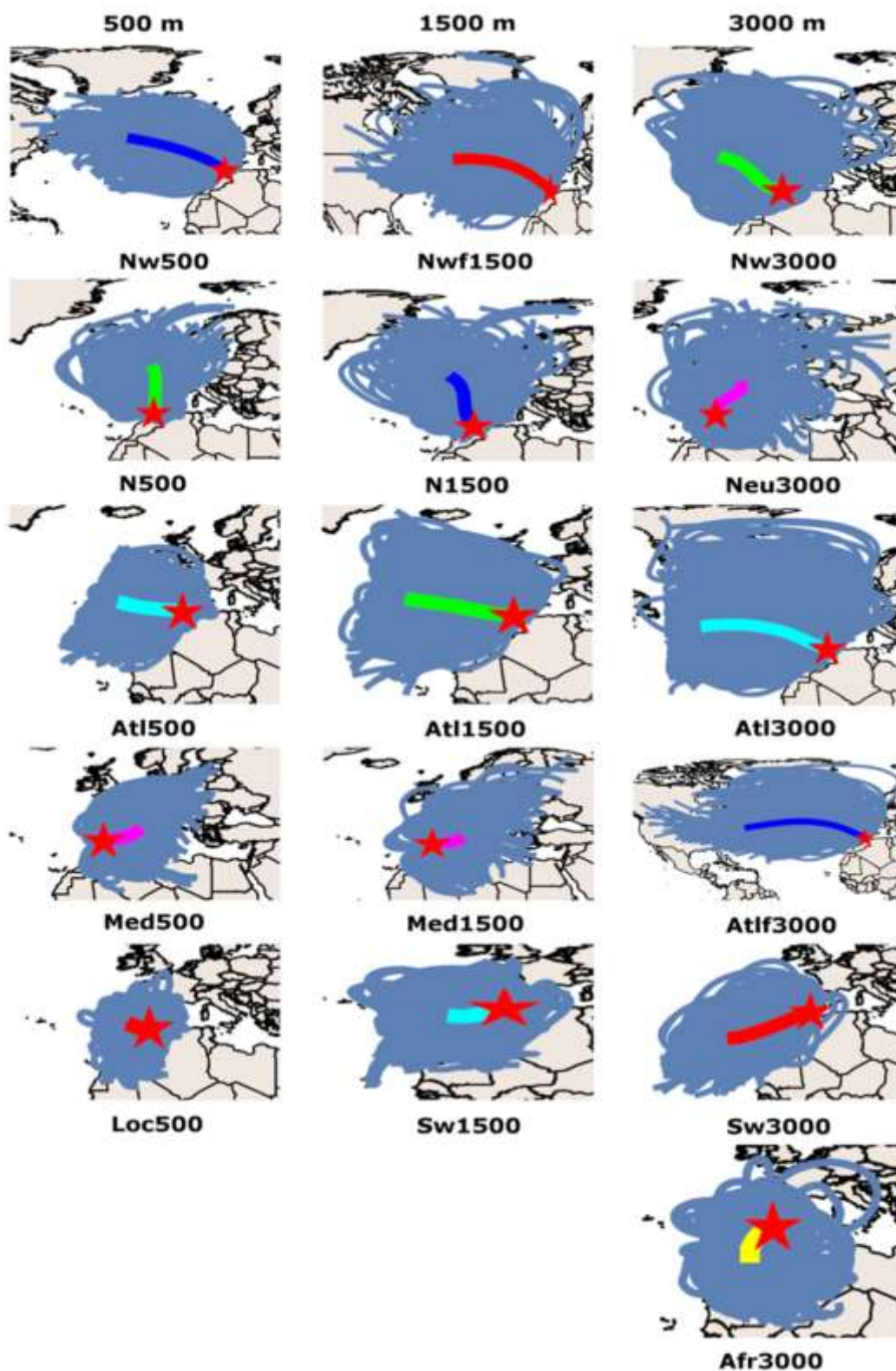
This cluster represents Marine-modified air masses (Bourcier et al. 2012) including continental air masses originated over Europe and maritime arctic air masses crossing British Isles and Northwest Europe (N and Neu). In addition, this set includes polar maritime air masses generated as continental over North America, Nw, and also faster air masses (Nwf) (Dueñas et al., 2011). All these air masses arrived in southern of Spain throughout the North of Spain.

The contribution of the North air masses was similar (around 28%, Figure 2) at the three altitudes. On the one hand, Figure 2 shows that Nw500, Nwf1500 and Neu3000 were frequent during cold season favouring the arrival of the maritime aerosols and also producing a decrease of temperature during this season. On the other hand, the main contribution of the clusters N500, N1500 and Neu3000, were random during both season, cold and warm (Figure 2).

### **3.1.3. Mediterranean Sector (Med)**

The mediterranean events occurred at altitudes lower than 1500 m, they were composed by warm polar continental air masses generated over Mediterranean Sea as well as slow tropical continental air masses coming from Africa. Therefore, these events could be associated with the transport of high concentrations of mineral dust and also natural radionuclides (Piñero et al., 2015; Brattch et al., 2015).

The Mediterranean intrusions had an important contribution at both altitudes (Med500 28%, Med 1500 23%; Figure 2). Moreover, these air masses are favored during spring and summertime, as shown Figure 2 when African intrusion are more common.



*Fig. 1. Back-trajectories of each cluster together with the centroid (representative trajectory) and the total frequency of occurrence of the clusters at arriving height of 500 m (Left), 1500 m (Center) and 3000 m (Right), during the research period.*

#### **3.1.4. South West Sector (Sw)**

This cluster mixes tropical maritime and continental air masses crossing the Northern of Africa and the Straits of Gibraltar before arriving in Granada. The influence of the continental air masses close to Sahel and Sahara dessert could increase the concentration of mineral dust associated to Sw air masses.

Sw cluster is common at high altitudes, moreover, the highest contribution took place at height of 1500 m (29%; Figure 2). The cluster was usual during warm months specially in summertime favouring the greatest influence of the mineral dust transported by Saharan intrusions.

#### **3.1.5. African Sector (Afr)**

This cluster represents the air masses originated over Africa, it was only identified at high altitudes (3000 m) with a contribution of 38% (Figure 2). These air masses are characterized by the transport of mineral dust from african dessert (Sahara and Sahel area), specially during summertime. This kind of events could be attributed to factors as high air temperature, high wind speeds, as well as to significantly drier conditions of this place, during the warm period ( Dulac et al., 1996; Hernández et al., 2005a,b; Toledano et al., 2008).

#### **3.1.6. Local Sector (Loc)**

This cluster groups continental advection originated close to monitoring station (Calvo et al., 2010). Therefore, they are only identified at low levels (500 m) with the highest contribution during the warm month (Figure 2).

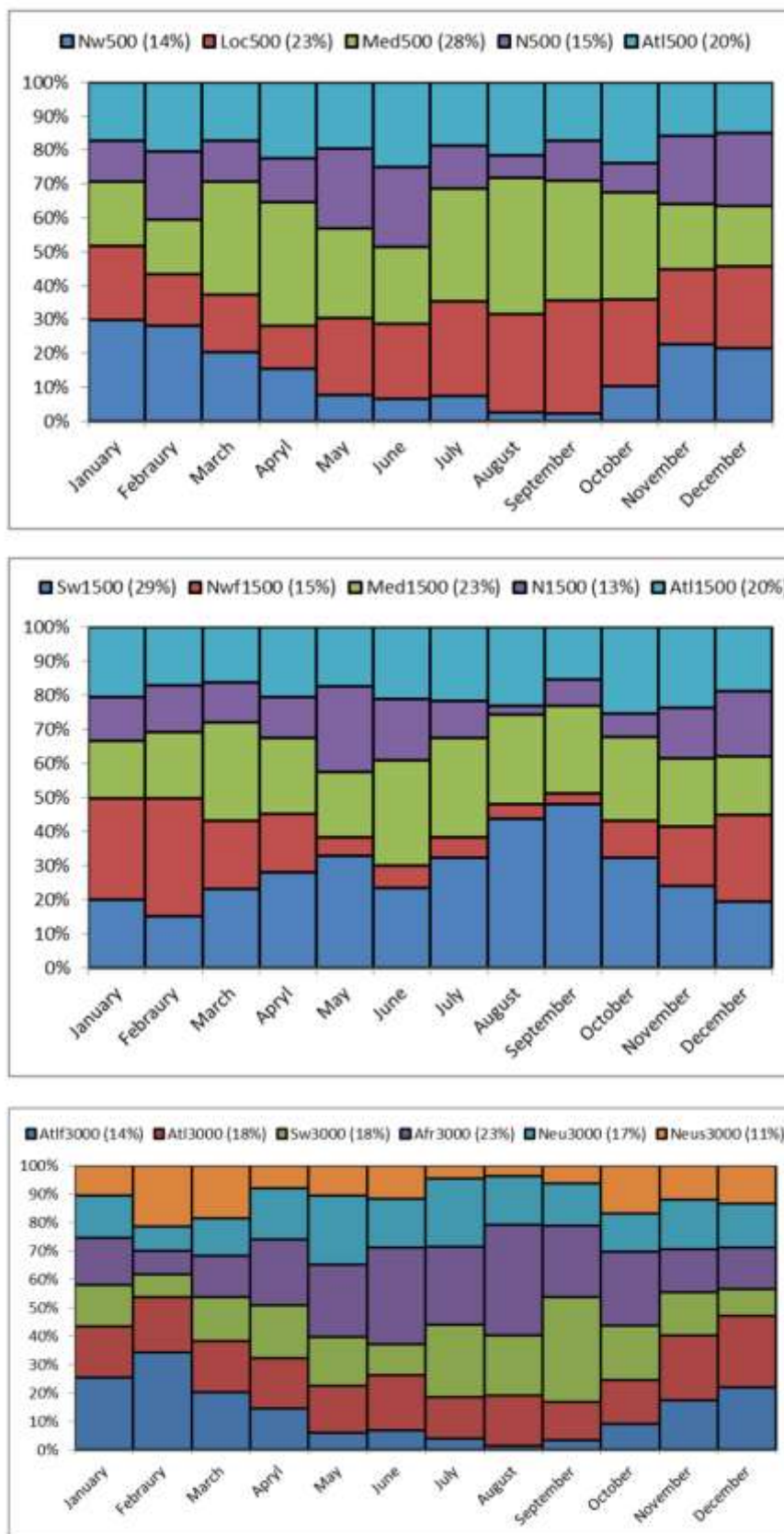


Fig. 2. Monthly frequency distribution of the identified air mass clusters. Up: Altitude 500 m. Centre: Altitude 1500 m. Down: Altitude 3000 m.

### 3.2. $^{210}\text{Pb}$ Time Series

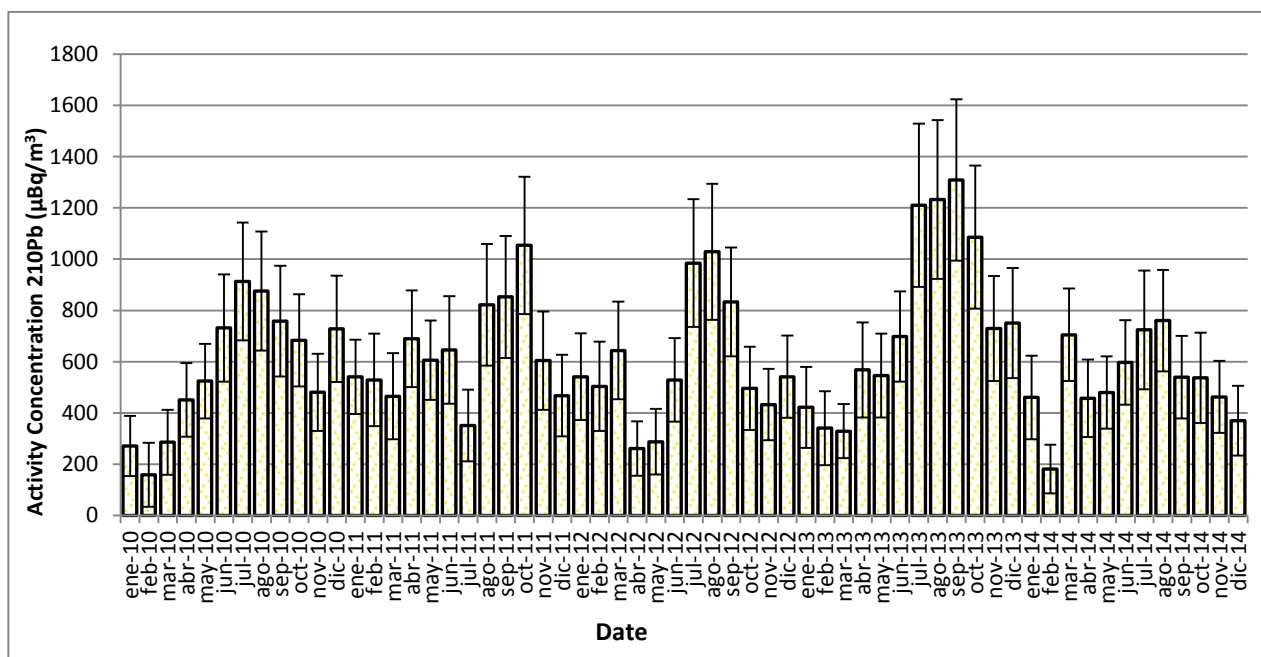
During the current research they were collected over 260 weekly filters and 60 monthly gamma analyses were carried out. In this section, for the first time, it is discussed the long-term evolution of  $^{210}\text{Pb}$ -aerosols at the southeast of Iberian Peninsula, activity concentration of  $^7\text{Be}$  was also detected in the samples of aerosols analyzed.  $^{210}\text{Pb}$  was detected in the 100% of the monthly samples. Figure 3 shows the monthly evolution of the activity concentration of Lead-210 during the whole period (2010 – 2014). The results show that the main activity concentration of  $^{210}\text{Pb}$  was  $617.8 \pm 183.3 \mu\text{Bq}/\text{m}^3$ ; fluctuating from  $159.0 \pm 124.7 \mu\text{Bq}/\text{m}^3$  (Feb-10) to  $1309.1 \pm 314.3 \mu\text{Bq}/\text{m}^3$  (Sep-13). The highest activities of Lead-210 were mainly detected during summertime, although also high activity concentrations of  $^{210}\text{Pb}$  were measured in cold months like October (2011 and 2013). In contrast, the low activity concentration events took place in the course of the winter and spring, this behavior with maximal in summer and minimum in winter and spring has been reported (e.g., Spain: García-Talavera et al., 2001; Azahra et al., 2004; Dueñas et al., 2009; 2011; and Italy: Brattich et al., 2015). These facts are mainly attributed for the authors at the seasonal variations of meteorological parameters, as the frequency and amount rainfall and the air temperature during these seasons. However, opposite trend were pointed in other monitoring stations, like Finland, where higher activity concentrations of  $^{210}\text{Pb}$  were found during winter whereas the low levels were common in summer (Paatero et al., 1998).

Table 2 provides the statistical information necessary to characterize the time series of  $^{210}\text{Pb}$ : arithmetic mean (ME), minimum and maximum values (Min, Max), quartiles, skewness (SK), standard deviation (SD) and kurtosis (KU). The statistical information reports that the  $^{210}\text{Pb}$  series, during the current study, was asymmetry on the right hand side ( $\text{SK} > 0$ , Table 2) and higher than normal distribution ( $\text{KU} > 0$ , Table 2). In fact, the Kolmogorov-Smirnov test has supported that  $^{210}\text{Pb}$  dataset fits better to a log-normal theoretical distribution. Similar tendency were reported by several authors (Todorovic et al., 2005; Likuku, 2006; Dueñas et al., 2009).



**Table 2.** Statistical parameters of  $^{210}\text{Pb}$  activity concentration: arithmetic mean (ME), minimum and maximum values (Min, Max), standard deviation (SD), skewness (SK) and kurtosis (KU).

Activity Concentration of	
$^{210}\text{Pb}$ ( $\mu\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ )	
<b>ME</b>	$617.8 \pm 183.3$
<b>Minimum</b>	$159.0 \pm 124.7$
<b>Maximum</b>	$1309.1 \pm 314.3$
<b>SD</b>	255.8
<b>SK</b>	$0.7 \pm 0.3$
<b>KU</b>	$0.4 \pm 0.6$
<b>Percentile</b>	
<b>25%</b>	461.1
<b>50%</b>	543.7
<b>75%</b>	543.7

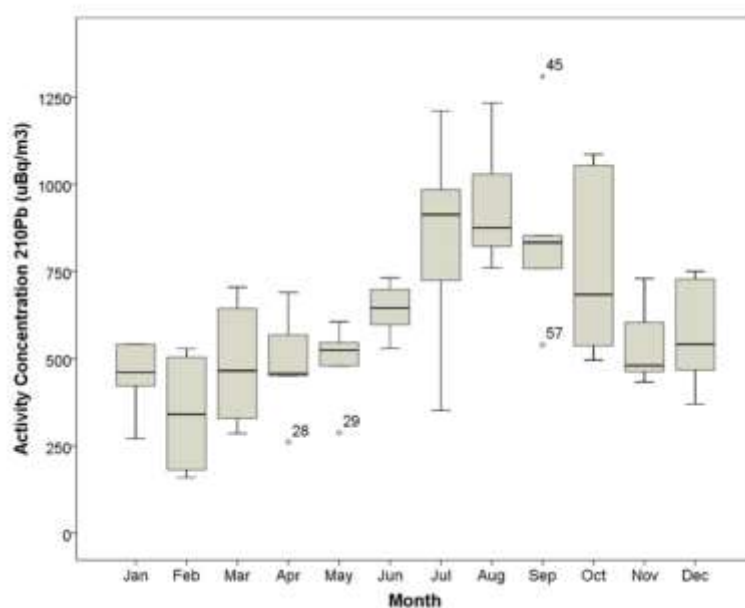


**Fig. 3.** Monthly evolution of activity concentration of  $^{210}\text{Pb}$  and its uncertainties ( $\mu\text{Bq m}^{-3}$ ) on surface aerosols in Granada from 2011 to 2014.

To summarize the monitoring results of  $^{210}\text{Pb}$ -aerosols in the current research, Figure 4 display the monthly Box and Whisker Plot. This plot is suitable to assess the distribution and dispersion of the dataset besides provide a good overview of the time series behavior.

Regarding monthly trend (Figure 4), the lowest dispersion of activity concentration of  $^{210}\text{Pb}$  took place in the following months: January, April, May, June, September and November such as it is indicated by the small box size. However, during the remainder months higher scattering were detected, highlighting October with the highest box size. The center median during February, March and June show the closely-related activity concentration of  $^{210}\text{Pb}$  detected during each monthly cluster. However, in May, July and September, the prevalence of high radioactivity levels of  $^{210}\text{Pb}$  in each monthly cluster is pointed by the displacement of the median to the up side of the box. In contrast, the low median in the box of January, April, August, October, November and December highlight the prevalence of lower activity concentration during each monthly cluster. In addition, the monthly box plot (Figure 4) shows two areas, on the left is mainly located the lower activity concentration zone covering the winter and spring months; while the high activity area is measured during summer and early autumn (July-October). Also, this behavior has been demonstrated by the positive sign of the parameter Z of the Mann-Kendal test ( $Z_{210\text{Pb}} = 0.41$ , significant level 95%), which emphasizes the increase tendency of monthly activity concentration of Lead-210.

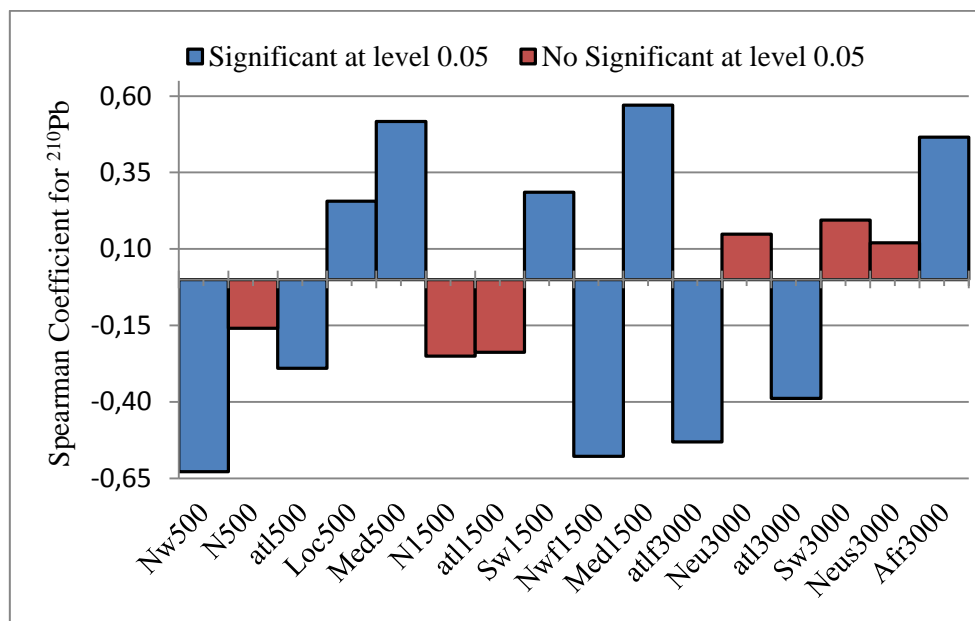
Finally, the results of the Mann-Kendal test ( $Z_{210\text{Pb}} = 0$ , significant level 95%) support the hypothesis that the annual activity concentration of  $^{210}\text{Pb}$  did not show any trend during the research period (five years). However, each year, the  $^{210}\text{Pb}$  concentrations variations present a seasonal behavior, with maximum values in summer and lower values in the rest of seasons (Figure 3, and Figure 4). Perhaps, this behavior was the result of the major influence of local meteorological conditions and/or local atmospheric processes as well as its continental origin (Carvalho et al., 2013). Since, the  $^{210}\text{Pb}$  is originated from the  $^{222}\text{Rn}$  emanation rates from soils. However, cosmogenic radiotracers like  $^7\text{Be}$  are characterized by the influence of the 11-year solar cycle (Ioannidou and Papastefanou, 1995; Megumi et al., 2000).



*Fig. 4. Monthly Box and Whisker Plot of the  $^{210}\text{Pb}$ -aerosols concentrations at ground level during the sampling period 2010-2014.*

### 3. 3. Influence of Air Masses on $^{210}\text{Pb}$ -Aerosols

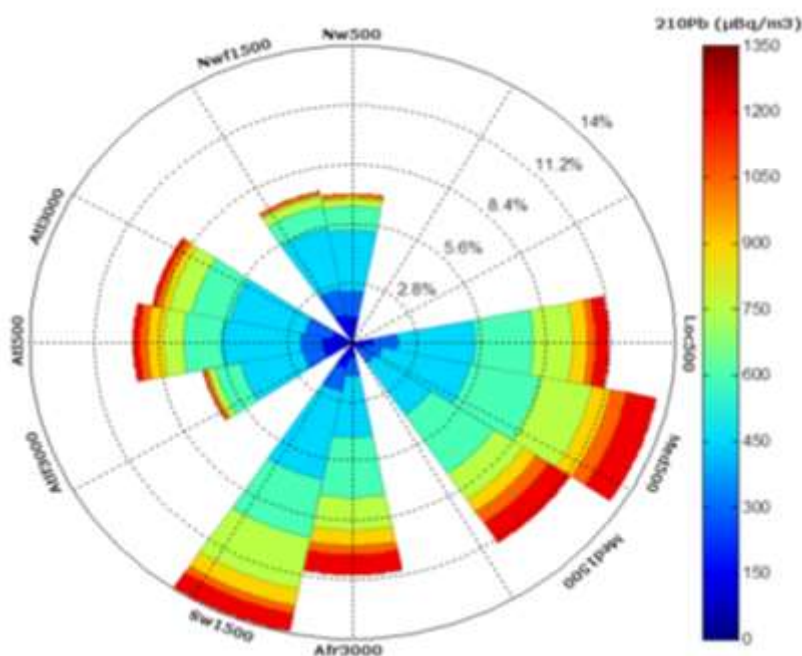
In this section, a study of the influence of air masses (origin and pathway) on radioactive aerosols with  $^{210}\text{Pb}$  as radiotracer is carried out. For that statistical study, only the air masses with significant correlation with the activity concentration of  $^{210}\text{Pb}$  at level 0.05 were used. The Figure 5 reports the Spearman's correlation coefficient for  $^{210}\text{Pb}$  activity concentration and the air masses clusters in order to assess the influence of the air masses. Therefore, considering this criterion the activity concentration of  $^{210}\text{Pb}$  was positively correlated with the following air masses: Med1500, Med500, Afr3000, Sw1500 and Loc500. On the contrary, Lead-210 was negatively correlated with the air masses coming from the North and Atlantic Ocean (Nw500, Nwf1500, Atlf3000, Atl3000 and Atl500). So, Figure 6 displays the rose relative frequency distribution of the selected air masses associated to the monthly activity concentration of  $^{210}\text{Pb}$  detected during the current research. Furthermore, in order to assess the connection of the air masses carrying radioactive aerosols with  $^{210}\text{Pb}$ , the Table 3 presents the range and the mean activity concentration of  $^{210}\text{Pb}$  linked with the chosen air mass clusters.



**Fig. 5.** The Spearman's correlation coefficient for the  $^{210}\text{Pb}$  activity concentrations and the air masses clusters during the current research.

Figure 6 displays that the low activity concentration of  $^{210}\text{Pb}$  was related with events of maritime air masses coming from the North and/or Atlantic Ocean (Figure 6) presenting a Spearman's correlation coefficient negative with the air masses clusters (Figure 5). In fact, Table 3 shows that the lowest activity concentration of  $^{210}\text{Pb}$  was mainly linked to Nw500, Nwf1500 and Atlf3000 (Table 3). These air masses are frequent during cold season when are common the decrease of radioactivity levels at low troposphere due to washout atmospheric processes like dry and wet deposition throughout the increase of relative humidity and precipitations, respectively (Dueñas et al., 2005, 2009; Carvalho et al., 1995; Lozano et al., 2013). Furthermore, these air masses are linked to marine aerosols that scarcely transport  $^{210}\text{Pb}$  as a results of their long pathway over maritime areas where the  $^{222}\text{Rn}$  ( $^{210}\text{Pb}$  parent) emanation ( $200 \mu\text{Bq} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) is only just around the 1% of the whole emanation from continental areas ( $8000 - 40000 \mu\text{Bq} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) (Dueñas et al., 2011). However, Atlantic Air masses events (Atl500 and Atl3000) had slightly higher activity concentration of Lead-210 (Table 3) than the North Air Masses, despite of their oceanic origin. So, as Figure 2 points out these air masses also had an important contribution during summertime, when other atmospheric processes favor higher activity levels of  $^{210}\text{Pb}$  as explained below. For example, considering that Atl500 cluster that grouped slow maritime air masses at low level crossing the continental area

of the Guadalquivir basin before their arrival to Granada, it seems reasonable that even though their maritime origin, their slow pathway over a continental area could favor a slight raise of the activity concentration of  $^{210}\text{Pb}$  associated with these air masses.



*Fig. 6. The rose of relative frequency distribution of the air masses associated to the average monthly concentrations of  $^{210}\text{Pb}$  detected during the current research*

On the contrary, the Figure 6 and Table 3 report that the higher activity concentrations of  $^{210}\text{Pb}$  were associated with the arrival of Local (Loc500), Mediterranean (Med500 and Med1500) and also African (Sw1500 and Afr3000) air masses. Firstly, these air masses were usual during warm months when the weather of Granada is characterized by large anticyclone period without precipitations, low relative humidity together with scarce of winds that could favor the accumulation of total suspended particulate matter, atmospheric pollutant as well as radioactive aerosols like  $^{210}\text{Pb}$ . Secondly, the origin and pathway of these air masses were essentially continental, therefore the high levels of Lead-210 were also linked to the fact that continental areas are the main source of  $^{210}\text{Pb}$  at surface air by  $^{222}\text{Rn}$  exhalation from the Earth's crust (Olsen et al., 1985; Levin et al., 2002; Church et al., 2008). Furthermore, the exhalation of  $^{222}\text{Rn}$  is major in summer; as a result of the raise of air temperature that increase the release of the radon from soils by

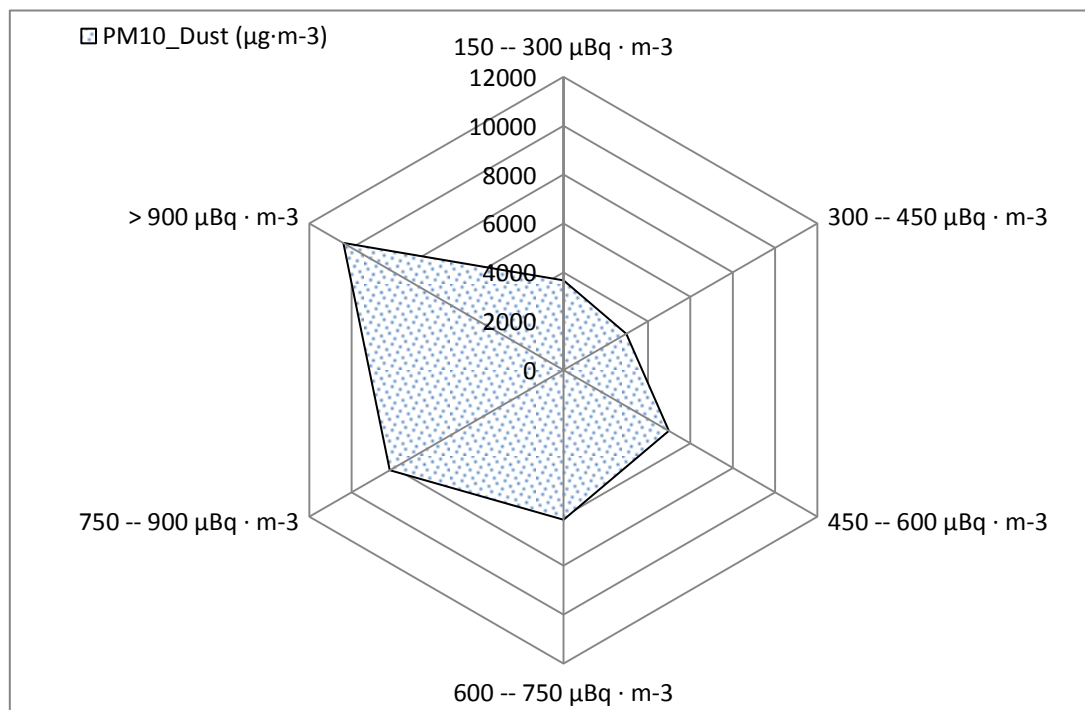
drying it (Levin et al., 2002; Dueñas et al., 2009). Moreover, high air temperature, during this season, favors the dispersion of aerosols particles in the surface atmosphere by convection currents. Therefore, as Brattich et al., (2015) reports, the  $^{210}\text{Pb}$  peaks are a result as much from Radon emanation from the Earth's crust, as well as from resuspension of mineral dust.

**Table 3.** The range and the average monthly activity concentration of  $^{210}\text{Pb}$  linked with the chosen air mass clusters, during the current research.

	Activity Concentration of $^{210}\text{Pb}$ ( $\mu\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ )		
	MIN	MAX	Average
<b>Nw500</b>	$2.6 \pm 0.7$	$115.9 \pm 32.5$	$38.1 \pm 12.3$
<b>Loc500</b>	$5.2 \pm 2.7$	$196.4 \pm 55.7$	$72.8 \pm 21.3$
<b>Med500</b>	$2.1 \pm 1.6$	$330.1 \pm 84.2$	$95.7 \pm 27.3$
<b>Atl500</b>	$11.8 \pm 3.5$	$195.1 \pm 50.2$	$56.8 \pm 17.1$
<b>Sw1500</b>	$7.5 \pm 3.9$	$252.7 \pm 60.6$	$89.8 \pm 26.2$
<b>Nwf1500</b>	$1.1 \pm 0.5$	$112.6 \pm 31.5$	$38.2 \pm 12.5$
<b>Med1500</b>	$3.5 \pm 2.7$	$306.5 \pm 78.1$	$81.3 \pm 23.2$
<b>Atlf3000</b>	$2.3 \pm 1.0$	$109.2 \pm 30.6$	$33.6 \pm 10.9$
<b>Atl3000</b>	$8.7 \pm 4.6$	$117.8 \pm 33.0$	$52.1 \pm 15.9$
<b>Afr3000</b>	$3.8 \pm 1.2$	$304.5 \pm 76.8$	$73.6 \pm 21.1$

Finally, deserve to be mentioned the influence of the mineral dust from African dessert (Sahara and Sahel area) transported by air masses arriving to Granada, either Sw1500 and Afr3000 or Mediterranean air masses (Med500 and Med1500), specially during summertime when high concentration of mineral dust could increase the presence of natural radionuclides as  $^{210}\text{Pb}$  in the low troposphere (Gordo et al. 2015). Figure 7 shows the concentration of PM10\_Dust ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) related to  $^{210}\text{Pb}$  activity concentration during the current research. This Figure supports the hypothesis that higher activities concentrations of  $^{210}\text{Pb}$  at ground levels were influence by the impact of high concentrations of PM10\_dust. In fact, according to Brattich et al., (2015) during the warm months and summertime the mixture of African air masses with Mediterranean air masses and even the influence of the isothermal configuration above Mediterranean

Sea favor not only the transport of the mineral dust, on the inside of a large-scale of heights, but also behaves like “reservoir” of pollutants raising the concentration of radioactive aerosols.



*Fig. 7. Concentrations of PM10 dust ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) related to the  $^{210}\text{Pb}$  activity concentrations ( $\mu\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ ) during the current research.*

### 3.4. $^7\text{Be}$ Time Series

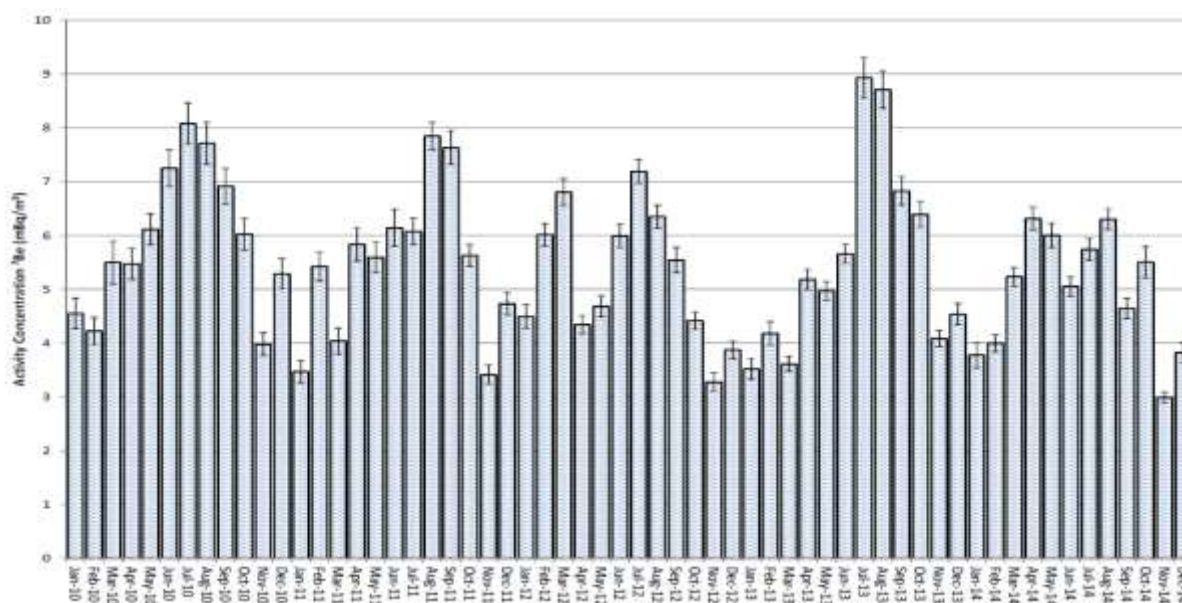
In this section, it is discussed  $^7\text{Be}$  time series during the current research. In addition, previous studies regarding the long-term evolution of  $^7\text{Be}$ -aerosols at the southeast of Iberian Peninsula were also reported by authors (Piñero et al., 2012 and Piñero et al., 2015).  $^7\text{Be}$  was detected in the 100% of the monthly samples. Figure 8 shows the monthly evolution of the activity concentration of  $^7\text{Be}$  during the whole period (2010 – 2014). The results show that the main activity concentration of  $^7\text{Be}$  was  $5.4 \pm 0.2$   $\text{mBq}/\text{m}^3$ ; fluctuating from  $3.0 \pm 0.1$   $\text{mBq}/\text{m}^3$  (Nov-14) to  $8.9 \pm 0.4$   $\text{mBq}/\text{m}^3$  (Jul-13). The highest activities of  $^7\text{Be}$  were mainly detected during summertime, while lowest activity concentrations were detected in winter season. In fact, this behavior is common in mid-latitude areas, highlighting that these seasonal pattern is mainly influenced by the cosmogenic origin of  $^7\text{Be}$ , latitude and also local weather conditions.

Table 4 provides the statistical information necessary to characterize the time series of  $^7\text{Be}$ : arithmetic mean (ME), minimum and maximum values (Min, Max), quartiles, skewness (SK), standard deviation (SD) and kurtosis (KU). The statistical information reports that the  $^7\text{Be}$  series, during the current study, was asymmetry on the right hand side ( $\text{SK} > 0$ , Table 4) and lower than normal distribution ( $\text{KU} < 0$ , Table 4). In fact, considering the results of Kolmogorov-Smirnov test the best theoretical distribution that fits better to  $^7\text{Be}$  datasets is log-normal distribution.

**Table 4.** Statistical parameters of  $^7\text{Be}$  activity concentration: arithmetic mean (ME), minimum and maximum values (Min, Max), standard deviation (SD), skewness (SK) and kurtosis (KU).

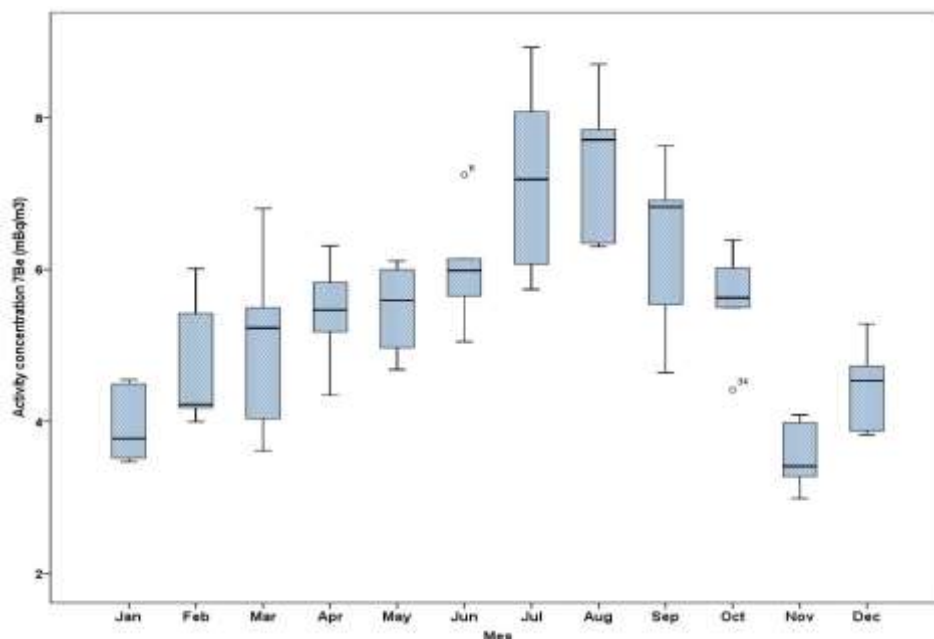
<b>Activity Concentration of <math>^7\text{Be}</math></b>	
<b>(mBq·m<sup>-3</sup>)</b>	
<b>ME</b>	5.4 ± 0.2
<b>Minimum</b>	3.0 ± 0.1
<b>Maximum</b>	8.9 ± 0.4
<b>SD</b>	1.4
<b>SK</b>	0.5 ± 0.3
<b>KU</b>	-0.3 ± 0.6
<b>Percentile</b>	
<b>25%</b>	4.2
<b>50%</b>	5.5
<b>75%</b>	6.3





**Fig. 8.** Monthly evolution of activity concentrations of  $^7\text{Be}$  and its uncertainties ( $\text{mBq}/\text{m}^3$ ) on surface aerosols in Granada from 2011 to 2014.

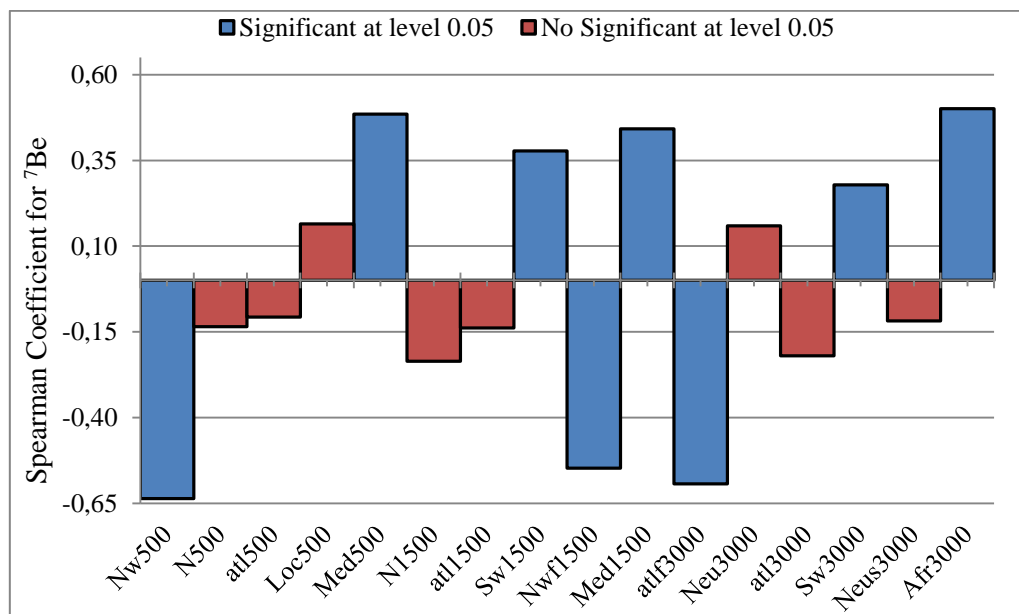
In order to provide a good overview of  $^7\text{Be}$  time series in the current research, Figure 9 display the monthly Box and Whisker Plot. Regarding monthly trend (Figure 9), the lowest dispersion of activity concentration of  $^7\text{Be}$  took place in the following months: April, June, October and November such as it is indicated by the small box size. However, during the remainder months higher scattering were detected, highlighting July with the highest box size. The center median during April and July show the closely-related activity concentration of  $^7\text{Be}$  detected during each monthly cluster. However, in March, May, June, August, September and December the prevalence of high radioactivity levels of  $^7\text{Be}$  in each monthly cluster is pointed by the displacement of the median to the up side of the box. In contrast, the low median in the box of January, February, October and November highlight the prevalence of lower activity concentration during each monthly cluster.



*Fig. 9. Monthly Box and Whisker Plot of the  $^7\text{Be}$ -aerosols concentrations at ground level during the sampling period 2010-2014.*

### 3.5. Influence of Air Masses on $^7\text{Be}$ -Aerosols

As continuation of the study of radioactive aerosols, the influence of air masses (origin and pathway) on  $^7\text{Be}$ -aerosols was analyzed. For that statistical study, only the air masses with significant correlation with the activity concentration of  $^7\text{Be}$  at level 0.05 were used. For that purpose, Spearman's correlation coefficient for  $^7\text{Be}$  activity concentration and the air masses was calculated. The Figure 10 shows the results of Spearman's correlation analyses. Considering this evaluation criteria, the activity concentration of  $^7\text{Be}$  was positively correlated with the following air masses: Med500, Med1500, Sw1500, Sw3000 and Afr3000. In contrast,  $^7\text{Be}$  was negatively correlated with the North and Atlantic Ocean air masses (Nw500, Nwf1500 and Atlf3000). Figure 11 displays the rose relative frequency distribution of the selected air masses associated to the monthly activity concentration of  $^7\text{Be}$  detected during the current research. Furthermore, in order to evaluate the connection of the air masses carrying radioactive aerosols with  $^7\text{Be}$ , the Table 5 presents the range and the mean activity concentration of  $^7\text{Be}$  linked with the chosen air mass clusters.

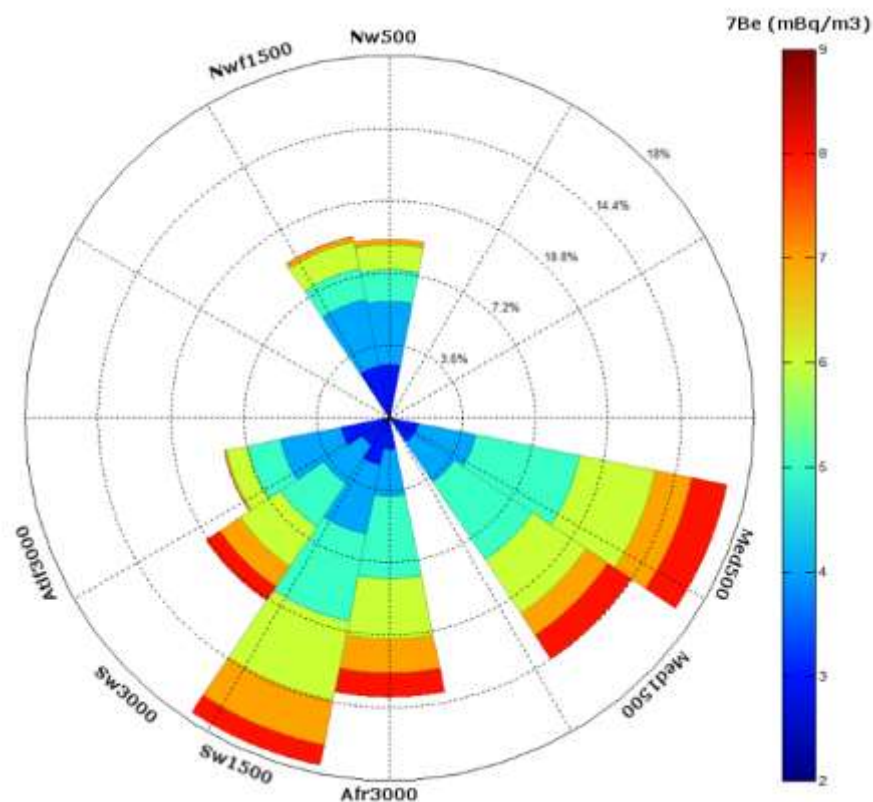


**Fig. 10.** The Spearman's correlation coefficient for the  $^7\text{Be}$  activity concentrations and the air masses clusters during the current research.

On the one hand, Figure 11 and also Table 5 show that the low activity concentration of  $^7\text{Be}$  was related with North and/or Atlantic Ocean events (Nw500, Nwf1500 and Atlf3000). These maritime intrusions are common during the cold season which is characterized by high values of relative humidity and precipitations. Therefore, the increase of dry and wet atmospheric deposition processes during North and Atlantic air masses intrusions favored the removal of  $^7\text{Be}$ -aerosols of the surface level (Dueñas et al., 2005, 2009; Carvalho et al., 1995; Lozano et al., 2013).

**Table 5.** The range and the average monthly activity concentration of  $^7\text{Be}$  linked with the chosen air mass clusters, during the current research.

	Activity Concentration of $^7\text{Be}$ ( $\text{mBq}\cdot\text{m}^{-3}$ )		
	MIN	MAX	Average
<b>Nw500</b>	$0.023 \pm 0.001$	$1.19 \pm 0.06$	$0.47 \pm 0.02$
<b>Med500</b>	$0.026 \pm 0.001$	$2.62 \pm 0.12$	$0.97 \pm 0.04$
<b>Sw1500</b>	$0.092 \pm 0.003$	$2.29 \pm 0.12$	$0.99 \pm 0.04$
<b>Nwf1500</b>	$0.023 \pm 0.001$	$1.31 \pm 0.06$	$0.49 \pm 0.02$
<b>Med1500</b>	$0.057 \pm 0.004$	$2.41 \pm 0.1$	$0.83 \pm 0.04$
<b>atlf3000</b>	$0.029 \pm 0.001$	$1.2 \pm 0.07$	$0.42 \pm 0.02$
<b>Sw3000</b>	$0.043 \pm 0.001$	$1.67 \pm 0.07$	$0.63 \pm 0.03$
<b>Afr3000</b>	$0.062 \pm 0.002$	$2.42 \pm 0.1$	$0.79 \pm 0.03$



**Fig. 11.** The rose of relative frequency distribution of the air masses associated to the average monthly concentrations of  $^7\text{Be}$  detected during the current research.

On the other hand, the Figure 11 and Table 5 show that the higher activity concentrations of  $^7\text{Be}$  were linked to the arrival of Mediterranean (Med500 and Med1500) and African (Sw1500, SW3000 and Afr3000) air masses. These air masses are influence by mineral dust from African dessert (Sahara and Sahel area). Some authors like Gordo (2015) and Hernandez et al. (2008) have also highlighted that the arrival of Saharan intrusions increased the radioactivity levels of  $^7\text{Be}$  in the low troposphere. Furthermore, during the Saharan intrusions, the mineral dust could reach high altitudes in the free troposphere (4-6 km) where the activity concentration of  $^7\text{Be}$  is greatest. Therefore, these air masses favored the mixed of mineral dust with radioactive aerosols rich in  $^7\text{Be}$ . In addition, during these intrusions, the weather of Granada is controlled by anticyclone situations which favored the accumulation of the high levels of suspended particles in the surface atmosphere and also of the radioactive aerosols. All these reasons together with the effects of the isothermal configuration above

Mediterranean reported by Brattich et al., (2015) could be the responsible of the increase of the radioactivity level of  $^7\text{Be}$  at surface levels of the south east of Iberian Peninsula during the arrival of air masses influence by African dessert (Sahara and Sahel).

### 3.6. Study of $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$ Activity Ratio

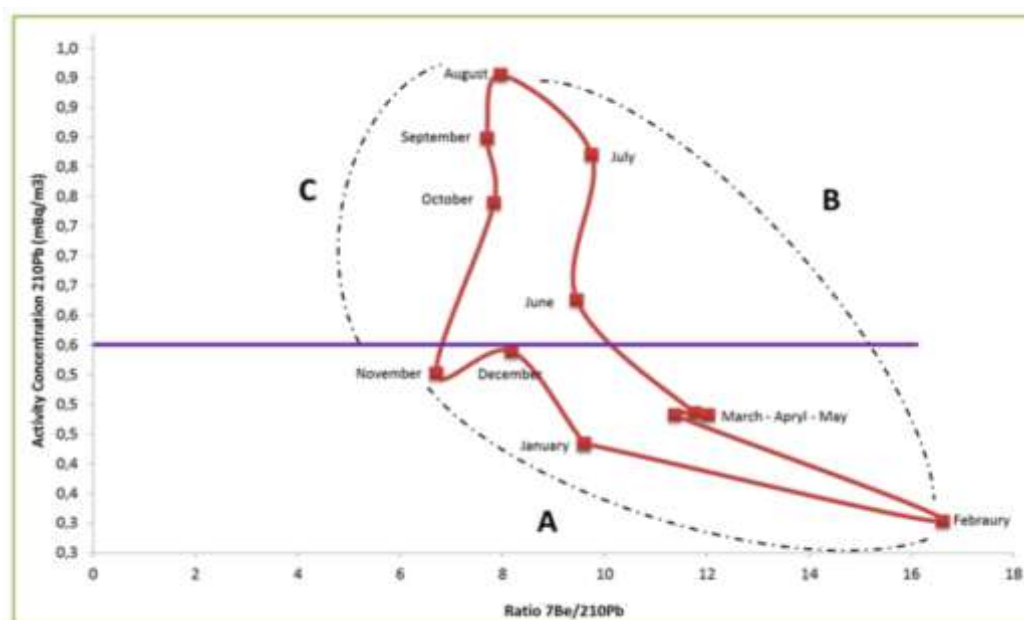
In order to better understand the influence of the air masses origin on the  $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$  air activity ratio, in this section we will attempt to study this relationship during the current research.  $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$  activity ratio of monthly average ranged from 6.7 (average of all November months) to 16.6 (average of all February months) with a mean ratio of 8.7 in aerosols collected, at ground level. The average ratio is comparable to the ratios obtained in other place sampling as in France (Dôme: 14.3-5.5 and Opme: 11.1-3.2; Burcier et al., 2012), in Malaga, Spain (4.5-25.7; Dueñas et al., 2009). According to previous studies performed by Benitez- Nelson and Buesseler, 1999 and Bourcier et al., 2012, the  $^{210}\text{Pb}/^7\text{Be}$  activity ratio would be used as a tracer for determining the continental air masses versus the marine air masses sources.

In Figure 12,  $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$  activity ratio is plotted against the  $^{210}\text{Pb}$  activity concentrations of monthly average at ground level, from 2010 to 2014; the line gives the temporal variation beginning in January ends in December and return to January again. The arrows A - C indicate schematically the three different situations: (A) the  $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$  ratios detected on aerosols increase between November and February (winter months) with  $^{210}\text{Pb}$  concentrations decreasing. (B)  $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$  ratios show a decreasing trend between February and August, with an increase in the  $^7\text{Be}$  concentration more pronounced than the  $^{210}\text{Pb}$  (from June to August) and where the spring months (March – May) present the same ratios of concentration. (C)  $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$  ratios are almost constant, with a decrease in the  $^7\text{Be}$  concentrations more pronounced than the  $^{210}\text{Pb}$  (August-October).

In this Figure, we can observed that higher activity ratio values were found from January to May months (winter and spring season) and lower ratios from June to October months (seasons of summer and autumn), although also low activity ratios were measured in cold months like November and December months. These facts are opposite to the observations of the  $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  concentrations on aerosol samples in

our analysis; where for both radionuclides the activity concentrations were higher during summer months and lower during winter months. In addition, the  $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$  ratio in the monthly samples varied seasonally with values between 9.7-7.7 during the summer months and from 6.7-16.6 during the winter and spring seasons, although at the same time the datasets showed the highest fluctuations.

On the other hand, the activity concentrations of  $^{210}\text{Pb}$  found from June to October were higher than the average value ( $0.62 \text{ mBq/m}^3$ ). On the contrary, from December to May the  $^{210}\text{Pb}$  concentrations found were lower than monthly average with the lowest value observed in the month of February, which at the same time presents the highest relation.



**Fig. 12.**  $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$  vs  $^{210}\text{Pb}$  activity concentrations of monthly average at ground level, during the current research.

Further, we can observe that the  $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$  activity ratios detected on aerosols show high values during winter months with low  $^{210}\text{Pb}$  concentrations (The arrow A; winter months) which means that the air masses arriving to the Iberian Peninsula coming from the North and Atlantic Ocean (Nw500, Nwf1500, Atlf3000, Atl300 and at1500), which are normally accompanied by rainfall periods during cold months over the city of Granada; these atmospheric processes cause a lower concentrations for both

radionuclides associated to aerosols, since the mechanisms of removal of the surface atmosphere are the same for both. While the lower activity ratios are especially detected during summer (July and August) with the maximum values of concentrations measured on aerosols collected for both (The arrow B; spring and summer months), these facts are associated to stratospheric and continental intrusions. Since, high levels of  $^{210}\text{Pb}$  are found on aerosols arriving to Granada from continental air masses coming from Mediterranean (Med500 and Med1500), North Africa (Afr3000) and Local area (loc500) since this radionuclide is associated with the mineral dust intrusions or/and re-suspension mineral dust, Figure 6 and Table 3. These results are according with the relevant reported results (Gordo et al. 2015). At the same time, the high concentrations of  $^7\text{Be}$  were found on aerosols in summer, which is normally assigned to intrusions to air masses between low stratosphere and upper troposphere carrying cosmogenic isotopes and an important downward mixing upper tropospheric air at ground level in summer, as well as the absence of rainfall during these summer months in Granada, which are in a good agreement with previous research carried out in this area (Piñero et al., 2012; Piñero et al., 2013; Lyamani et al., 2010).

#### **4. Conclusions**

This paper discuss, for the first time, the results of a study concerning temporal variations, statistical analysis and air masses effect (origin and pathways) over the concentrations of  $^{210}\text{Pb}$  radiotracer associated at surface levels of the atmosphere of Granada, during five consecutive years (2010-2014). The obtained results have been connected to  $^7\text{Be}$  in order to better understand the influence of air masses on radioactive aerosols.

The analysis of the  $^{210}\text{Pb}$  distribution revealed a clear seasonal behaviour, with minimum activity concentrations in the winter months and a maximum values in the summertime. However, no inter-annual trend for  $^{210}\text{Pb}$  activity concentrations was detected; this result show a good agreement with its continental origin and therefore its behaviour is governed by local atmospheric process of the zone. On the other hand,  $^7\text{Be}$ -aerosols have also followed the common seasonal trend at mid latitudes areas for cosmogenic radionuclides, which in our study had been similar to the pattern found for  $^{210}\text{Pb}$  in spite of their different origin.

Five air masses flow patterns arriving at Granada were identified by back trajectory analyses at 500 m and 1500 m arrival height and six flow patterns was found for the altitude of 3000 m. Which provide an idea of the path followed by the air mass, and therefore gives information about the kind of aerosol of aerosol transported toward the sampling point.

The results of the study carried out confirms that the Maritimes air masses coming from Norwest and Atlantic Ocean are associated to scavenging processes into the atmosphere causing a decrease in the radioactivity level of these radiotracers in aerosols at ground levels. While the influence of Mediterranean Sea over continental air masses coming together with the arrival of mineral coming from African favoured the temporary increase of the radioactivity levels as much from  $^{210}\text{Pb}$  as from the  $^7\text{Be}$  Aerosols at ground levels. While the influence of the isothermal configuration above Mediterranean Sea over the continental air masses rich in mineral dust coming from Africa favoured the temporary increase of the radioactivity levels of  $^{210}\text{Pb}$  and also  $^7\text{Be}$  associated to the aerosols collected, especially during the anticyclone situations, as occur during the warm months in this zone.

Finally,  $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$  ratio have revealed the influence of the continental air masses versus the marine air masses sources, highlighting that:

- During Spring months, no clear effect of the air masses on  $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$  ratio was observed.
- The high altitudes reached by African mineral dust during summertime controlled the exchange of high radioactivity levels of  $^7\text{Be}$  from low stratosphere and upper troposphere to tropospheric air at ground levels.
- During the autumn and the winter the scavenging process due to Maritime air masses (Norwest and Atlantic) was more remarkable for  $^{210}\text{Pb}$  than  $^7\text{Be}$ .

Therefore, the relation of activity in the samples studied could be used as indicator of air masses origin, specifically of the continental air masses versus the marine air masses sources, as suggests different author in the literature. Since, both radiotracers provide useful information about the air masses origin due to their different sources, continental and local for  $^{210}\text{Pb}$  and cosmogenic for  $^7\text{Be}$ .



## **Acknowledgement**

The authors would like to express their gratitude to the Spanish Nuclear Safety Council (CSN) for the kind support given to the Radiochemistry and Environmental Radiology Laboratory of the University of Granada. Furthermore, we are grateful to the NASA/Goddard Space Flight Center, NOAA Air Resources Laboratory, for providing the HYSPLIT transport and dispersion model and/or READY website (<http://www.arl.noaa.gov/ready.html>) used in the current research. Finally, the authors would like to thank the scholarship scheme for exchange and cooperation Erasmus Mundus al Idrissi II for the scholarship granted to the PhD student Essaid Chham.

## References

- Arimoto R, Show J A, Gaustein W C, Moody J L, Ray B J, Duice R A, Turekian K K, Maring H B., 1999. Influences of atmospheric transport pathways on radionuclide activities in aerosol particles from over the North Atlantic. *J. Geophys. Res.*, 104 (D17): 301–321.
- Azahra M, Gonzalez-Gomez C, Lopez-Penalver J J, El Bardouni T, Camacho Garcia A, Boukhal H, El Moussaoui F, Chakir E, Erradi L, Kamili A, Sakaki A., 2004a. Seasonal variation of  $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  concentrations in air. *Radiat. Phys. Chem.*, 71: 789-790.
- Ali N, Khan E U, Akhter P, Khattak N U, Khan F, Rana M A., 2011. The effect of air mass origin on the ambient concentrations of  $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  in Islamabad, Pakistan. *J. Environ. Radioact.*, 102: 35-42.
- Benitez-Nelson C R, Buesseler K O., 1999. Phosphorus 32, phosphorus 37, beryllium7, and lead 210: atmospheric fluxes and utility in tracing stratosphere/troposphere exchange. *J. Geophys. Res.*, 104: 11745-11754.
- Brattich E, Hernández-Ceballos M A , Cinelli G, Tositti L., 2015. Analysis of  $^{210}\text{Pb}$  peak values at Mt. Cimone (1998-2011). *Atmos. Environ.*, 112: 136-147.
- Baskaran M., 2011. Po-210 and Pb-210 as atmospheric tracers and global Pb-210 fallout: a review. *J. Environ. Radioact.*, 102: 500-513.
- Bondietti E A, Papastefanou C, Rangarajan C., 1987. Radon and its decay products: occurrence, properties and health effects. In: Hopke, P.K. (Ed)., *Aerodynamic Size Association of Natural Radioactivity with Ambient Aerosols*, ACS Symposium Series 331. American Chemical Society, Washington, DC. 377-397.
- Bourcier L, Sellegri K, Chausse P, Pichon J M, Laj P., 2012. Seasonal variation of water-soluble inorganic components in aerosol size-segregated at the puy de Dôme station (1,465 m a.s.l.), France. *J. Atmos. Chem.*, 69, 47-66.
- Burton. W.M and Stewart. N.G., 1960. Use of long-lived natural radioactivity as an atmospheric tracer. *Nature* 186: 584-589.
- Calvo A I, Olmo F J, Lyamani H, Alados-Arboledas L, Castro A, Fernandez-Raga M, Fraile R., 2010. Chemical composition of wet precipitation at the background EMEP station in Víznar (Granada, Spain) (2002-2006). *Atmos. Res.*, 96: 408-420.
- Capel Molina J J ., 1981. *Los Climas de España (The Climates of Spain)*. Oikos-Tau, pp. 429.
- Carvalho A C, Reis M, Silva. L, Madruga M J (2013) A decade of  $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  activity in surface aerosols measured over the Western Iberian Peninsula. *Atmos. Environ.*, 67: 193-202.
- Church T M, Sarin M M., 2008. U- and Th-series nuclides in the atmosphere: supply, exchange, scavenging and applications to aquatic processes. *Radioact. Environ.*, 13: 11-45.
- Draxler R R, Rolph G D. HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model, access via NOAA ARL READY Website, NOAA Air., 2003. Resources Laboratory, Silver Spring, MD. <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>. (accessed 15.03.2016).

## CAPÍTULO V

### Impact of air masses on the distribution of $^{210}\text{Pb}$ in the southeast of Iberian Peninsula air

---

Dulac F, Moulin C, Lambert C E, Guillard F, Poitou J et al., 1996. Quantitative remote sensing of African dust transport to the Mediterranean. In: Guerzoni, S., Chester, R. (Eds.), *The Impact of Desert Dust across the Mediterranean*. Kluwer Academic Publishing, Dordrecht, 25-49.

Dueñas C, Fernandez MC, Carretero J, Liger E, Cañete S, 2005. Deposition velocities and washout ratios on a coastal site (southeastern Spain) calculated from  $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  measurements. *Atmos. Environ.*, 39: 6897-6908.

Dueñas C, Fernández M C, Cañete S, Pérez M., 2009.  $^7\text{Be}$  to  $^{210}\text{Pb}$  concentration ratio in ground level air in Málaga (36.7°N, 4.5°W). *Atmos. Res.*, 92: 49–57.

Dueñas C, Orza J A G, Cabello M, Fernández M C, Cañete S, Pérez M, Gordo E (2011) Air mass origin and its influence on radionuclide activities ( $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$ ) in aerosol particles at a coastal site in the western Mediterranean. *Atmos. Res.*, 101: 205–214.

Escudero M, Stein A F, Draxler R R, Querol X, Alastuey A, Castillo S, Avila A., 2011. Source apportionment for African dust outbreaks over the Western Mediterranean using the HYSPLIT model. *Atmos. Res.*, 99: 518-527.

Feely H W, Larsen R J, Sanderson C G., 1989. Factors that cause seasonal variations in Beryllium-7 concentrations in surface air. *J. Environ. Radioact.*, 9: 223–249.

García-Talavera M, Quintana B, García-Díez E, Fernández F., 2001. Studies on radioactivity in aerosols as a function of meteorological variables in Salamanca (Spain). *Atmos. Environ.*, 35: 221-229.

Gordo E, Liger E, Dueñas C, Fernández M C, Cañete S, Pérez M., 2015. Study of  $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  as radiotracers of African intrusions in Malaga (Spain). *J. Environ. Radioact.*, 148: 141–153.

Guerrero- Rascado J L, Olmo F J, Avilés-Rodríguez I, Lyamani H, Arboledas L A., 2009. Extreme saharan dust event over the southern iberian peninsula in september 2007: Active and passive remote sensing from surface and satellite. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9 (21): 8453-8469.

Heinrich P and Jamelot A., 2011. Atmospheric transport simulation of  $^{210}\text{Pb}$  and  $^7\text{Be}$  by the LMDz general circulation model and sensitivity to convection and scavenging parameterization. *Atmos. Res.*, 101: 54-66.

Heinrich P and Pilon R., 2013. Simulation of  $^{210}\text{Pb}$  and  $^7\text{Be}$  scavenging in the tropics by the LMDz general circulation model. *Atmos. Res.*, 132–133: 490–505.

Hernández F, Alonso-Pérez S, Hernández-Armas J, Cuevas E, Karlsson L, Romero-Campos P M (2005a) Influence of major African dust intrusions on the  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{40}\text{K}$  activities in the lower atmosphere at the Island of Tenerife. *Atmos. Environ.*, 39: 4111-4118.

Hernández F, Hernández-Armas J, Catalán A, Fernández -Aldecoa J C, Karlsson L., 2005b. Gross alpha, gross beta activities and gamma emitting radionuclides composition of airborne particulate samples in an oceanic island. *Atmos. Environ.*, 39: 4057-4066.

Hernández, F., Rodríguez, S., Karlsson, L., Alonso-Perez, S., Lopez-Perez, M., Hernández-Armas, J., Cuevas, E., 2008. Origin of observed high  $^7\text{Be}$  and mineral dust concentrations in ambient air on the Island of Tenerife. *Atmos. Environ.* 42, 4247-4256.

Hernandez Ceballos M A, Adame J A, Bolivar J P, De la Morena B A. La modelización meteorologica como herramienta necesaria para los estudios de calidad del aire: caso del valle del Guadalquivir. Comunicación Técnica, Congreso Nacional de Medioambiente, CONAMA (2010).

Ioannidou A, Manolopoulou M, Papastefanou C., 2005. Temporal changes of  $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  concentrations in surface air at temperate latitudes ( $40^\circ$ ). *Appl. Radiat. Isotopes*, 63 (2): 277-284.

Jordan C E, Dibb. J E, Finkel. R C., 2003.  $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$  tracer of atmospheric transport and stratosphere troposphere Exchange. *J. Geophys Res.*, 108 (D8): 4234.

Koch D M, Jacob D J, Graustein W C., 1996. Vertical transport of tropospheric aerosols as indicated by  $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  in a chemical tracer model. *J. Geophys Res.*, 101:18651–18666.

Levin, I., Born, M., Cuntz, M., Langendörfer, U., Mantsch, S., Naegler, T., Schmidt, M., Varlagin, A., Verclas, S., Wagenbach, D., 2002. Observations of atmospheric variability and soil exhalation rate of radon-222 at a Russian forest site e technical approach and deployment for boundary layer studies. *Tellus* 54B: 462-475.

Likuku A S., 2006. Factors influencing ambient concentrations of  $^{210}\text{Pb}$  and  $^7\text{Be}$  over the city of Edinburg ( $55.9^\circ\text{N}$ ,  $03.2^\circ\text{W}$ ). *J. Environ. Radioact.*, 87: 289-304.

Liu H, Jacob D J, Bey I, Yantosca R M., 2001. Constraints from  $^{210}\text{Pb}$  and  $^7\text{Be}$  on wet deposition and transport in a global three-dimensional chemical tracer model driven by assimilated meteorological fields. *J. Geophys Res.*, 106: 12109–12128.

Lozano R L, Hernández-Ceballos M A, San Miguel E G, Adame J A, Bolívar J P., 2012. Meteorological factors influencing the  $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  concentrations in surface air from the southwestern Iberian Peninsula. *Atmos. Environ.*, 63: 168-178.

Lozano R L, Hernández-Ceballos M A, Rodrigo J F, San Miguel E G, Casas-Ruiz M, García-Tenorio R, Bolívar J P., 2013. Mesoscale behavior of  $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  in superficial air along the Gulf of Cadiz (south of Iberian Peninsula). *Atmos. Environ.*, 80: 75-84.

Lyamani, H., Olmo, F.J., Alados-Arboledas, L., 2005. Saharan dust outbreak over southeastern Spain as detected by sun photometer. *Atmos. Environ.* 39, 7276–7284.

Lyamani, H., Olmo, F.J., Alados-Arboledas, L., 2010. Physical and optical properties of aerosols over an urban location in Spain: seasonal and diurnal variability. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 239–254.

Megumi K, Matsunami T, Kiyoda S, Mizohata A, Asano T., 2000. Factors, especially sunspot number, causing variations in surface air concentrations and depositions of  $^7\text{Be}$  in Osaka, Japan. *Geophys. Res. Lett.*, 27 (3): 361–364.

## CAPÍTULO V

### Impact of air masses on the distribution of $^{210}\text{Pb}$ in the southeast of Iberian Peninsula air

Olsen C R, Larsen I L, Lowry P D, Cutshall N H, Todd J F, Wong G T F, Casey W H., 1985. Atmospheric fluxes and marsh-soil inventories of  $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$ . *J. Geophys. Res.*, 90 (6): 10487-10495.

Paatero J, Hatakka J, Mattsson R, Viisanen Y, 1998. Analysis of daily  $^{210}\text{Pb}$  air concentrations in Finland. *Radiat. Prot. Dosim.*, 77: 191-198.

Papastefanou C and Ioannidou A., 1995. Aerodynamic size association of  $^7\text{Be}$  in ambient aerosols. *J. Environ. Radioact.*, 26: 273–282.

Papastefanou C., 2008. *Radioactive Aerosols*, M S Baxter (Ed.), Radioactivity in the Environment (first ed.), 12, Elsevier, Amsterdam. ISBN: 978-0-08-044075-0.

Piñero-García F, Ferro-García M.A, Azahra M., 2012.  $^7\text{Be}$  behaviour in the atmosphere of the city of Granada January 2005 to December 2009. *Atmos. Environ.*, 47: 84-91.

Piñero-García F, Ferro-García MA, Drożdżak J, Ruiz-Samblás C., 2012. Exploratory data analysis in the study of  $^7\text{Be}$  present in atmospheric aerosols. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 19: 3317-3326.

Piñero-García F and Ferro-García M A., 2013. Evolution and solar modulation of  $^7\text{Be}$  during the solar cycle 23. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 296:1193–1204.

Piñero-García F, Ferro-García M.A, Chham E, Cobos-Díaz M, González-Rodelas P., 2015. A cluster analysis of back trajectories to study the behaviour of radioactive aerosols in the south-east of Spain. *J. Environ. Radioact.*, 147: 142–152.

Prospero J M., 1996. Saharan dust transport over the North Atlantic Ocean and Mediterranean: an overview. In: Guerzoni, S., Chester, R. (Eds.), *The Impact of Desert Dust across the Mediterranean*. Kluwer Academic Publishing, Dordrecht, 133-151.

Prospero J M., 1999. Long-range transport of mineral dust in the global atmosphere: impact of African dust on the environment of the southeastern United States. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 96: 3396-3403.

Querol X, Alastuey A, Pey J, Pandolfi M, Cusack M, Perez N, Viana M, Moreno T, Mihalopoulos N, Kallos G, Kleanthous S., 2009. African dust contributions to mean ambient  $\text{PM}_{10}$  mass-levels across the Mediterranean Basin. *Atmos. Environ.*, 43 (28): 4266-4277.

Rahim Mohamed C A, Azrin Sabuti A, Affizah Saili N., 2013. Atmospheric deposition of  $^{210}\text{Po}$  and  $^{210}\text{Pb}$  in Malaysian waters during haze events. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 297: 257-263.

Reiter R, Sladkovich K, Pötzl K, Carnuth W, Kanter H J., 1971. Studies on the influx of stratospheric air into the lower troposphere using cosmic-ray produced radionuclides and fallout. In: *Archiv für Meteorologie, Geophysik und Bioklimatologie, Serie A*, 20(3): 211-246.

Rodríguez S, Querol X, Alastuey A, Kallos G, Kakakiagou O., 2001. Saharan dust contribution to  $\text{PM}_{10}$  and TSP levels in Southern and Eastern Spain. *Atmos. Environ.*, 35: 2433-2447.

Steinbach T and Kumar, *Introduction to Data Mining*. Addison-Wesley (2006).

## CAPÍTULO V

### Impact of air masses on the distribution of $^{210}\text{Pb}$ in the southeast of Iberian Peninsula air

---

Todorovic, D., Popovic, D., Djuric, G., Radenkovic, M., 2005.  $^7\text{Be}$  to  $^{210}\text{Pb}$  concentration ratio in ground level air in Belgrade area. J. Environ. Radioact. 79, 297-307.

Toledano C, Cachorro V E, De Frutos A M, Torres B, Berjon A, Sorribas M, Stone R S., 2008. Analysis of aerosol types at El Arenosillo (Spain). J. Appl. Meteorol. Clim., 48: 962-981.

WMO. (2001) WMO TD No. 1073, July 2001.

<http://www.wmo.int/pages/prog/gcos/documents/gruanmanuals/GAW/gaw143.pdf> (accessed 03.10.12).

Yutaka Kanai (2013) High activity concentrations of  $^{210}\text{Pb}$  and  $^7\text{Be}$  in sediments and their histories. J. Environ. Radioact., 124: 44-49.

## CAPÍTULO V

### Impact of air masses on the distribution of $^{210}\text{Pb}$ in the southeast of Iberian Peninsula air

---

CAPÍTULO VI. Artículo 4°

---

<sup>7</sup>Be spatial and temporal pattern in southwest of Europe (Spain): evaluation of a predictive model

---



## CAPÍTULO VI

7Be spatial and temporal pattern in southwest of Europe (Spain): evaluation of a predictive model



## $^7\text{Be}$ spatial and temporal pattern in southwest of Europe (Spain): Evaluation of a predictive model

E. Chham <sup>a,\*,</sup>, F. Pinero-García <sup>a,</sup>, E. Brattich <sup>b,</sup>, T. El Bardouni <sup>c,</sup>, M.A. Ferro-García <sup>a,</sup>

<sup>a</sup> Radiochemistry and Environmental Radiology Laboratory, Inorganic Chemical Department, Faculty of Sciences, University of Granada, 18077, Granada, Spain

<sup>b</sup> Department of Physics and Astronomy, University of Bologna, 40126, Bologna, BO, Italy

<sup>c</sup> Physics Department (ERSN), Faculty of Sciences, Abdelmalek El-Isaoui University, 33002, Tetouan, Morocco

### Abstract

This study presents a comprehensive statistical analysis of the cosmogenic radioisotope  $^7\text{Be}$  measured in surface air in ten stations over Spain for a 9 years period (from January 2006 to December 2014).

Besides the analysis of  $^7\text{Be}$  seasonal and inter-annual variability,  $^7\text{Be}$  frequency distributions and its correlations with meteorological variables observed in the 10 sampling sites were investigated.

The second part of this paper focuses on a feasibility study for the application of the Artificial Neural Networks (ANNs) to predict monthly  $^7\text{Be}$  activity concentrations using meteorological variables, PM10 concentrations and the sunspot number as input parameters. Notwithstanding the low correlations found between  $^7\text{Be}$  and input parameter, the performance of the ANNs, as evaluated by the relevant statistical parameters, demonstrates their capability to correctly predict  $^7\text{Be}$  monthly activities in the 10 Spanish sampling sites.

## **Keywords**

$^7\text{Be}$ ; radionuclides; multivariate statistical analysis; Artificial neural networks; meteorological variables; Sunspot number.

## **Highlights:**

- 9 years of monthly measurements of  $^7\text{Be}$  in 10 sampling sites were investigated.
- Temporal, spatial, and frequency distribution of the  $^7\text{Be}$  activity were treated.
- The ANN method was proposed to forecast  $^7\text{Be}$  activity.
- The ANN model provides robust forecasts of  $^7\text{Be}$  air concentrations for all stations.

## 1. Introduction

Berillium-7 ( $^7\text{Be}$ ) is a radionuclide ( $T_{1/2} = 53.3$  d) of cosmogenic origin which is produced by spallation reactions between cosmic rays and light elements nuclei in the upper layers of the atmosphere. So,  $^7\text{Be}$  production is highest in the lower stratosphere and upper troposphere at a height of about 15–20 km, decreasing almost exponentially with altitude (Yoshimori., 2005; Poluianov et al., 2016).

Once  $^7\text{Be}$  is produced, it rapidly attaches to submicron-sized aerosol with diameters between 0.04 and 2  $\mu\text{m}$  (Baeza et al., 1996; Winkler et al., 1998), participating in its formation and growth, and being removed by the same removal mechanisms, i.e. mostly by wet, and secondarily by dry, deposition. Due to its production and transport mechanisms into the atmosphere, previous studies (Reiter et al., 1983; Steinmann et al., 2013) concluded that  $^7\text{Be}$  measured at ground level can be considered as a tracer of stratospheric/tropospheric folding events, being one of the mostly investigated airborne natural radionuclides.

Several studies previously described the distributions of the  $^7\text{Be}$  concentrations and analyzed their relation with meteorological and atmospheric parameters in the surface atmosphere in some local sampling stations in Spain, such as in Granada (Azahra et al., 2003; Piñero García et al., 2015; Chham et al., 2017); in Málaga (Dueñas et al., 2009); in Huelva (Lozano et al., 2012) and in Palma de Mallorca (Rodas et al., 2016). Hernández-Ceballos et al. (2016) recently carried out a comparative temporal and spatial analysis for the  $^7\text{Be}$  time series distribution in four different sampling stations (Barcelona, Bilbao, Madrid, and Sevilla) of Spain: this analysis suggested the division of the Spanish territory into two main zones in terms of  $^7\text{Be}$  activity concentration in Earth's surface, and specifically between northern and southern areas of this country. Moreover, a general impact of sunspots in  $^7\text{Be}$  yearly evolution was observed, due to its cosmogenic origin.

Several studies previously tried to forecast  $^7\text{Be}$  activities in atmospheric aerosols constructing linear and nonlinear models. For instance, the multiple linear regression analysis (MLRA) using meteorological parameters as predictors variables has been frequently used as an exploratory and forecasting method (Ioannidou and Papastefanou, 2006; Chham et al., 2015; Neroda et al., 2016). In general, such analysis has a limited

explicative power, with coefficient of determination  $R^2$  less than 50%, which could probably depend on the effect of others parameters with larger time scales, which cannot be included in the model (such as, solar activity or teleconnection indexes, among others) and may mask that of other atmospheric variables.

In order to isolate the different sources responsible of the variability observed in the  $^7\text{Be}$  concentrations on aerosols in the surface atmosphere, Bas et al. (2017a) decomposed the  $^7\text{Be}$  time series into three parts, i.e. a trend cycle, a seasonal and an irregular component: the results of this study showed the suitability of the time series analysis to develop a forecasting model for correlated data. Recently, a Seasonal Autoregressive Integrated Moving Average (SARIMA) was applied to explain and forecast  $^7\text{Be}$  airborne concentrations (Bas et al., 2017b), with better performance results than those obtained applying the simpler MLRA models.

Artificial neural network (ANN) is a strong tool to build forecasting models in several fields, including solar irradiance, airborne nanoparticles, precipitations, etc. (Christopher., 1995; Hanrahan., 2011). This method has been previously used to predict Ozone episodes in order to help authorities to foster Ozone action plans to control exceedances (Fontes et al., 2014; Samolov et al., 2014). However, to the best of our knowledge, no previous study tried to predict  $^7\text{Be}$  activities in various and different places with a large time series using models based on ANN method.

In summary, in this work, the following research issues are addressed:

- To analyze the temporal and spatial variations of  $^7\text{Be}$  activity concentration on surface aerosols recorded at 10 sampling points widely distributed over Spanish territory, during 9 years (2006 -2014);
- To test the ability of the Artificial Neural Networks (ANNs) methodology to predict the  $^7\text{Be}$  activity concentration in surface air in the measurement sites.

## **2. Materials and Methods**

### **2.1. $^7\text{Be}$ database and sampling area**

The  $^7\text{Be}$  data sets were obtained from the Spanish National Radiological Surveillance Network (Keeper database), coordinated and supported by the Spanish Nuclear Safety

Council (CSN). The Keeper data base collects the results of the Radioactivity Environmental Monitoring (REM) of the atmosphere and terrestrial medium carried out by a dense national network since 1992. This network obeys the recommendations of European Commission on the application of Article 35 and 36 of the Euratom Treaty. Therefore, the precision and quality of the radiometric measurements and analyses of all the laboratories were regularly tested through participation in laboratory inter-comparison test carried out by Spanish Nuclear Safety Council (CSN) together with CIEMAT (Spanish Research Centre for Energy, Environment and Technology).

The data sets used in this paper consist of monthly measurements of  $^7\text{Be}$  activity concentrations collected on particulate filters (diameter 47 mm and 0.8  $\mu\text{m}$  pore size). With the exceptions of Valencia and Santander where glass-fiber filters were used, the rest of sampling sites use cellulose filters. Low-volume particulate matters samplers with a main flow rate ranging from 30  $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$  to 75  $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$  are adopted at each sampling site. Monthly  $^7\text{Be}$  data sets were obtained analysing together the weekly filters collected during each month (4 – 5 filters). The analysis by Gamma-Spectrometry was performed using an intrinsic REGe (Reverse Electrode Coaxial Germanium Detectors) detector with a counting time of 90000 s. The  $^7\text{Be}$  activity concentration was determined by a photo-peak generated in the spectrum at 477.6 keV energy.

Meteorological data, i.e., Temperature (Temp), Precipitation (Pp), and Vapor pressure (Vap), were provided by the Spanish National Institute of Meteorology (AEMET) while PM10 concentrations were obtained from the BSC web site (<https://www.bsc.es/>); finally, the sunspot number (SSN) was obtained from <http://www.sidc.be>.

Figure 1 shows the geographical location of the 10 sampling sites for which  $^7\text{Be}$  concentrations in air have been continuously monitored over the period 2006-2014 and that were used in this study, while Table 1 reports their corresponding geographic coordinates (latitude, longitude, altitude).

The sampling sites considered in this study are located in various Spanish regions with different geographic, climatic characteristic, and widely distributed by Spanish territory, as it can be observed in Figure 1. In fact, sampling sites include:

- Coastal towns on the Mediterranean Sea (Málaga and Valencia) and Cantabrian Sea (Santander);

## CAPÍTULO VI

### $^7\text{Be}$ spatial and temporal pattern in southwest of Europe (Spain): evaluation of a predictive model

- Continental cities, such as: Granada, Salamanca, León, Oviedo, Zaragoza and Ciudad Real;
- The special case of Palma de Mallorca, which it is an island located in the Mediterranean Sea.

The great diversity of Spanish territory produces a high and complex climatic variability (Hernández-Ceballos et al., 2017), with an increment of the precipitations towards the north of the Iberian Peninsula, and an increase in temperatures proceeding towards south.

These chosen places can provide a good degree of representativeness of the  $^7\text{Be}$  activity concentration spatial distribution in Spain.



*Fig. 1. Map showing the locations of the ten sampling sites studied.*

*Table 1. Geographical coordinates (latitude, longitude, altitude) for the ten sampling sites.*

<b>Name</b>	<b>Latitude (degrees)</b>	<b>Longitude (degrees)</b>	<b>Altitude (m)</b>
Granada	37.17	-3.61	665
Malaga	36.72	-4.42	16
Valencia	39.46	-0.37	69
Salamanca	40.97	-5.66	793
Leon	42.59	-5.56	926
Oviedo	43.36	-5.84	335
Zaragoza	41.64	-0.88	258
Santander	43.46	-3.8	64
Palma de Mallorca	39.69	3.01	4
Ciudad Real	38.98	-3.92	628

## 2.2. The Kernel density estimation

The most widely used tools to study the probability density estimation are the traditional histogram, which is discontinuous and discrete, and the Kernel Density Estimator (KDE), which is a smooth and continuous alternative (Silverman., 1986). A KDE is produced by estimating the measurements values frequency by summing a set of Gaussian distributions and stacking a so-called ‘kernel’ of a certain width (the ‘bandwidth’) on top of each of them. Given a set of  $n$  measurements  $x_i$  ( $i=1 \rightarrow n$ ), the kernel density estimator is calculated using:

$$KDE(x) = \frac{1}{nh} \sum_{i=1}^n K\left(\frac{x - x_i}{h}\right) \quad (1)$$

Where  $K(\cdot)$  is the ‘kernel’ and  $h$  is the ‘bandwidth’.

## 2.3. Artificial Neural Network (ANN)

Due to its capability to be applied to problems characterized by complex and non-linear relationships, the use of the ANNs for prediction and modeling purposes has become



increasingly popular in the last years (Chow et al., 2002). The most common type of ANN used in the analysis of environmental samples is the multilayer perceptron. This class of ANN involves primarily an input layer, a hidden layer, an output layer, connection weight and biases, an activation function and summation node.

The process of training of this network was performed in two stages. In the first one, the input layer receives the input data and communicates it with neurons, sends the input signal to the hidden layer. In this layer, nodes are used to calculate the weight sums of the received input data. Then, these sums were sent to the output layer as single end data by means of the activation function. Specifically, in this work: 1) in the training step, a part of the total data set is used to derive the statistical relation between the  $^{7}\text{Be}$  and the predictors' variables (input data); 2) then, the relation determined is applied to the remaining part of the input data to predict the  $^{7}\text{Be}$  concerning the same period of the data used.

The logistic sigmoid activation function used is described as:

$$Output = \frac{1}{1 - e^{-(\sum w_i x_i + b)}} \quad (2)$$

Where  $x_i$  and  $w_0$  are the inputs and the bias of the neuron  $i$  respectively, and  $w_i$  is the weighting factor attached to that input.

Since many statistical tests including the ANN consider a normal frequency distribution (Dorling et al., 1992; Grinsted et al., 2004), all the time series were normalized prior to the use in the ANN applying the Z-Score Normalization (Kevin and Paul., 2005); and producing vectors with zero mean and unit variance. After the Z-Score Normalization, the application of the Kolmogorov-Smirnov test confirmed the normality of the transformed time series.

In the second phase of network training, beside the Pearson's Correlation Coefficient (R), three different statistical parameters were analyzed to determine the goodness of the predictions: RMSE (Root Mean Square Error) in ( $\text{mBq}\cdot\text{m}^{-3}$ ), MAPE (Mean Absolute Percentage Error in %) and Coefficient of Determination ( $R^2$ ), defined as follows.

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^m (Q(i) - Q_p(i))^2} \quad (3)$$

$$\text{MAPE} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^m \left| \frac{Q(i) - Q_p(i)}{Q(i)} \right| * 100\% \quad (4)$$

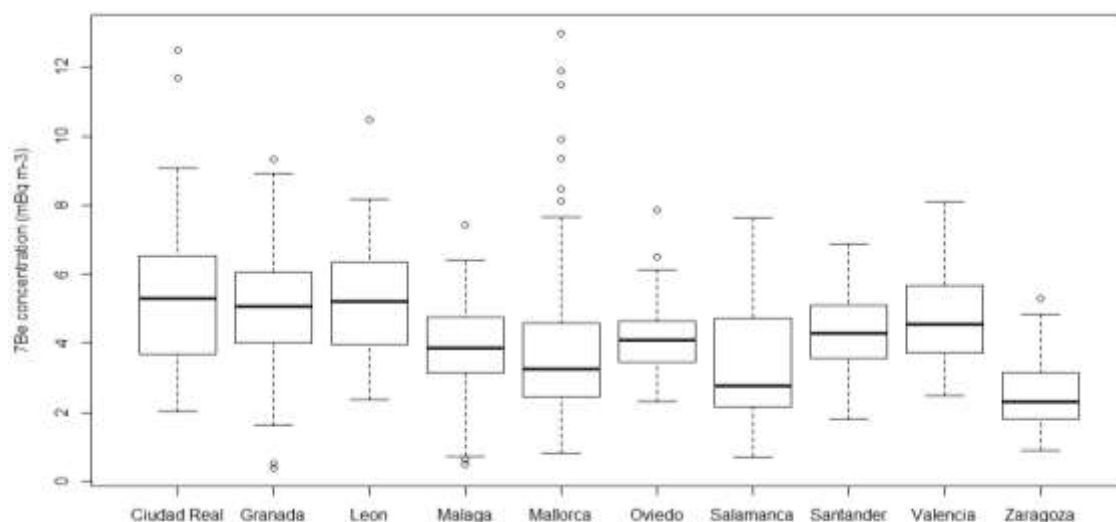
$$R^2 = \left( \frac{\sum_{i=1}^m ([Q(i) - E(Q(i))] \cdot [Q_p(i) - E(Q_p(i))])}{\sqrt{([\sum_{i=1}^m (Q(i) - E(Q(i))]^2) \cdot [\sum_{i=1}^m (Q_p(i) - E(Q_p(i))]^2)}} \right)^2 \quad (5)$$

Where  $Q$  and  $Q_p$  are the actual and the predicted values,  $E(Q)$  and  $E(Q_p)$  are the mean of the measured and predicted values, respectively.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. $^{7}\text{Be}$ activity concentrations in different cities of Spain

Figure 2 presents boxplots of  $^{7}\text{Be}$  activity concentrations ( $\text{mBq} \cdot \text{m}^{-3}$ ) measured during the 2006-2014 period in each sampling site over Spain, to present a first overview of the data.



**Fig. 2.** Box-plots of  $^{7}\text{Be}$  concentrations measured during the 2006-2014 period at different sampling stations. Whiskers represent the 5-95<sup>th</sup> range, while the vertical box encloses the 25-75<sup>th</sup> percentile of the data, and the horizontal line inside the box represents the median. In all cases there is no missing data, and each site collected a total of 108 measurements.

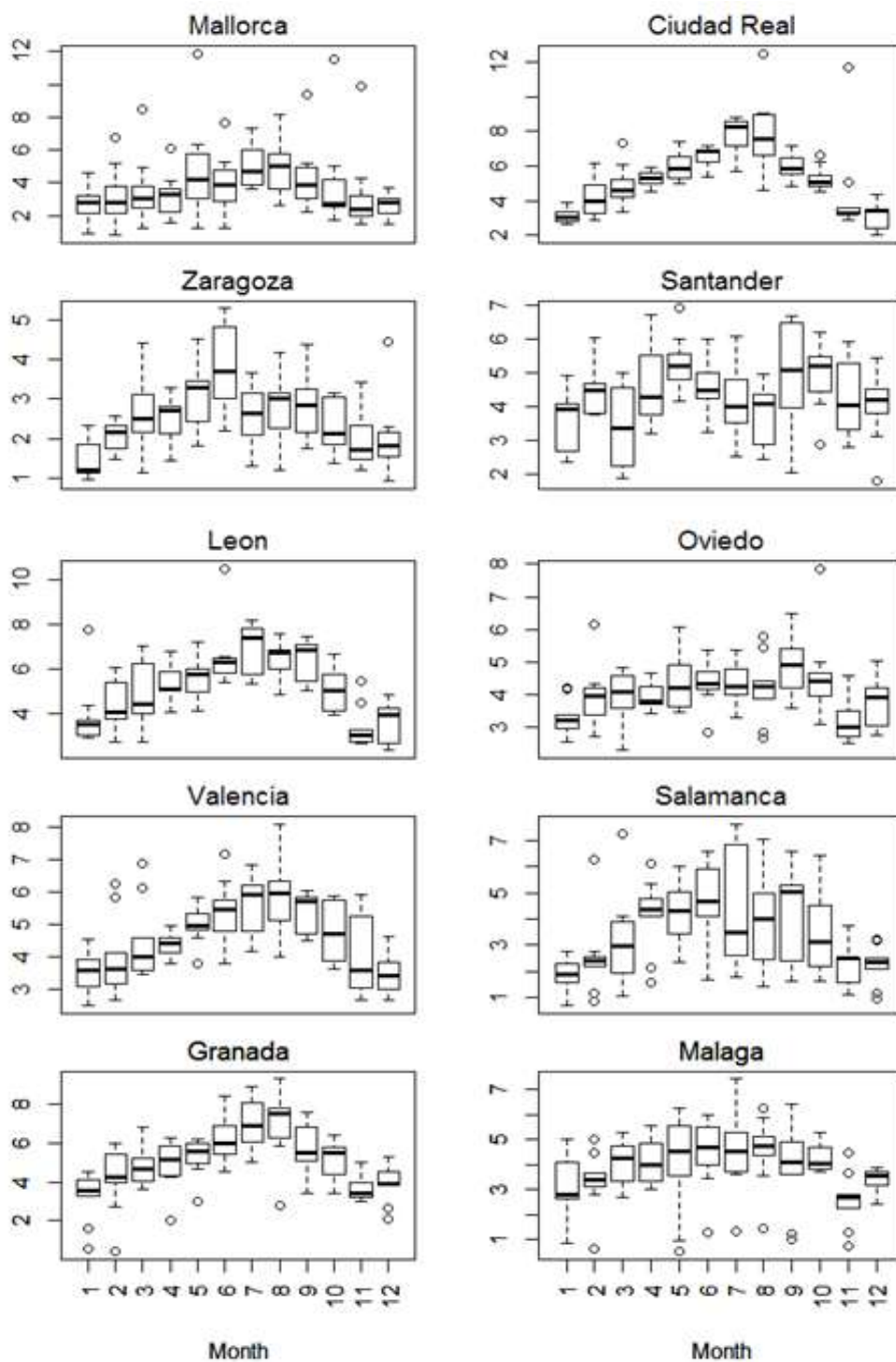
The minimum  $^7\text{Be}$  concentration ( $0.4 \text{ mBq}\cdot\text{m}^{-3}$ ) was detected in Granada in February 2007, while the highest value ( $27 \text{ mBq}\cdot\text{m}^{-3}$ ) was recorded in Leon in June 2010.

The different sizes of the boxplots show very different  $^7\text{Be}$  interquartile ranges in the different stations. To a first approximation, this range widens with the altitude of the site, while the sampling stations located at similar altitudes present similar ranges (e.g., Oviedo and Zaragoza for intermediate heights (335 and 285 m respectively), Granada and Ciudad Real for higher altitudes (665 and 628 m respectively).

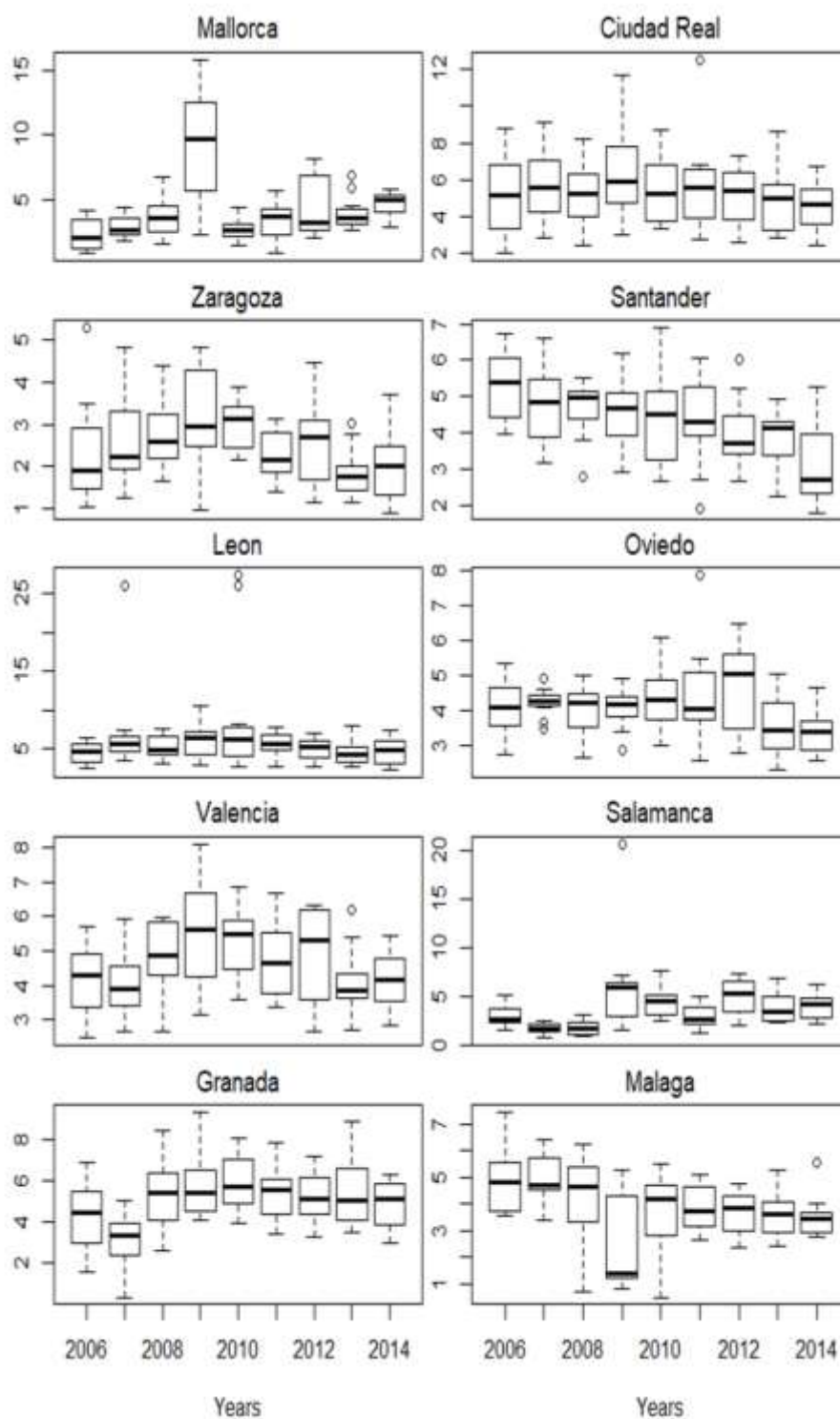
Figure 3 presents  $^7\text{Be}$  seasonal pattern in terms of boxplots for each site studied. This Figure clearly shows that at all stations, except Santander site, the  $^7\text{Be}$  activity concentration is higher during the warm period, between May and August, and at most stations in July and August. Lower  $^7\text{Be}$  concentrations are observed between September and April, with the lowest activities recorded during the winter months between December and January. This  $^7\text{Be}$  seasonal pattern characterized by summer maxima and winter minima have been widely observed and investigated in several works, not only in Spain (e.g., Gordo et al., 2015; Ceballos et al., 2016; Rodríguez et al., 2009; Dueñas et al., 2004; Bas et al., 2016), but in general at northern mid-latitudes (e.g., Preiss et al., 1996; Persson., 2016). The highest  $^7\text{Be}$  activities found in summer were previously explained by the enhanced vertical transport between the upper and lower troposphere in warmer months, carrying down to the surface layer air masses enriched in  $^7\text{Be}$ , due to the increased convective mixing and tropopause height during this season (Piñero García., 2012., Tositti et al., 2014). An exceptional case was observed in Santander, where the seasonal pattern is not very clear. A careful look of the behavior of atmospheric variables at this location pointed out that the Santander city was characterized by a very high amount of precipitation all-year long, a behavior which suppresses the appearance of a clear  $^7\text{Be}$  seasonal pattern at this site.

Regarding the yearly mean values evolution (Figure 4), the highest  $^7\text{Be}$  activities were recorded during the years 2009 and 2010, except in Malaga, Oviedo and Santander. This observation might be linked with the solar activity variation since during this period the minimum of the 24<sup>th</sup> solar cycle was reached, corresponding to the maximum  $^7\text{Be}$  production rate, due to the frequently observed and documented anti-correlation between  $^7\text{Be}$  production rate in the upper atmosphere and solar activity (e.g., Steinmann

et al., 2013; Hernández-Ceballos et al., 2017). A careful investigation of the exceptional cases of Malaga, Oviedo, and Santander pointed out that the low  $^7\text{Be}$  activities measured at these sites in 2009 were connected to low  $\text{PM}_{10}$  concentrations, apparently not related to a precise pattern of other meteorological variables.



**Fig. 3.** Box-plots for monthly  $^7\text{Be}$  activity concentrations at each sampling site.

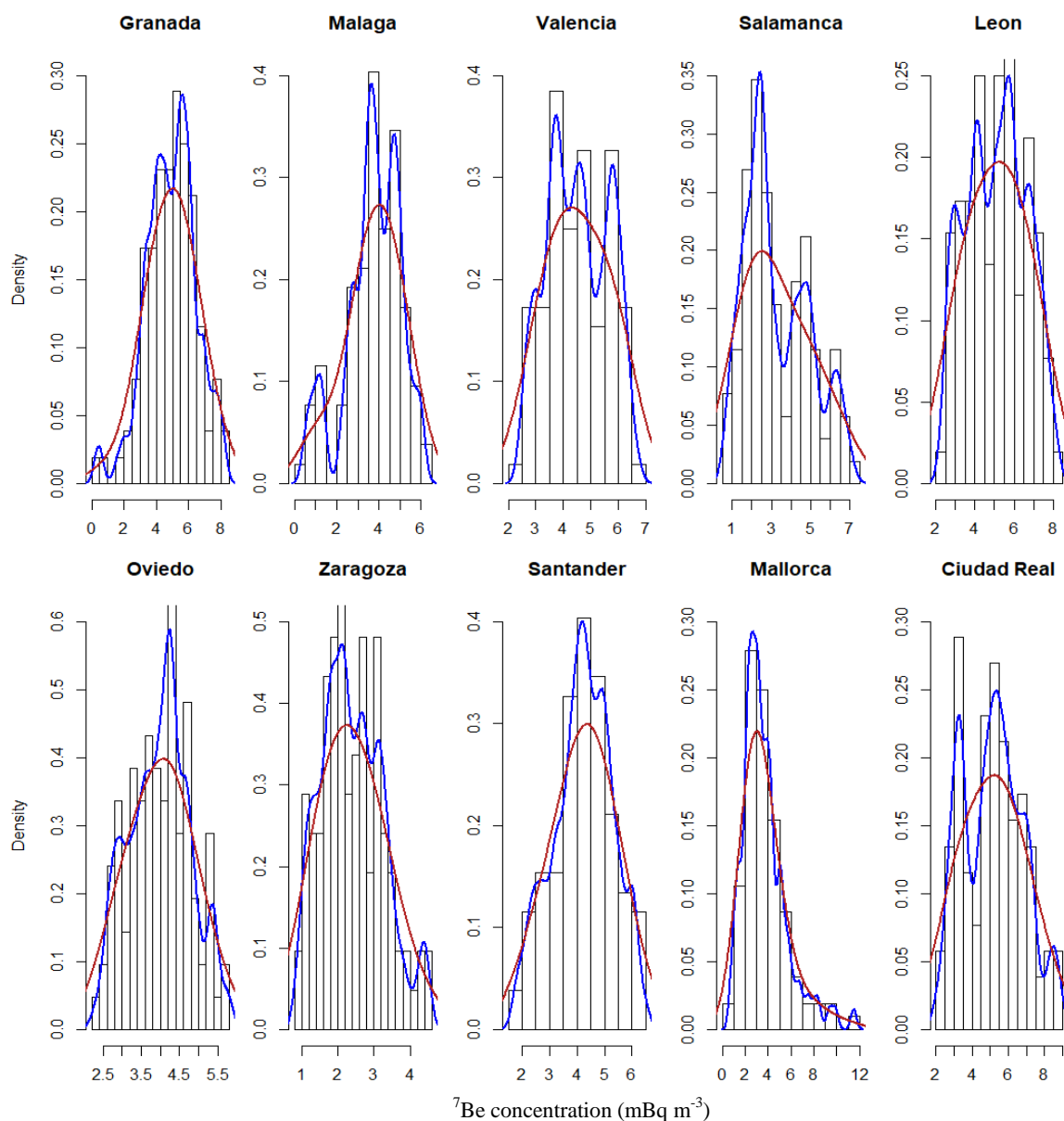


*Fig. 4. Box-plots for yearly  $^7\text{Be}$  activity concentration at each sampling location.*

### 3.2. $^7\text{Be}$ Frequency Distribution

Figure 5 presents  $^7\text{Be}$  frequency distributions observed for each of the ten sites. At the majority of sites, the frequency distribution is characterized by a central mode between

3 and 6  $\text{mBq}\cdot\text{m}^{-3}$ . In agreement with results obtained for other stations in Spain by Hernández-Ceballos et al.(2016), the application of Kolmogorov-Smirnov normality test indicates that a normal distribution characterizes all sites except for Salamanca, Leon and Mallorca which are better fitted by lognormal bimodal distributions, with a mode at low concentrations and a secondary mode around 5  $\text{mBq}\cdot\text{m}^{-3}$ .



**Fig. 5.**  $^7\text{Be}$  frequency distributions at each sampling site. The red lines represent the distributions calculated through the fitting process, while the blue line depicts the composite multi-modal distribution using the Kernel density function.

The Kernel density estimation (KDE) (Figure 5, Blue line) was also applied in order to visualize the underlying distributions in  $^7\text{Be}$  data and to detect the presence of multi-

modality in the distributions, in turn possibly associated and reflecting that a combination of different mechanisms affects and controls the  $^7\text{Be}$  behavior at each site. The plot shows that more than one mode (two or three) is present in most  $^7\text{Be}$  distributions, with the exception of Santander and Mallorca presenting only one mode. Table 2 summarizes the number and centers of modes in the distribution obtained.

**Table 2.** Number and centers of underlying modes detected using the Kernel density function.

	Granada	Malaga	Valencia	Salamanca	Leon	Oviedo	Zaragoza	Santander	Mallorca	Ciudad Real
Center of	4	1.5	4	2.8	3.5	4.2	2.4	4.3	3.2	3.6
the modes	5.8	3.5	4.8	4.7	4.5	5.2	4.1			5.6
detected		4.7	5.7	6	5.8					8
( $\text{mBq}\cdot\text{m}^{-3}$ )										

Usually, the study of the modality is aimed to better understand the mechanisms controlling the frequency distribution; for example, previous researches carried on at the Mt. Waliguan (China, 36.29°N, 100.90°E, 3816 m asl) and Mt. Cimone GAW stations (Italy, 44.18°N, 10.7°E, 2165 m asl) (Lee et al., 2007; Tositti et al., 2014) observed a bi-modal distribution for  $^7\text{Be}$ -aerosols and concluded that each frequency mode is associated to different physical processes acting on each distinct mode. (Reiter et al. (1983) detected three modes in the  $^7\text{Be}$  frequency distribution at the Zugspitze station, (Germany, 47.93°N, 10.68°E, 2966 m asl) of which the first corresponds to measured values without stratospheric influx, the second one to values influenced by stratospheric intrusions and the third concerning high values originated from deep and strong stratospheric intrusions (Gerasopoulos et al., 2001). In our case, considering the large area and different climatic conditions spanned in this study, the detection of multimodality in the frequency distributions reflects a combination of different mechanisms affecting and controlling the  $^7\text{Be}$  behavior in each site.

#### 4.4. Correlations with Meteorological-Atmospheric Parameters

Although the Pearson correlation coefficient is the most widely used correlation method, here the Spearman rank correlation method was adopted because of the non-normality of most frequency distributions.

Figure 6 presents the significant (95% confidence level) Spearman correlation coefficients of  $^7\text{Be}$  concentrations in the aerosol samples with: Particulate Matter (PM10), Precipitation (Pp), air Temperature (Temp) and Vapor Pressure (Vap) observed during the study period in the different sampling sites and also the Sunspot Number (SSN) for the same period.

This analysis shows that, in general, the air temperature presents the highest positive correlation (reaching 0.85 in the case of Ciudad Real) with the mean monthly  $^7\text{Be}$  activity concentration in all sites. This result can be linked to the previous observation of the  $^7\text{Be}$  increase during summer months, due to the strong convective mixing of the air masses produced by thermal currents, confirming the increase of vertical transport into the troposphere, especially during warmer seasons at geomagnetic mid-latitudes (Feely et al., 1989). An anti-correlation between the activity concentration of  $^7\text{Be}$  and precipitation is found, with a correlation coefficient ranging between -0.52 (Leon) and -0.16 (Santander), a behavior which might be linked to the aerosol wet removal effect, in particular at sites frequently affected by high precipitation events (Lozano et al., 2012). On the other hand, the positive correlation with vapor pressure (ranging between 0.35 and 0.64) might be linked to the evaporation of the surface water molecules from aerosols increasing the  $^7\text{Be}$  concentrations in the aerosols collected. On the other hand, the correlation found between  $^7\text{Be}$  concentration and sunspot number is very low and not significant in most cases. To better understand this behavior,  $^7\text{Be}$  data were smoothed by a 12 months moving average to remove the seasonal pattern and the annual cycle characterizing the  $^7\text{Be}$  time series, and then the cross-correlation between the  $^7\text{Be}$  data and the SSN was evaluated.

In most cases, the results (not shown) show a time lag between the time series. For example, a negative correlation of -0.58 and -0.52 between the  $^7\text{Be}$  and the SSN was found for Leon and Ciudad Real, with  $^7\text{Be}$  lagged 9 and 5 months, respectively. This result confirms the previous conclusions about the time needed for the solar wind



variations to be reflected on  $^7\text{Be}$  production during the specific solar cycle (Gerasopoulos et al., 2003).



**Fig. 6.** Spearman correlations at confidence level of 95% of  $^7\text{Be}$  concentrations with PM10, SSN, Temp, Vap and the Pp parameters. Only significant correlations are reported in the figure, while non-significant correlations are presented as empty cases.

#### 4. ANN Model

The  $^7\text{Be}$  activity concentration is frequently measured in several control points in Spain; however, predictive models of  $^7\text{Be}$  distribution in the surface atmosphere and, more generally of airborne natural radioisotopes, are quite interesting for instance to fill the gaps due to interruptions in the measurements.

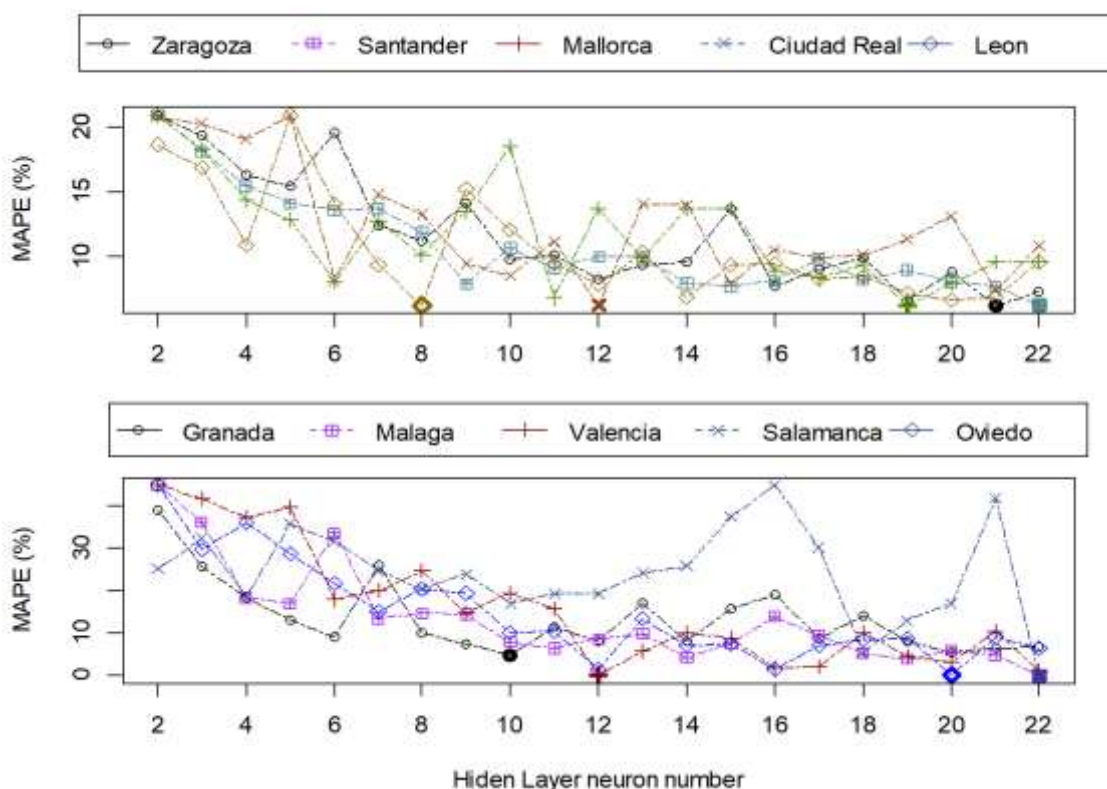
For this purpose, here a feasibility study of the application of ANN models to forecast  $^7\text{Be}$  specific concentrations was realized. In particular, the ANN was used to predict the monthly  $^7\text{Be}$  activity in the ten sampling points using PM<sub>10</sub>, SSN and the available meteorological parameters as input parameters.

##### 4.1. Optimization of Hidden Layer Neuron Number

The first parameter to study in an ANN model is the combination of neurons on the hidden layer. In fact, no method predetermines the optimal number of neurons as this depends on the specific model. For this reason, in order to evaluate the optimal number

of neurons constructing the hidden layer leading to the best results for each sampling site, all the possible combinations based on available input data with neuron number ranging from 2 to 22 have to be realised and compared.

Figure 7 presents the change in the MAPE indicator trend when varying the number of neurons in the hidden layer. In general, the number of hidden layer neurons strongly affects the ANN prediction accuracy. In our case, as reported in Figure 8, the MAPE statistical indicator ranges from 5 % (the optimal combination with 10 neurons) to 39 % (the worst combination with only 2 neurons) in the case of Granada. In this case, the maximum MAPE percentage was obtained when considering only 2 neurons for 8 out of 10 sampling sites. Finally, the optimal number of neurons varies between 8 and 22 in the ten cases, resulting in general in a MAPE lower than 8%.



*Fig. 7. Optimisation of hidden layer neuron number for all stations (optimal number represented in bold).*

To improve the overall ANN model performances and to understand the relevance of each input parameter in the models, different combinations of the input parameters were created. This step was realised using the Akaike Information Criterion (AIC) method, a measure of the quality of a statistical model (Hirotsugu., 1973 ) available in the StepAIC function from the Mass package under R-project (Venables and Ripley, 2002).

Table 3 shows the parameters selected to construct the best combination of the input data set for the ANN model in each sampling site.

**Table 3.** The best scenario of the input data determined with the StepAIC functions for the ANN models.

Parameter	Granada	Málaga	Valencia	Salamanca	León	Oviedo	Zaragoza	Santander	Mallorca	Ciudad Real
PM10	×		×		×	×	×	×		×
Pp	×	×		×	×	×		×	×	×
Vap	×			×	×	×	×	×		
Temp	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
SSN	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

## 4.2. Discussion of Results

The ANN calculation was based on the time series available for the period from 2006 to 2014: in particular,  $^7\text{Be}$  and input data from January 2006 to December 2012 were used to create the training set, while  $^7\text{Be}$  data measured between January 2012 and December 2014 were used to create the testing and validation sets, respectively.

Here, the input layer consists of five nodes including  $\text{PM}_{10}$ , SSN and meteorological parameters (precipitation, temperature, and vapor pressure), while the output layer is one node representing calculated  $^7\text{Be}$  activities, and finally the number of nodes in the hidden layer ranges between 8 and 22 as mentioned above. In all cases, the results converged for 10000 epochs, and no improvement was observed considering higher numbers.

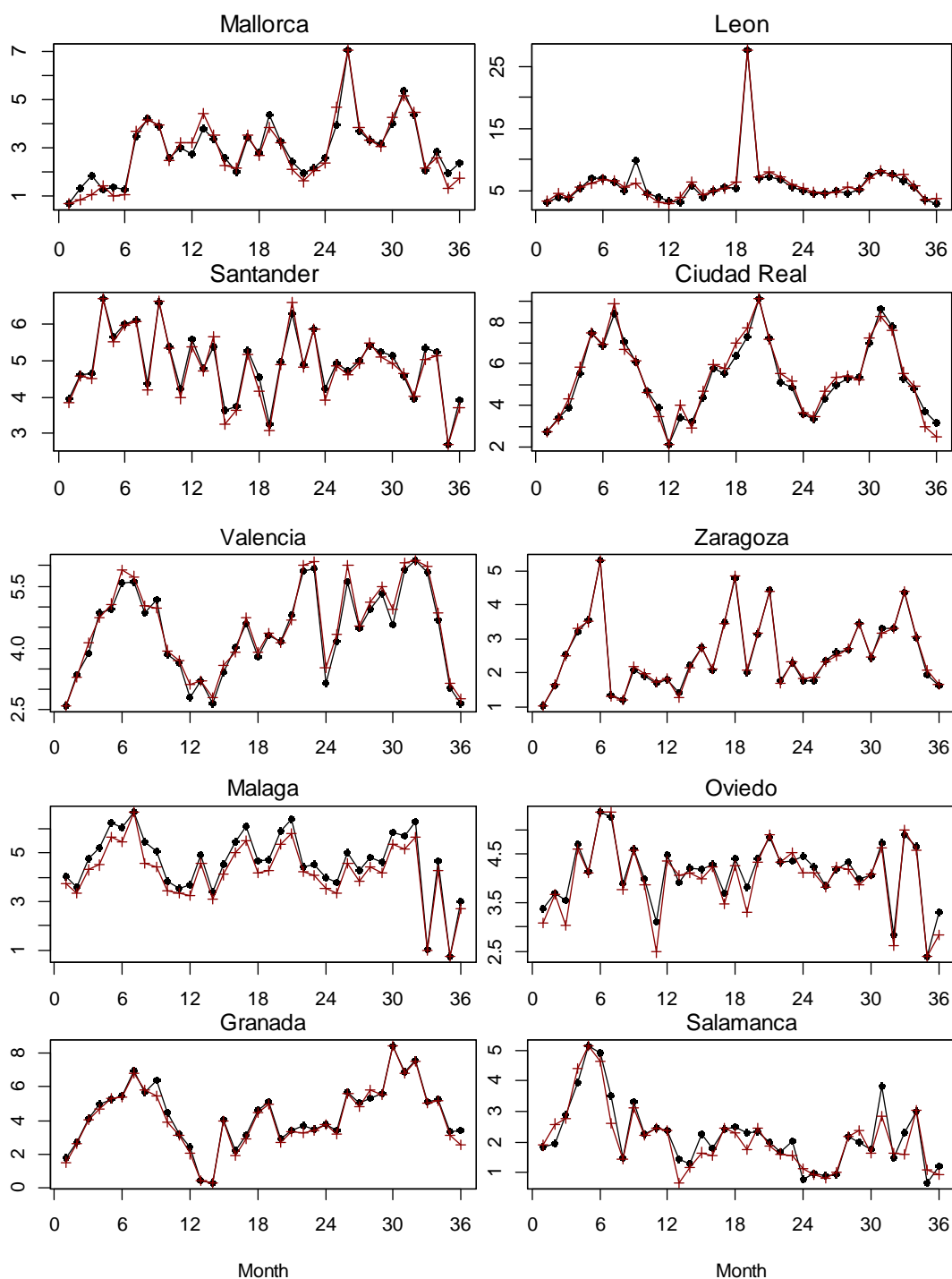
Figure 8 shows the comparison between predicted and measured  $^7\text{Be}$  activities concentration for each sampling site. To a first approximation, the plots show that the model reconstructs well the measured  $^7\text{Be}$  activities. In general, very strong correlations between measured and calculated values, higher than 0.9 and ranging from the

minimum in Leon (0.91) to the maximum in Zaragoza (1.00), are observed at all sites. These results indicate that the constructed ANN model is capable to adequately forecast the activity of  $^7\text{Be}$  with good accuracy. In particular, such high correlation coefficients indicate that, in spite of the weak correlations between  $^7\text{Be}$ , PM10, SSN and meteorological parameters, these variables can form a robust ANN model. This result indicates that the performance of the ANN model may not necessarily reflect the degree of correlation between  $^7\text{Be}$  and other parameters used as input data. In addition, these results demonstrate that the ANN method is capable to forecast the  $^7\text{Be}$  activity concentration even for sites characterized by different climatic and geographical conditions as previously determined in the spatial distribution section. It was really unexpected for authors to obtain these results with the ANN, especially knowing how the  $^7\text{Be}$  activity depends on several parameters and is characterized by different time scales. In particular, concerning the Zaragoza case, the adjustment is perfect, as also indicated by the MAPE indicator, equal to 2 %. Even though surprising, ANN models usually give a strong prediction results, and a similar degree of precision was previously obtained in other works such as (Emanuel et al., 2016; Renno et al., 2016).

Table 4 presents the statistical parameters used to evaluate the performance of the ANNs for all stations:

- The RMSE values present very good performance ranging from 0.06 to 0.80  $\text{mBq}\cdot\text{m}^{-3}$  for all sites;
- The maximum (worst) MAPE between predicted and the tested values was obtained for Salamanca (13%), while the best result was obtained for Zaragoza presenting minimum MAPE and RMSE (2% and  $0.06 \text{ mBq}\cdot\text{m}^{-3}$ ) and highest  $R^2$  (1.0).

In addition, the high accuracy of the results may suggest the use of the ANN method to identify the reason behind some special events that can be found in the  $^7\text{Be}$  time series. In this case, the comparison between the measured  $^7\text{Be}$  concentrations and the predicted ones might determine if the event was caused by particular meteorological conditions or by arrival of particular air masses.



**Fig. 8.** Comparison of the measured and the ANN Predicted monthly  $^7\text{Be}$  activity concentrations for all stations in the period between January 2012 and December 2014.

**Table 4.** Statistical Indicators values of the ANN validation step (data used is in the period between January 2012 and December 2014).

Statistical Indicator	Granada	Málaga	Valencia	Salamanca	Oviedo	Zaragoza	Santander	Mallorca	León	Ciudad Real
R	0.99	0.99	0.99	0.91	0.98	1	0.99	0.98	0.94	0.99
RMSE (mBqm <sup>-3</sup> )	0.25	0.16	0.14	0.38	0.15	0.06	0.14	0.29	0.8	0.31
MAPE (%)	5	2	2	13	3	2	2	10	11	6
R <sup>2</sup>	0.98	0.99	0.98	0.85	0.95	1	0.98	0.95	0.94	0.97

## 5. Conclusions

This paper reports the results of temporal and spatial distribution studies of the  $^7\text{Be}$  air concentration in Spain. The data used consists in  $^7\text{Be}$  monthly measurements in the ten different stations during a continuous period of 9 years (from January 2006 to December 2014). Based on the results obtained, the following conclusions can be drawn:

- 1-  $^7\text{Be}$  frequency distributions are characterized by the presence of multiple modes at most sampling sites, a behavior which may indicate the presence of different physical processes responsible of  $^7\text{Be}$  variations.
- 2- A seasonal pattern characterized by summer maxima and winter minima is clearly observed for all stations except for Santander, while the yearly means evolution is mainly linked with the solar activity variations.
- 3- In the second part of this paper, the ANNs method was applied to predict monthly  $^7\text{Be}$  concentrations for all stations using the meteorological variables, PM10 concentrations and the sunspot number as input parameters.
- 4- The performance of the ANNs models are evaluated by several statistical indicators: the results show that the models created are capable to predict correctly the  $^7\text{Be}$  monthly activities in the 10 Spanish sampling sites. The best ANN configuration was found for Zaragoza, where the Coefficient of

Determination ( $R^2$ ) equal to 1, and the Mean Absolute Percentage Error (MAPE) of about 2%. The robust predictive ability of the models gives rise to its potential use for the analysis of behavior of other airborne radionuclides possibly significantly impacting on human health, such as Radon-222 for instance.

### **Acknowledgements**

We wish to thank the Spanish Nuclear Safety Council (CSN) for the kind support given to the Radiochemistry and Environmental Radiology Laboratory of the University of Granada since 1993 and for the access permission to Spanish National Radiological Surveillance Network (Keeper database). We would also like to thank all laboratories (Malaga, Valencia, Ciudad Real, Oviedo, Salamanca, Zaragoza, Santander, Leon and in Mallorca) which without their efforts the measurements used in the study were not to be available.

We acknowledge the Barcelona Supercomputing Center for providing the PM10 data and the State Agency of Meteorology (AEMET) for the meteorological data. We also appreciate the assistance of Prof. L. Tositti (University of Bologna), giving the opportunity to Essaid Chham to spend a part of his PhD in Bologna at the Dept. of Chemistry “G. Ciamician” of the University of Bologna under the research project FRESA (Impacto de las intrusiones de masas de aire con polvo aFRicano y de masas de aire EStratosférico en la Península Ibérica. Influencia de El Atlas. - Impact of dust-laden African air masses in the Iberian Peninsula. Role of the Atlas Mountains; FRESA, CGL2015-70741/CLI; 2016-2018). And finally, we would like to thank the scholarship scheme for exchange and cooperation Erasmus Mundus Al Idrissi II for the scholarship granted to the PhD student Essaid Chham.

**References**

- Azahra, M., A. Camacho-García, C. González-Gómez, J. J. López-Peñalver., T. El Bardouni., 2003. Seasonal  $^7\text{Be}$  Concentrations in near-Surface Air of Granada (Spain) in the Period 1993–2001. *Appl. Radiat. Isotopes*. 59 ,159–64.
- Baeza, A., Delrío, L. M., Jiménez, A., Miró, C., Paniagua, J. M., M., 1996. Analysis of the temporal evolution of atmospheric  $^7\text{Be}$  as a vector of the behavior of other radionuclides in the atmosphere. *J. Radioan. Nucl. Ch. Ar.* 207(2), 331–344.
- Bas, M. C., Ortiz, J., Ballesteros, L., Martorell, S., 2016. Analysis of the Influence of Solar Activity and Atmospheric Factors on  $^7\text{Be}$  Air Concentration by Seasonal- trend decomposition. *Atmos. Environ.* 145, 147-157.
- Bas, M. C., Ortiz, J., Ballesteros, L., Martorell, S., 2017, a. Forecasting  $^7\text{Be}$  concentrations in surface air using time series analysis. *Atmos. Environ.* 15, 154-161.
- Bas, M. C., Ortiz, J., Ballesteros, L., Martorell, S., 2017, b. Evaluation of a multiple linear regression model and SARIMA model in forecasting  $^7\text{Be}$  air concentrations. *Chemosphere*.177, 326-333.
- Chham, E., Piñero García, F., Ferro-García, M.A., Azahra, M., El Bardouni, T., 2015. Monitoring of  $^7\text{Be}$  in Surface Air of Granada and Their Variations with Solar Irradiance and Meteorological Parameters. in *Proceedings of 4th SEFM-SEPR Congress, Valencia*.
- Chham. E, Piñero García. F, Gonzalez-Rodelas. P, Ferro-García. M.A., 2017. Impact of air masses on the distribution of  $^{210}\text{Pb}$  in the southeast of Iberian Peninsula air.J. *Environ. Radioact.* 177, 169-183.
- Chow, T. T., Zhang, G. Q., Lin, Z., Song, C. L., 2002. Global Optimization of Absorption Chiller System by Genetic Algorithm and Neural Network. *Energ Buildings*. 34, 103–9.
- Christopher M. Bishop., 1995. *Neural Networks for Pattern Recognition*. Iarendon pressoxford.
- Dorling, S. R., Davies, T. D ., Pierce, C. E., 1992. Cluster Analysis: A Technique for Estimating the Synoptic Meteorological Controls on Air and Precipitation chemistry-Method and Applications. *Atmos. Environ. A-Gen.* 26 (14), 2575-2581.
- Dueñas, C., Fernández, M. C., Cañete, S., Pérez, M., 2009.  $^7\text{Be}$  to  $^{210}\text{Pb}$  Concentration Ratio in Ground Level Air in Málaga (36.7°N, 4.5°W). *Atmos. Res.* 92(1), 49–57.
- Dueñas, C., Fernández, M. C., Carretero, J., Liger, E., Cañete, S., 2004. Long-Term Variation of the Concentrations of Long-Lived Rn Descendants and Cosmogenic  $^7\text{Be}$  and Determination of the MRT of Aerosols. *Atmos. Environ.* 38(9), 1291–1301.



## CAPÍTULO VI

### $^7\text{Be}$ spatial and temporal pattern in southwest of Europe (Spain): evaluation of a predictive model

Emanuel, F. A., Marco, M. M., Mauro, G. A. Alberto, R., 2016., Artificial neural network optimisation for monthly average daily global solar radiation prediction. *Energy Convers Manage*, 120, 320-329.

Feely, H. W., Larsen, R. J., Sanderson, C. G., 1989. Factors that cause seasonal variations in Beryllium-7 concentrations in surface air. *J. Environ. Radioact.* 9, 223–249.

Fontes, T., Silva, L. M., Silva, M. P., Barros, N., Carvalho, A. C., 2014. Can Artificial Neural Networks Be Used to Predict the Origin of Ozone Episodes?. *Sci. Total. Environ.* 488, 197–207.

Gerasopoulos, E., Zanis, P., Stohl, A., Zerefos, C. S., Papastefanou, C., Ringer, W., Tobler, L., Ubener, S. H., Aggeler, H. W. G., Kanter, H. J., Tositti, L., Sandrini, S., 2001. A climatology of  $^7\text{Be}$  at four high-altitude stations at the Alps and the Northern Apennines. *Atmos. Environ.* 35, 6347–6360.

Gerasopoulos, E., Zerefos, C.S., Papastefanou, C., Zanis, P., O'Brien, K., 2003. Low-frequency variability of beryllium-7 surface concentrations over the Eastern Mediterranean. *Atmos. Environ.* 37, 1745–1756.

Gordo, E., Liger, E., Dueñas, C., Fernández, M. C., Cañete, S., Pérez, M., 2015. Study of  $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  as radiotracers of African intrusions in Malaga (Spain), *J. Environ. Radioact.* 148, 141–153.

Grinsted, A., Moore, J. C., Jevrejeva, S., 2004. Nonlinear Processes in Geophysics Application of the Cross Wavelet Transform and Wavelet Coherence to Geophysical Time Series. *Nonlinear. Proc. Geoph.* 11, 561–566.

Hanrahan, Grady. 2011. *Artificial Neural Networks in Biological and Environmental Analysis*. CRC Press.

Hernández-Ceballos, M. A., Brattich, E., Lozano, R. L., Cinelli, G., 2017.  $^7\text{Be}$  Behaviour and Meteorological Conditions Associated with  $^7\text{Be}$  Peak Events in Spain. *J. Environ. Radioact.* 166, 17–26.

Hernández-Ceballos, M. A., Cinelli, G., Tollefsen, T., Marín-Ferrer, M., 2016. Identification of airborne radioactive spatial patterns in Europe – Feasibility study using Beryllium-7. *J. Environ. Radioact.* 155, 55–62.

Hirotsugu A., 1973. Information theory and an extension of the maximum likelihood principle, *Second International Symposium on Information Theory*, pp. 267–281.

Ioannidou, A., Papastefanou, C., 2006. Precipitation Scavenging of  $^{137}\text{Cs}$  Radionuclides in Air. *J. Environ. Radioact.* 85, 121-136.

Kevin, L. P., Paul, E. K., 2005. Artificial Neural Networks: An Introduction, Tutorial Texts in Optical Engineering, Vol. TT68.

Lee, H. N., Tositti, L., Zheng, X., Bonasoni, P., 2007. Analyses and comparisons of variations of  $^7\text{Be}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ , and  $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$  with ozone observations at two Global Atmosphere Watch stations from high mountains. *J. Geophys. Res.*, 112, D05303, doi:10.1029/2006JD007421.

Lozano, R. L., Hernández-Ceballos, M. A., San Miguel, E. G., Adame, J. A., Bolívar, J. P., 2012. Meteorological factors influencing the  $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  concentrations in surface air from the southwestern Iberian Peninsula. *Atmos. Environ.* 63, 168–178.

Neroda, A. S., Anna A. G., Vladimir A. G., Vasily F. M., Natalia. V. S., 2016. Long Range Atmospheric Transport Beryllium-7 to Region the Sea of Japan. *J. Environ. Radioact.* 160, 102-111.

Persson, Bertil R. 2016. Global Distribution of  $^7\text{Be}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{210}\text{Po}$  in the Surface Air (with Appendix A-E).” *Acta Scientiarum Lundensia*.

Piñero García, F., Ferro García, M. A., Azahra, M., 2012.  $^7\text{Be}$  Behaviour in the Atmosphere of the City of Granada January 2005 to December 2009. *Atmos. Environ.* 47, 84–91.

Piñero García, F, Ferro-García, M.A, Chham, E, Cobos-Díaz, M, Gonzalez-Rodelas, P., 2015. A cluster analysis of back trajectories to study the behaviour of radioactive aerosols in the south-east of Spain. *J. Environ. Radioact.* 147, 142-152.

Poluianov, S. V., Kovaltsov, G. A., Mishev, A. L., Usoskin, I. G., 2016. Production of Cosmogenic Isotopes  $^7\text{Be}$ ,  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{22}\text{Na}$ , and  $^{36}\text{Cl}$  in the Atmosphere: Altitudinal Profiles of Yield Functions. *J. Geophys. Res-Atmos.* 121, 8125–8136.

Preiss, N., Marie-Antoinette, M., Michel, P., 1996. A Compilation of Data on Lead 210 Concentration in Surface Air and Fluxes at the Air-Surface and Water-Sediment Interfaces. *J. Geophys. Res-Atmos.* 101(D22), 28, 847-28, 862.

Reiter, R., Munzert, K., Kanter, H.-J., Pötzl, K., 1983. Cosmogenic radionuclides and ozone at a mountain station at 3.0 km a.s.l. *Archives for Meteorology, Geophysics, and Bioclimatology Series B.* Springer-Verlag, 32(2–3), 131–160.

Renno, C., Petito, F., Gatto, A., 2016. ANN model for predicting the direct normal irradiance and the global radiation for a solar application to a residential building. *J Clean Prod.* 135. 1298-1316.

Rodas Ceballos, M., Borràs, A., Gomila, E., Estela, J. M., Cerdà, V. and Ferrer, L., 2016. Monitoring of  $^7\text{Be}$  and Gross Beta in Particulate Matter of Surface Air from Mallorca Island, Spain. *Chemosphere* 152, 481–489.

## CAPÍTULO VI

### $^7\text{Be}$ spatial and temporal pattern in southwest of Europe (Spain): evaluation of a predictive model

Rodríguez, I., Salvador, G., Celia, M., 2009. Atmospheric Inorganic Aerosol of a Non-Industrial City in the Centre of an Industrial Region of the North of Spain, and Its Possible Influence on the Climate on a Regional Scale. *Environ. Geol.* 56(8), 1551–1561.

Samolov, A., Dragović, S., Daković, M., Bačić, G., 2014. Analysis of  $^7\text{Be}$  Behaviour in the Air by Using a Multilayer Perceptron Neural Network. *J. Environ. Radioact.* 137, 198–203.

Silverman, B., 1986. *Density Estimation for Statistics and Data Analysis*. Chapman and Hall, London.

Steinmann, P., Michael, Z., Pierre, B., Giovanni, F., Sybille, E., 2013. Cosmogenic  $^7\text{Be}$  and  $^{22}\text{Na}$  in Ground Level Air in Switzerland (1994–2011). *J. Environ. Radioact.* 124, 68-73.

Tositti, L., Brattich, E., Cinelli, G. and Baldacci, D., 2014. 12 years of  $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  in Mt. Cimone, and their correlation with meteorological parameters. *Atmos. Environ.* 87, 108–122.

Venables, W. N., Ripley, B. D., 2002. *Modern applied statistics with S*. Springer.

Winkler, R., Dietl, F., Frank, G., Tschiersch, J., 1998. Temporal Variation of  $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  Size Distributions in Ambient Aerosol. *Atmos. Environ* 32(6), 983–91.

Yoshimori, M. 2005. “Production and Behavior of Beryllium 7 Radionuclide in the Upper Atmosphere.” *Adv. Space. Res.* 36(5), 922-26.



## CAPÍTULO VI

The spatial and temporal pattern in southwest of Europe (Spain): evaluation of a predictive model

## CAPÍTULO VII

Source areas of atmospheric radiotracers and stratosphere-to-troposphere exchange as measured in the Iberian Peninsula

---

## CAPÍTULO VII

---

Source areas of atmospheric radiotracers and stratosphere-to-troposphere exchange as measured in the Iberian Peninsula

---

## CAPÍTULO VII

Source areas of atmospheric radiotracers and stratosphere-to-troposphere exchange as measured in the Iberian Peninsula

---

**Abstract**

The overall goal of this study is to investigate the transport of air masses from the upper troposphere-lower stratosphere to the troposphere using  $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  activity concentrations, the ratio  $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$  and the potential vorticity (PV) as tracers. In particular it is explored the possible interaction between upper level disturbances and the Atlas Mountains in that transport down into the troposphere as well as in promoting dust uplift over the Sahara Desert.

For this purpose, source-receptor relationship using the PSCF (Potential Source Contribution Function) and CWT (Concentration Weighted Trajectory) analyses were applied to determine the regions originating high concentrations of the tracers in the samples collected at El Albergue of the University of Granada (37.096 N, 3.387 W, 2500 m a.s.l.) within the framework of the FRESA (“Impacto de las intrusioniones de masas de aire con polvo aFRicano y de masas de aire Estratosférico en la Península Ibérica. Influencia de El Atlas”) project during the first campaign period (June-October 2016).

High  $^7\text{Be}$  concentrations are associated with trajectories of high-latitude origin (North Atlantic/America at latitudes around 50 N) subsiding from high altitudes to the sampling site. These air masses have a stratospheric/upper tropospheric signature as they have previously resided in areas with high PV at heights above 5000 m.  $^{210}\text{Pb}$  share similar potential sources as  $^7\text{Be}$  with shorter travel distances and less association to Atlantic air masses. Results also show that air masses with high values of PV are originated around the mountains in northern Africa and Spain. In these cases, however, high PV values are attained close to the ground level. The comparison between  $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$  potential sources with those of high PV crossing shows that the Atlas is connected both to events of high PV values and to high  $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$  ratios.

**1. Introduction**

$^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  are among the atmospheric radiotracers most often used to identify the sources contributing to air masses which are desirable in order to propose and implement the appropriate control strategies to reduce the health burden that can be



associated with ambient particles (Kampa and Castanas, 2008). Moreover, as result of their different sources, both radiotracers provide useful information regarding the effect of the air masses origin on radioactive aerosols, continental and local for  $^{210}\text{Pb}$  ( $T_{1/2}=22.1$  days) and for  $^7\text{Be}$  ( $T_{1/2}=53.3$  days) which is produced in the lower stratosphere and upper troposphere by cosmic rays spallation reactions with nitrogen and oxygen. This contrasted origin make them particularly of interest for understanding the vertical transport exchange process in troposphere, since both radiotracers are transported by convection currents into the troposphere, ascending  $^{210}\text{Pb}$  and descending  $^7\text{Be}$  (Feely et al., 1989) and finally both radionuclides share a similar fate, where they are mainly eliminated by wet removal processes (Liu et al., 2001; Lozano et al., 2012; Heinrich and Pilon, 2013).

The sampling site in this study was El Albergue Universitario (37.096 N, 3.387 W, 2500 m a.s.l.) which is located in the Sierra Nevada mountain range (Fig 1), in Granada (Spain, south east of the Iberian Peninsula). This site could be considered a representative place for sampling in the free troposphere, as it has an almost 360° free horizon and it lies above the planetary boundary layer (PBL) during most of the year (1500 m- 850 hPa), according to Granados-Muñoz et al. (2012). Also it can be considered as an appropriate location to study stratospheric intrusions (SI) and the stratospheric to troposphere exchange in the south of the Iberian Peninsula. The sampling point can be considered as a hot spot in terms of both climate change and air quality, and a suitable location to investigate the influence of regional and long-range transport of polluted air masses on the background free troposphere, as similar sites in the Mediterranean basin like Monte Cimone (Cristofanelli et al., 2006; Tositti et al., 2014).

Research activities carried on several elevated mountain sites conclude that during the warm season the efficient vertical mixing enhances the downward transport of air masses from the upper troposphere (Feely et al., 1989; Gerasopoulos et al., 2001, 2003), which can lead to erroneous SI identifications when only  $^7\text{Be}$  is used for SI detection. Other study (Cristofanelli et al., 2006) led to the introduction of a stratospheric index based on the use of  $^7\text{Be}$ , relative humidity, and ozone to study the transport of stratospheric air masses deep into the troposphere after SI events.

The cluster analysis of back trajectories and trajectory-based receptor models such as residence time weighted concentrations and potential source contribution function (Hopke et al., 1993) are among the methods used to study the main advection patterns at high-altitude locations and the influence of the seasonality and the transport pathways on atmospheric aerosols composition (Bonasoni et al., 2000; Brattich et al., 2017a).

Compared to cluster analysis, receptor models have proven useful in identifying source regions of aerosols (Brattich et al., 2017b). The concentration field method was applied to ozone concentrations measured in high mountain peaks of the Alps, in order to establish the specific emission areas of ozone (Seibert et al. 1994; Wotawa et al., 2000) and applied to ozone and aerosols during dust transport episodes (Bonasoni et al., 2000).

The overall goal of this work is to study the interaction between upper level disturbances and the Atlas Mountains in promoting dust uplift over the Sahara Desert as well as transport of air masses from the upper troposphere-lower stratosphere to the troposphere. This is accomplished by: 1) identifying geographical regions from where high values of  $^7\text{Be}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $\text{PM}_{10}$ ,  $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$  ratio were originated, using the PSCF and CWT methods; 2) identifying geographical locations and heights where PV along the back trajectories is high, as an indication of tropopause crossing that will identify the points where the SI and the STE may occur. A complementary analysis of the mean height of the back trajectories corresponding to high concentrations measured at the receptor site is done. Furthermore, it is the first time that the atmospheric radiotracers  $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$ , as well as the  $^7\text{Be}$  to  $^{210}\text{Pb}$  ratio and PV values are used to study the SI events and stratosphere-to-troposphere exchange in this sampling point.

In the following sections, the measurement techniques, the use of the PSCF and CWT method with back trajectories used for the identification of the source regions and with the analysis of PV values along the trajectories were described. Then the time series of the collected data during the campaign period are described, and results of the WPSCF and WCWT analyses obtained are presented and discussed.



*Fig. 1. Sampling site location*

## 2. Material and Methods

During the sampling campaign (June 8th to October 18th, 2016), 19 weekly filters were collected using a high-volume sampler (PM1025/UNE with sampling flow rate of  $30 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ , see Fig. 2) with  $\text{PM}_{10}$  inlet on a circular quartz-filters of 15 cm in diameter (Fig. 3).

After one week of uninterruptedly sampling, every filter was delivered to the Radiochemistry and Environmental Radiology Laboratory (University of Granada).

Firstly, the filters were weighed after 24 hours in a desiccator in an environment of controlled temperature and humidity. Then, after one week in the desiccator, the aerosols mass was determined by the gravimetric using an electronic balance characterized by 0.00001 g of sensitivity.

After one week in the desiccator, measurements were taken (by the high-resolution  $\gamma$ -spectrometry with a Hyper Pure Germanium crystal detector) to guarantee the disintegration of the short-lived radionuclides.

The origin of the air masses reaching the sampling point was studied by the analysis of 96-hour 3D backward trajectories, which were calculated for each day in the sampling period with a temporal resolution of 6 h (at 00, 06, 12, and 18 UTC) at the height of

## CAPÍTULO VII

Source areas of atmospheric radiotracers and stratosphere-to-troposphere exchange as measured in the Iberian Peninsula

---

2750 m with the Hysplit4 model (Draxler et al., 2013), using the NCEP reanalysis data as meteorological input.



*Fig. 2. high-volume sampler used*



*Fig. 3. One of the PM10 filters sampled during the campaign.*

## CAPÍTULO VII

### Source areas of atmospheric radiotracers and stratosphere-to-troposphere exchange as measured in the Iberian Peninsula

---

For each of the 96 endpoints of a trajectory, the PV was calculated by performing a 3-D nearest-neighbor interpolation with the 11 isentropic PV levels (270, 280, 290, 300, 315, 330, 350, 400, 450, 550, and 650 K) of the NCEP reanalysis, from the latitude, longitude, and potential temperature of each endpoint.

The global potential vorticity data stored on 6 hourly archives were available at ([http://rda.ucar.edu/data sets /ds090.0/#metadata/detailed.html?\\_do=y](http://rda.ucar.edu/data%20sets/ds090.0/#metadata/detailed.html?_do=y)).

To identify the regions with more impact on the measured concentrations, both the PSCF and CWT methods combine concentrations measured at the study site with air parcel back-trajectories to identify potential source areas. For a set of  $N$  trajectories, computed in  $T$  simulation steps backward in time, the residence time over each cell of a longitude-latitude grid is calculated as

$$\tau_{ij} = \sum_{l=1}^N \tau_{ij,l} \quad (1)$$

The ratio  $RT_{ij} = \tau_{ij} / N T$  is the probability that a particle resided over the  $ij^{\text{th}}$  cell before reaching the study site (Ashbaugh, 1985). In practice,  $\tau_{ij,l}$  is obtained by counting the number of trajectory end-points that fall over the the  $ij^{\text{th}}$  cell and  $T$  is the number of end-points in a trajectory. The PSCF value for the  $ij^{\text{th}}$  cell is defined

$$PSCF_{ij} = \frac{\tau_{ij}^c}{\tau_{ij}} \quad (2)$$

where the superscript  $c$  indicates that the residence time calculation is restricted to the cases with concentrations above a given threshold (50<sup>th</sup> percentile, was used). PSCF is therefore the probability that air would reach the study site with elevated concentrations given that it had resided previously in a grid cell (Ashbaugh et al., 1985). In this way, the PSCF method uses concentrations like a categorical variable (below/above the selected threshold) and shows the preferred pathways that give rise to observed concentrations higher than the threshold at the study site.

In the CWT method, instead, the concentration values are distributed along the corresponding backward trajectories. For each  $ij^{\text{th}}$  cell it is defined as:

$$CWT_{ij} = \frac{1}{\tau_{ij}} \sum_{l=1}^N c_l \tau_{ij,l} = \sum_{l=1}^N \frac{c_l \tau_{ij,l}}{\tau_{ij}} \quad (3)$$

the average concentration at the study site weighted by the fraction of time spent by the corresponding trajectory over the  $ij^{\text{th}}$  grid cell with respect to the total time that all the air parcels (trajectories) have resided in that cell (Seibert et al., 1994 and Stohl, 1996).  $c_l$  is the concentration observed when the trajectory  $l$  reaches the study site; high values of  $CWT_{ij}$  are associated to the grid cells with high  $c_l$  and  $\tau_{ij,l}$  on average.

To minimize the inaccuracies caused by a small number of “polluted” trajectories, the results were filtered using a binomial test with a 95% confidence level (Vasconcelos et al., 1996).

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Time Series

Table 1 shows the time series of data collected during the sampling period (June-October 2016) in El Albergue Universitario of Sierra Nevada (37.096 N, 3.387 W, 2500 m a.s.l.) within the framework of the FRESA project “*Impacto de las intrusioniones de masas de aire con polvo africano y de masas de aire estratosférico en la Península Ibérica. Influencia de El Atlas*”, Ref: CGL2015-70741-R. Beside the PM10,  $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  concentrations, other values concerning the flowing ratios are presented in table 1 and plotted in Figure 4:

- $^7\text{Be}$  to  $^{210}\text{Pb}$  activity ratio;
- $^7\text{Be}$  to PM10 activity ratio;
- $^{210}\text{Pb}$  to PM10 activity ratio;

The  $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  data missing during the week 02-09/08/2016 is caused (ID: SN09) by the absence of temperature and pressure records for the data, thus making the normalization to STP (Standard Temperature and Pressure) conditions impossible.

## CAPÍTULO VII

Source areas of atmospheric radiotracers and stratosphere-to-troposphere exchange as measured in the Iberian Peninsula

**Table 1.** Time series data measured during the camping period (June-October 2016).

ID	Beginning	End	PM10 ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	$^7\text{Be}$ ( $\text{mBq m}^{-3}$ )	$^{210}\text{Pb}$ ( $\text{mBq m}^{-3}$ )	$^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$	$^7\text{Be}/\text{PM10}$	$^{210}\text{Pb}/\text{PM10}$
SN01	08/06/16	15/06/16	46.05	9.14	0.45	20.31	0.198	0.0098
SN02	15/06/16	22/06/16	15.20	7.14	0.22	32.45	0.470	0.0145
SN03	22/06/16	29/06/16	77.33	9.15	0.80	11.44	0.118	0.0103
SN04	29/06/16	06/07/16	49.50	9.90	0.92	10.76	0.200	0.0186
SN05	06/07/16	13/07/16	51.65	9.09	0.97	9.37	0.176	0.0188
SN06	13/07/16	20/07/16	54.06	8.49	0.78	10.88	0.157	0.0144
SN07	20/07/16	27/07/16	60.43	8.24	0.80	10.30	0.136	0.0132
SN08	27/07/16	02/08/16	59.85	9.47	0.94	10.07	0.158	0.0157
SN09	02/08/16	09/08/16	NA	NA	NA	NA	NA	NA
SN10	09/08/16	16/08/16	54.60	8.35	0.79	10.57	0.153	0.0145
SN11	16/08/16	23/08/16	30.82	6.11	0.61	10.02	0.198	0.0198
SN12	23/08/16	30/08/16	69.07	6.51	0.57	11.42	0.094	0.0083
SN13	30/08/16	06/09/16	44.94	7.66	0.91	8.42	0.170	0.0202
SN14	06/09/16	13/09/16	43.41	7.05	0.79	8.92	0.162	0.0182
SN15	13/09/16	20/09/16	9.07	7.07	0.39	18.13	0.779	0.0430
SN16	20/09/16	27/09/16	25.87	8.53	0.95	8.98	0.330	0.0367
SN17	27/09/16	05/10/16	32.74	7.58	0.74	10.24	0.232	0.0226
SN18	05/10/16	11/10/16	29.63	8.10	0.73	11.10	0.273	0.0246
SN19	11/10/16	18/10/16	10.40	6.56	0.38	17.26	0.631	0.0365

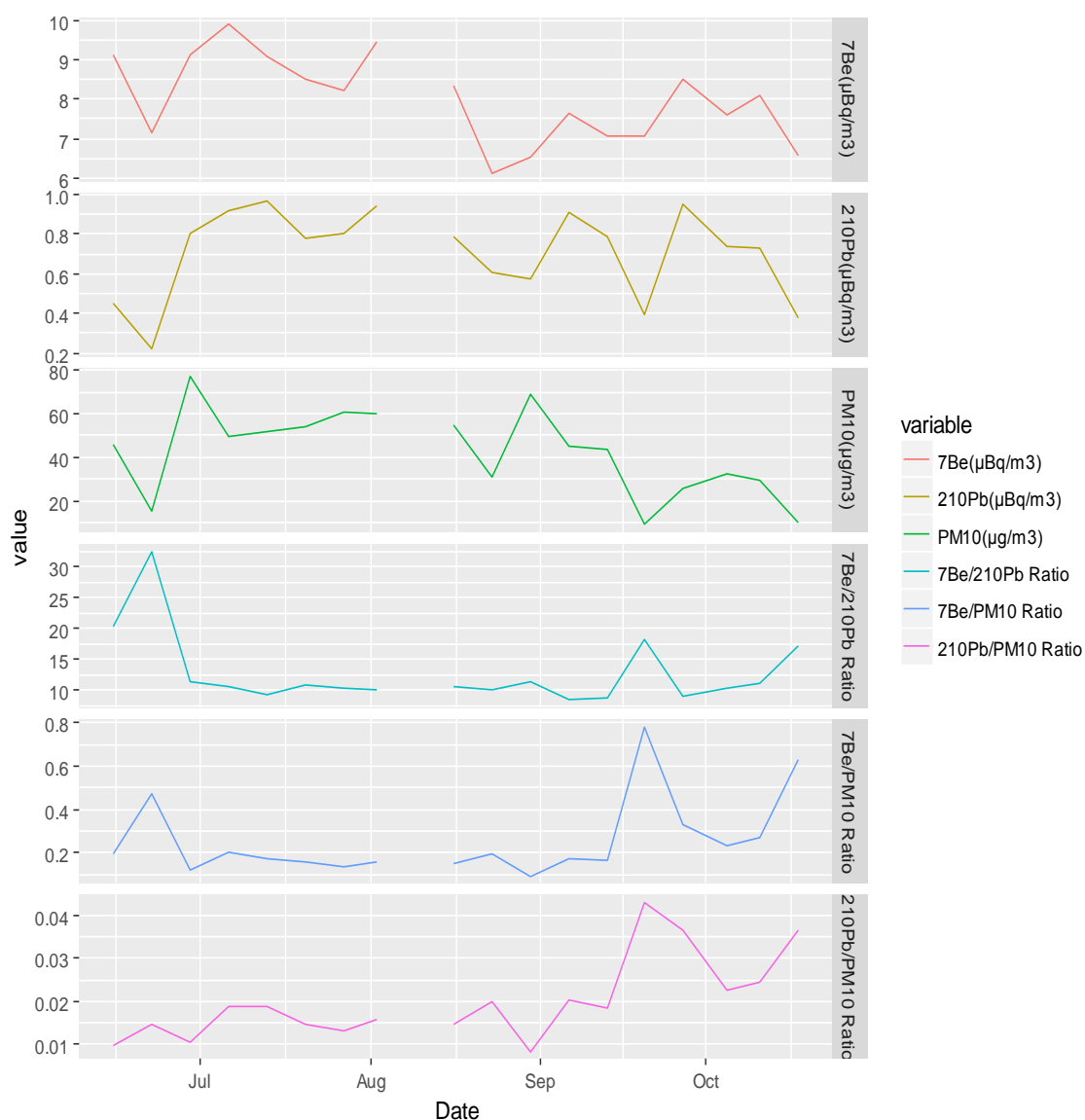
Figure 4 shows a clear peak in PM10 concentration during the first week of July. This maximum seems to be partially linked to a maximum in  $^{210}\text{Pb}$  and  $^7\text{Be}$  activities, while relatively high concentrations of radionuclides were registered during the week 22-27/09/2016, not associated with a peak in particle concentrations. Back trajectories and DREAM model predictions were used to study the origin of high PM10 concentrations. During the study period, high PM10 levels were mostly caused by African dust outbreaks. In two cases (SN04 and SN08), additional regional contribution from the Mediterranean could be appreciated, also associated with peaks in the fine particulate

## CAPÍTULO VII

### Source areas of atmospheric radiotracers and stratosphere-to-troposphere exchange as measured in the Iberian Peninsula

fraction, pointing to the influence of aged air masses as previously suggested by Brattich et al. (2016).

The samples with the lowest PM10 were also linked to the lowest  $^{210}\text{Pb}$  and  $^7\text{Be}$  activity concentration; correspondingly,  $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$  ratio is the highest and the fine to coarse fraction increases. During the third week of June, Atlantic air masses reached the study site an originated, in connection with the presence of the Polar Jet stream over the Iberian Peninsula at upper levels.



**Fig. 4.** Time series of  $^7\text{Be}$  ( $\text{mBq}\cdot\text{m}^{-3}$ ),  $^{210}\text{Pb}$  ( $\text{mBq}\cdot\text{m}^{-3}$ ),  $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$  ratio,  $^7\text{Be}/\text{PM10}$  ratio and  $^{210}\text{Pb}/\text{PM10}$  of data collected during the campaign period in El-Albergue.



### 3.2. Source Areas of PM10 and Atmospheric Radiotracers

In this section the potential source areas of  $^7\text{Be}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  and PM10 were determined applying both the PSCF and CWT methods for 50<sup>th</sup> percentile of the concentrations measured. Also these methods were applied to the  $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$ ,  $^7\text{Be}/\text{PM10}$ ,  $^{210}\text{Pb}/\text{PM10}$  ratios in order to analyse the range of compatibility between the sources of each two tracers.

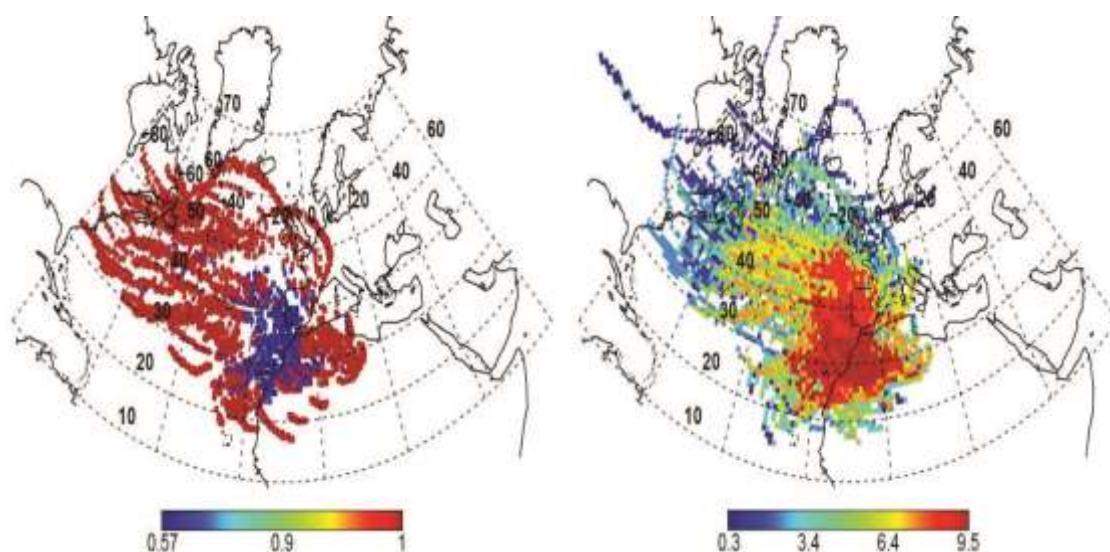
The analysis was carried out using trajectories at 2750 m, roughly corresponding to the height of the sampling site between June and October of 2016 with 0.5 degree of resolution.

To minimize the inaccuracies caused by a small number of “polluted” trajectories, the results were filtered using a binomial test with a 95% confidence level (Vasconcelos et al., 1996).

#### 3.2.1. PSCF and CWT of $^7\text{Be}$

The PSCF highlights the strong contribution of the areas around the sampling point, and to some extent those located in Northern Morocco and Northern Algeria; in addition, the Spanish Mediterranean coast and the Mediterranean Sea around the strait of Gibraltar, and air masses coming from Northern Europe, France and England are highlighted as potential sources.

Similarly to the PSCF, the CWT analysis shows source regions located in the Andalusia region, gradually decreasing towards West (southern Portugal), as can be seen in Fig. 5.



**Fig. 5.** WPSCF and WCWT maps for the  $^7\text{Be}$  measured during (June-October 2016) at 2750 m with 0.5 degree of resolution and 50<sup>th</sup> percentile. Legends represent a conditional probability for the PSCF analysis, while for the CWT method it corresponds to concentrations (in  $\text{mBq}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

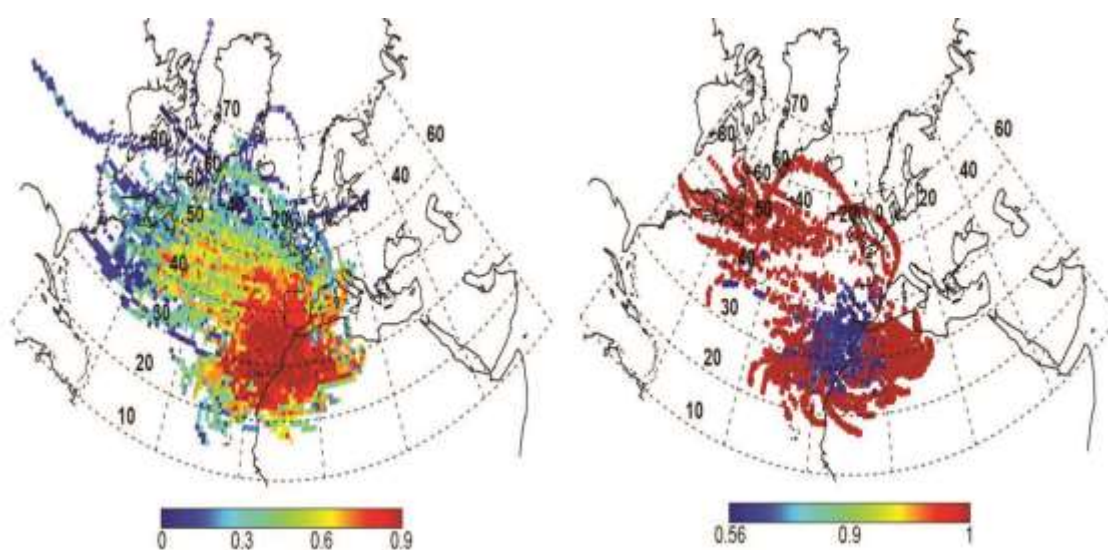
### 3.2.2. PSCF and CWT of $^{210}\text{Pb}$

Fig. 6 shows the PSCF and the CWT analysis of  $^{210}\text{Pb}$ . The comparison of Figure 5 and 6 shows that  $^{210}\text{Pb}$  concentrations are less influenced by Atlantic maritime air masses than  $^7\text{Be}$ . This is due to the continental origin of  $^{210}\text{Pb}$  and the fact that the Atlantic areas are possibly associated to the storms track on the one hand and to a high-subsidence area more to the south on the other.

In this case, regions characterised by dark colors around the sampling site and in the Mediterranean Sea around the Strait of Gibraltar appear as a strong potential source as compared with the  $^7\text{Be}$  case.

Source areas are also distributed over the western Mediterranean basin in agreement with results previously obtained by Brattich et al. (2016).

Generally, the potential sources showed a shape surrounding the Mediterranean coast and the south and the Meseta (Eastern part of the Iberian Peninsula). This particular shape is due to the spatial distribution of the mountain systems, which border the Peninsula (the Meseta or “plateau” that includes more than 50% of the Peninsula area) and prevents the entrance of the air masses at the lowest levels into the Iberian Peninsula.



*Fig. 6. WPSCF and WCWT maps for the  $^{210}\text{Pb}$  concentrations*

### 3.2.3. PSCF and CWT of PM<sub>10</sub>

In Figure 7, WPSCF and specially WCWT map shows that the Sahara is the strongest potential source for the PM<sub>10</sub> measured what is also found by Cabello et al. (2016) and Brattich et al. (2016).

Also, no big differences between the WPSCF and WCWT calculated for PM<sub>10</sub> and those obtained for  $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  were observed. This observation could be explained by the fact that after production, both  $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  rapidly attach to fine particulate matter with which they are transported.

It should be noted that the Saharan dust transport over the Iberian Peninsula typically takes place sloft in well-defined layers. According to Jorba et al. (2004), Saharan air masses are frequently identified in upper atmospheric layers between 1500

## CAPÍTULO VII

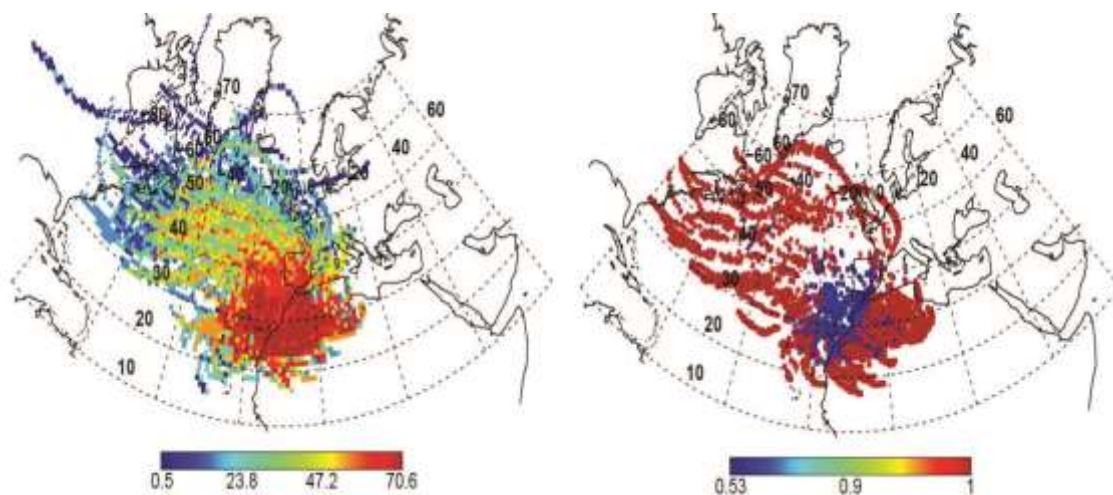
### Source areas of atmospheric radiotracers and stratosphere-to-troposphere exchange as measured in the Iberian Peninsula

---

and 4000 m and they can travel over long distances, even though, they play a key role over PM levels in ambient air (Querol et al., 2009; Kabatas et al., 2014). Also, and as in the  $^{210}\text{Pb}$  case, the Atlantic areas were more associated to the transport of  $^7\text{Be}$  than PM10.

Tracing back the origin of air masses from the southern Atlantic area (latitudes around 40N) and reaching the Iberian Peninsula, it can be noticed that trajectories means height associated to PM10 are located at low and very low heights (from sea level) in the southern center and southern coastal sides of the Iberian Peninsula (it will be seen in Fig. 11), a behaviour which points out local soil resuspension in the southern Iberian Peninsula and the strong impact of local and regional sources on PM10 at the receptor site.

The African influence was appreciated in all the three analyzed parameters. The influence of the trajectories passing over the North Sea with strong subsidence and passing later on at lower heights over the western Mediterranean basin may be also related to the three species.

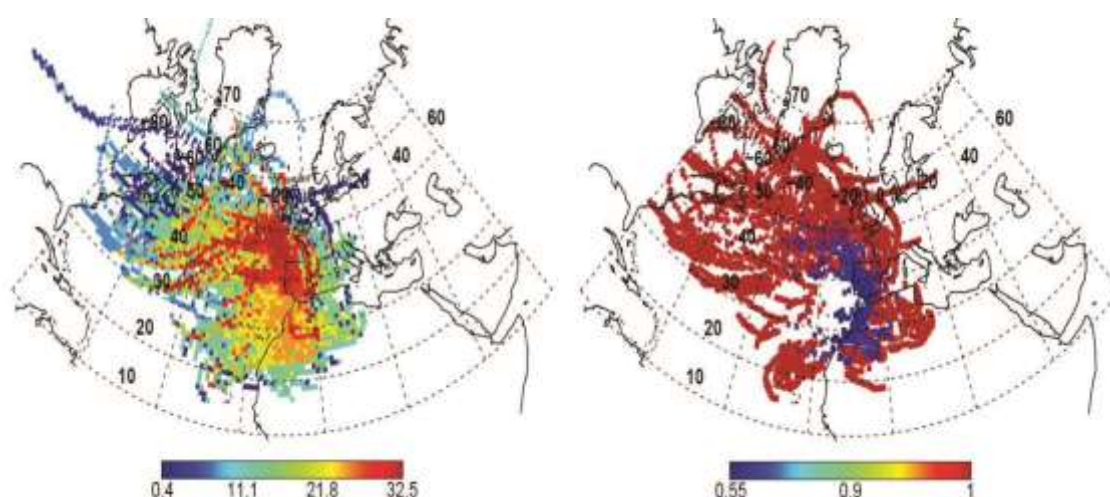


*Fig. 7. WPSCF and WCWT maps for the PM10 concentrations*

### 3.2.4. PSCF and CWT of ${}^7\text{Be}/{}^{210}\text{Pb}$ , ${}^7\text{Be}/\text{PM}_{10}$ ${}^{210}\text{Pb}/\text{PM}_{10}$ ratios

${}^7\text{Be}/{}^{210}\text{Pb}$ : In this part we are analyzing ratios, i.e. low values are coming from source regions of both  ${}^7\text{Be}$  ( ${}^{210}\text{Pb}$ ) and  $\text{PM}_{10}$ , as opposed to high values, corresponding to source regions of  ${}^7\text{Be}$  ( ${}^{210}\text{Pb}$ ) only (not  $\text{PM}_{10}$ ).

The CWT plot in Figure 8 shows and confirms the strong contribution of northern latitudes in Europe in carrying  ${}^7\text{Be}$ -rich aerosols showed in the Figure 5. In addition, the plot highlights Morocco and northern Algeria, close to the Atlas Mountains, as  ${}^7\text{Be}$  sources.

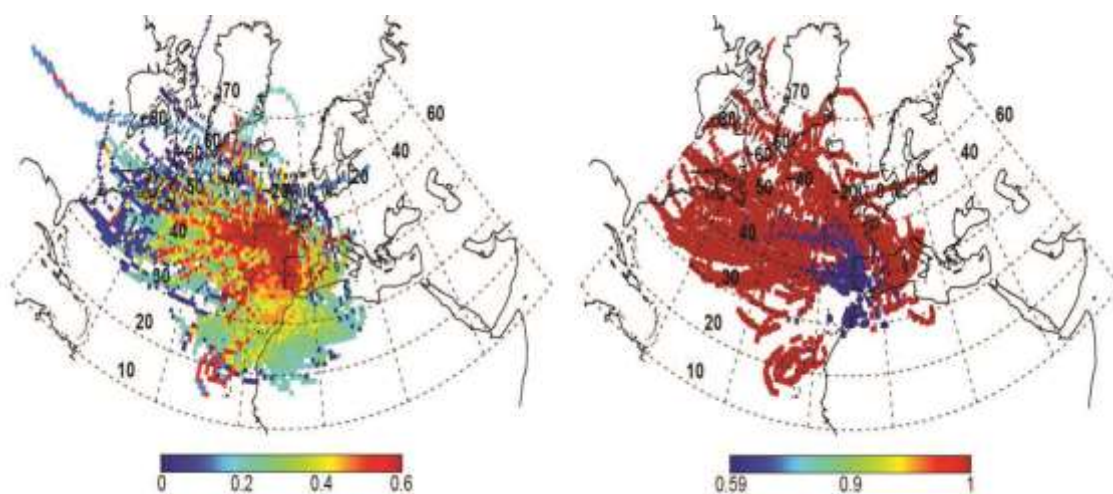


*Fig. 8. WPSCF and WCWT maps for  ${}^7\text{Be}$  to  ${}^{210}\text{Pb}$  ratio*

${}^7\text{Be}/\text{PM}_{10}$ : The comparison of the PSCF and the CWT plots and the ones of the  ${}^7\text{Be}$  (Figure 7) may point out different source areas for  ${}^7\text{Be}$  and  $\text{PM}_{10}$ . Where a higher proportion of  ${}^7\text{Be}$  is found associated to the storm track, passing through the British Isles and the Iberian Peninsula. The stronger sources of  $\text{PM}_{10}$  were Algeria and eastern Morocco, and with minor extent in the western Mediterranean basin.

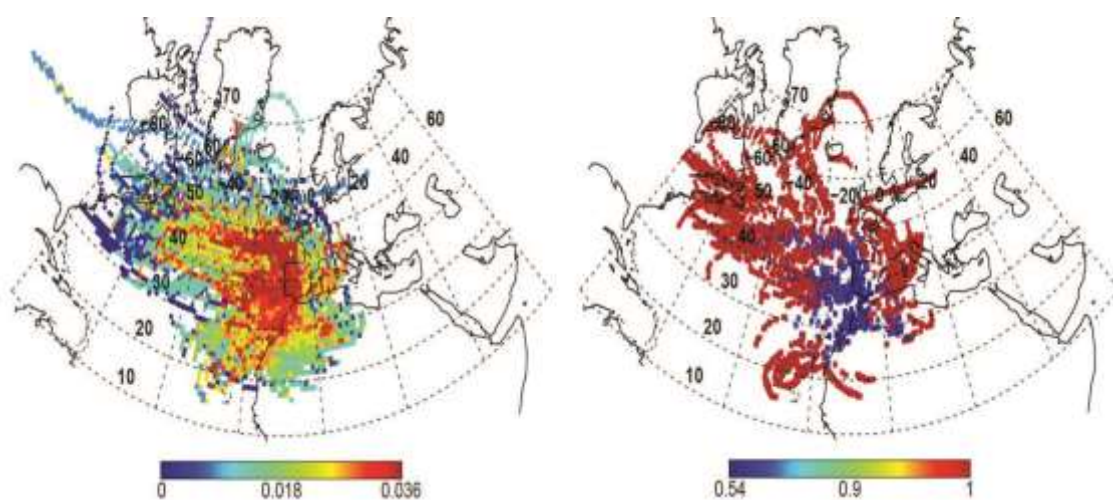
## CAPÍTULO VII

Source areas of atmospheric radiotracers and stratosphere-to-troposphere exchange as measured in the Iberian Peninsula



*Fig. 9. WPSCF and WCWT maps for  $^7\text{Be}$  to  $\text{PM}_{10}$  ratio*

**$^{210}\text{Pb}/\text{PM}_{10}$ :**  $^{210}\text{Pb}$  and  $\text{PM}_{10}$  share a large part of the source term, but the important sources of  $^{210}\text{Pb}$  (Arctic Ocean) are not coincident with those of the  $\text{PM}_{10}$  which are concentrated in Sahara and northern of Africa. So, it can be concluded that the majority  $^{210}\text{Pb}$  aerosols in the IP, Its source is not the Sahara.



*Fig. 10. WPSCF and WCWT maps for  $^{210}\text{Pb}$  to  $\text{PM}_{10}$  ratio*

### 3.2. Backward trajectory means height

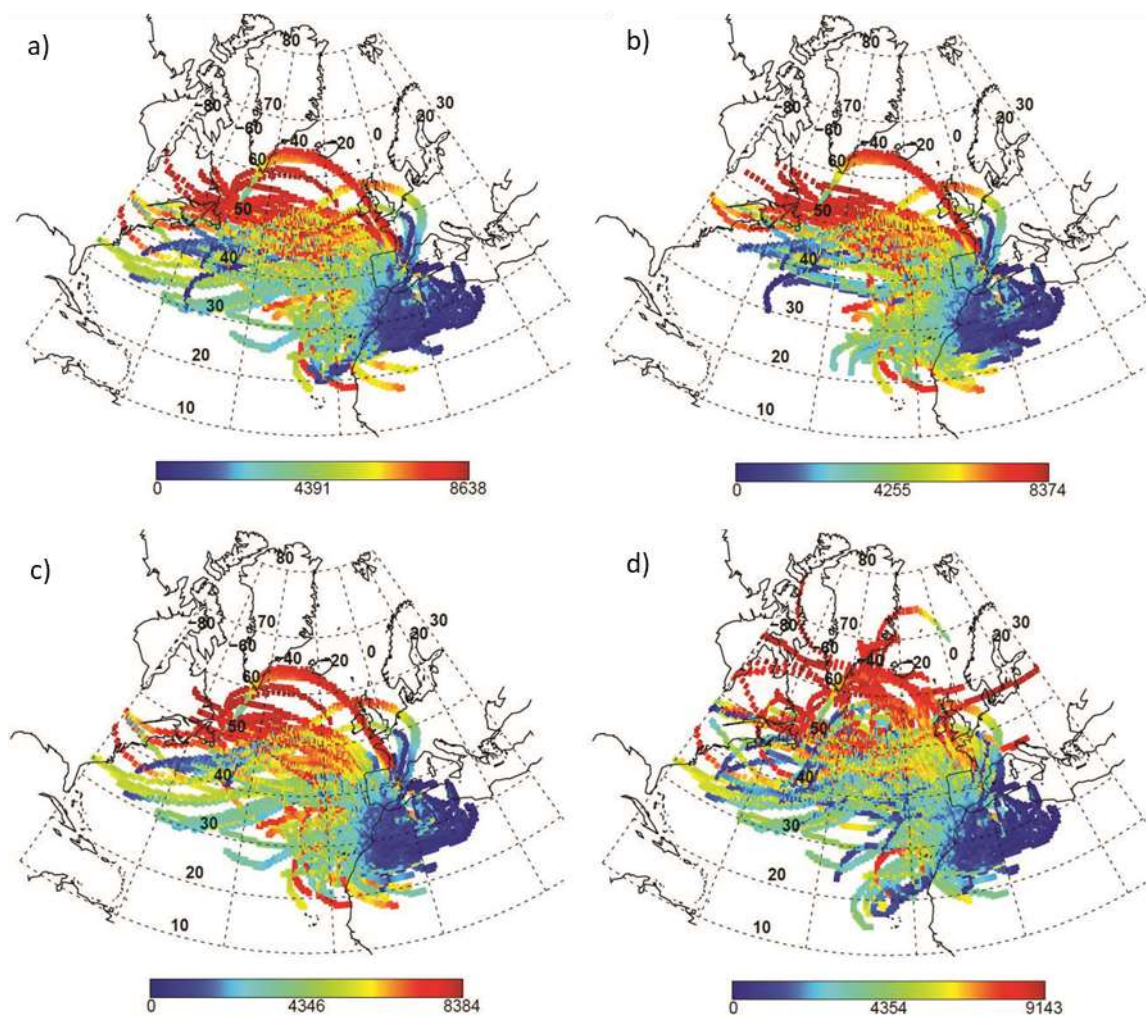
Figures 11a–11d show the mean height of the back trajectories arriving at the sampling site when high values (higher than the 50<sup>th</sup> percentile) of  $^7\text{Be}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ , PM10 and  $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$  ratio.

In agreement with Itoh and Narazaki (2016) and Brattich et al., 2017b, this analysis shows clearly that high-altitude back trajectories are coming from the North Atlantic, North America (with latitude located at about 50 N, Greenland (speacially for the  $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$  case) and the Arctic (where the tropopause is also lower due to limited convective overturning). Whereas the lowest trajectories are coming from the lowest-latitude regions, Sahara and northern of Africa,

It is found that high  $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$  values always match the top height (500 m and 700 m more than the  $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pn}$  cases, respectively) in the back trajectories (Figure 11d), pointing out once more the importance of the  $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$  activity ratio as a tracer of vertical air masses movements in connection with STE events.

## CAPÍTULO VII

Source areas of atmospheric radiotracers and stratosphere-to-troposphere exchange as measured in the Iberian Peninsula



**Fig. 11.** Mean backward trajectory height of 2750m air masses measured during (June-October 2016) with 0.5 degree of resolution and 50<sup>th</sup> percentile for a)  $^7\text{Be}$ ; b)  $^{210}\text{Pb}$ ; c) TSP; d)  $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$  Ratio. Color bars indicate height in meters.



### 3.4. Potential Vorticity (PV)

The potential vorticity has been often used as a tracer of stratospheric air in the troposphere, since the strong positive vertical gradient of potential temperature produced by the ozone layer in the stratosphere is such that the potential vorticity there is several orders of magnitude higher than in the troposphere (Beekmann et al., 1994). Commonly, the dynamical tropopause is represented by the 2 PVU ( $1 \text{ PVU} = 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ K kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) surface (Holton et al., 1995). Here, we have adopted the 1.6 PVU value, justified by the fact that the trajectories may not go back all the way deeply into the stratosphere owing to their limited length as well as to possible trajectory errors. However, since high PV values would be also generated by diabatic processes in the lower troposphere, in order to avoid a misidentification of stratospheric air masses, only altitudes higher than 5000 m were analysed (Olsen et al., 2000).

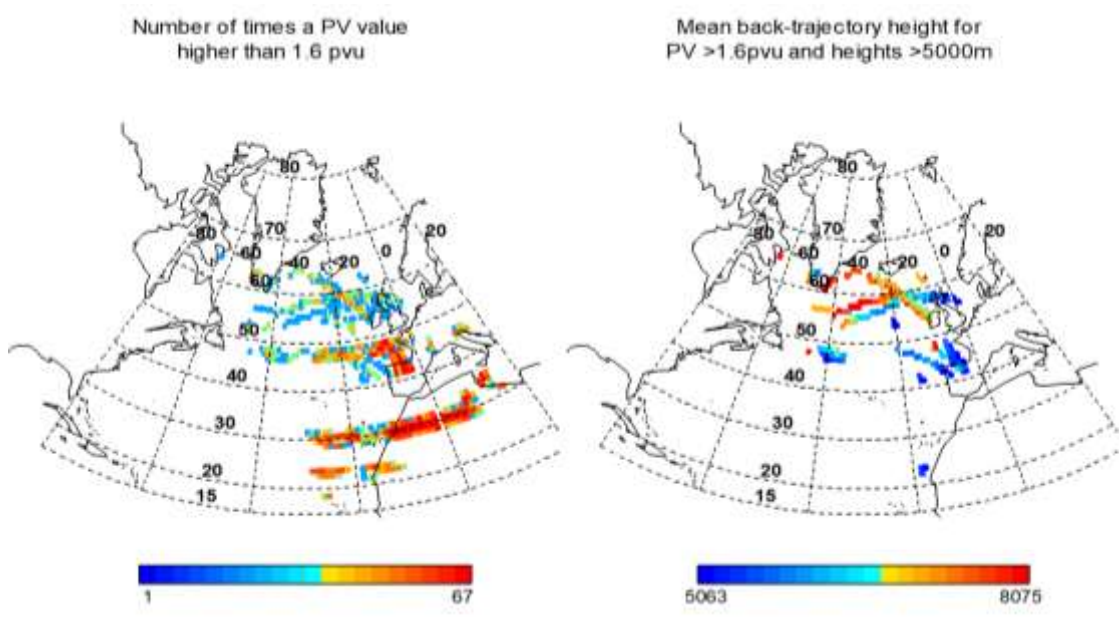
This analysis shows that the air masses with a stratospheric signature ( $\text{PV} > 1.6$  and heights  $> 5000$  m) are coming from the North Atlantic Ocean (Figure 12). In turn, the high PV regions crossed by the air parcels over northern Africa (and also in some cases over the Iberian Peninsula) are located close to the ground and have, therefore, a different origin.

The comparison between the geographical regions where high PV crossing took place (Figure 12) and those with high PSCF probability for the  ${}^7\text{Be}/{}^{210}\text{Pb}$  ratio (Figure 8) indicates a coincidence over the Atlas Mountains. The analysis overall confirms that the  ${}^7\text{Be}/{}^{210}\text{Pb}$  ratio could be a useful tool to detect stratospheric intrusions.

## CAPÍTULO VII

### Source areas of atmospheric radiotracers and stratosphere-to-troposphere exchange as measured in the Iberian Peninsula

---



**Fig. 12.** Number of times a PV value higher than 1.6 PVU was recorded along 4-day backward trajectories (2750m) arriving at El Albergue, and mean back-trajectory height for PV values higher than 1.6 PVU and heights higher than 5000 m.

These results suggest that the high PV areas located around the Atlas mountains may be not linked to tropopause crossing and stratosphere to troposphere exchange occurring in the leeward side of mountain ranges (Lefohn et al., 2012), but to processes associated to high PV at low levels, like friction and turbulence over the mountains themselves (e.g., Peng and Thompson, 2003), and in general to diabatic processes.

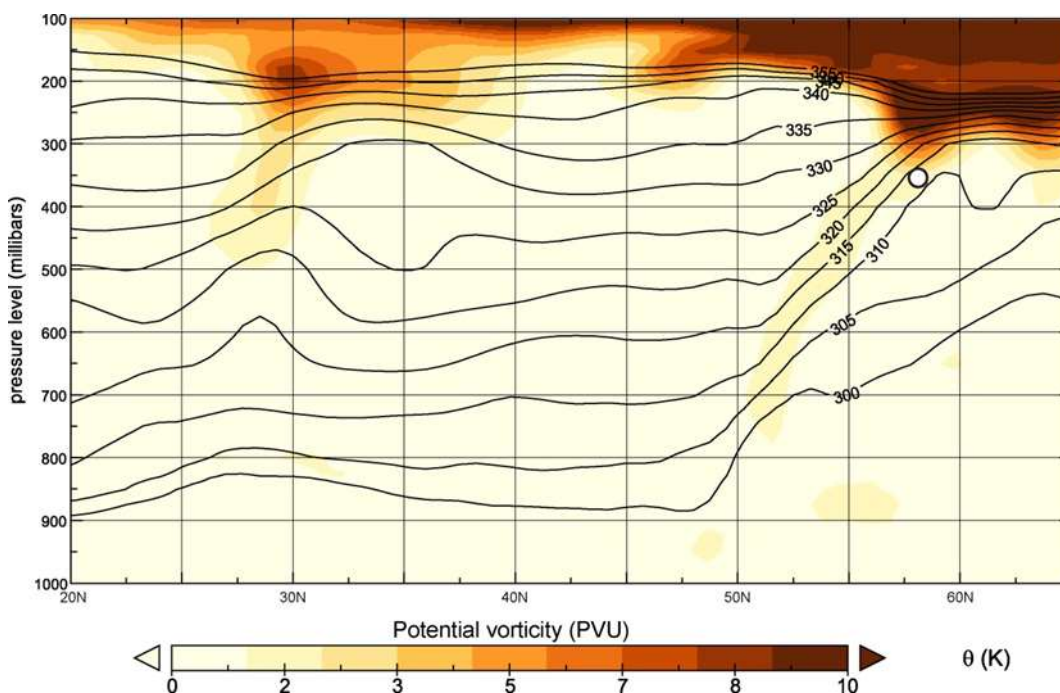
This hypothesis is reinforced by the high frequency characterised the PV values detected during the study period, where between these values, two of them (1.65 and 3.56 PVU) appeared in about 50% of cases, and according to the Ertel's Potential Vorticity Theorem (Ertel., 1942), in the absence of diabatic heating and frictional forces, potential vorticity is a conserved quantity.

In the following, an example of tropopause crossing of the air parcels which reached the sampling site on 09/08/2016 is shown. Air parcels passed previously, on 5<sup>th</sup> August, by a filament of high PV that corresponds to the lower part of a stratospheric air mass that penetrates into lower tropospheric levels (Figure 13 and Figure 14). The point is located inside the polar jet, which runs with anticyclonic circulation in height with strong zonal

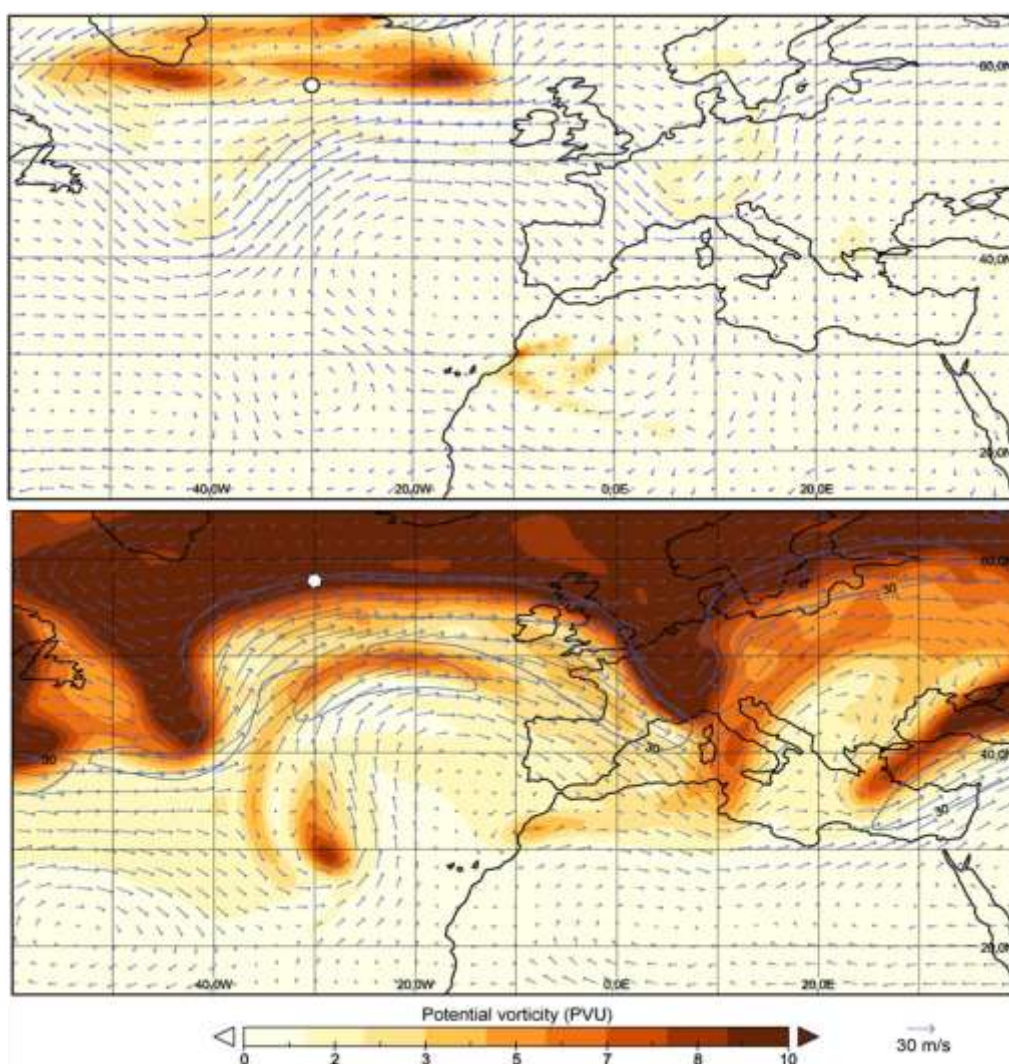
## CAPÍTULO VII

### Source areas of atmospheric radiotracers and stratosphere-to-troposphere exchange as measured in the Iberian Peninsula

component. The vertical north-south section of PV and potential temperature ( $\theta$ ) along the  $30^{\circ}$  W meridian, shows that it is in the lower portion of the stratospheric entrance. The strong potential temperature gradient is also observed. The maps of the isentropic surfaces of 315 K (level at which the plots of this trajectory are located on the morning of 5<sup>th</sup> August) and of 350 K also show that the crossing point which has a values of PV of 2.1 PVU forms part of a stratospheric structure.



**Fig. 13.** Vertical N-S section along the meridian  $30^{\circ}$  W of the potential vorticity and the potential temperature on 5<sup>th</sup> August. The white circle indicates the air parcel position that arrives in the sampling site on 9<sup>th</sup> August.



*Fig. 14. Maps of vorticity and wind speed on the surfaces of 315 K (above) and 350 K (below) on the 5<sup>th</sup> August. The position of the air parcel that reaches on 9<sup>th</sup> August the sampling site is indicated by a white circle.*

#### 4. Conclusion

The analysis of the source-receptor relationship was applied for  $^7\text{Be}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $\text{PM}_{10}$ ,  $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$ ,  $^7\text{Be}/\text{PM}_{10}$ ,  $^{210}\text{Pb}/\text{PM}_{10}$  ratios and the PV using the CWT and PSCF methods.

The results show:

- The influence on all the studied parameters of the Sahara Desert and of air parcels which passed over the North Sea with strong subsidence and then at lower heights over the western Mediterranean basin on all the parameters.

## CAPÍTULO VII

### Source areas of atmospheric radiotracers and stratosphere-to-troposphere exchange as measured in the Iberian Peninsula

---

- The Atlantic air masses are more associated to  $^7\text{Be}$  than to  $^{210}\text{Pb}$  increases. They can frequently be associated to tropopause crossing and have a stratospheric signature.
- The comparison between  $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$  potential sources with those of high PV crossing shows that the Atlas is connected both to events of high PV values and to a high CWT concentrations of the  $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$  ratio.
- During the summer-early autumn campaign of 2016, the air parcels that reached Sierra Nevada had not a stratospheric influence. The aforementioned relationship between the  $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$  ratio and the high PV areas located around the Atlas Mountains suggest the existence of an additional mechanism that lead to the simultaneous detection of  $^7\text{Be}$  and dust particles in some episodes. This question is open and needs further research.

**REFERENCES**

- Ashbaugh, L.L., Malm, W.C. and Sadeh, W.Z., 1985. A residence time probability analysis of sulfur concentrations at Grand Canyon National Park. *Atmospheric Environment*, 19 (8): 1263-1270.
- Beekmann, M., G. Ancellet, and Megie G., 1994. Climatology of tropospheric ozone in southern Europe and its relation with potential vorticity. *J. Geophys. Res.*, 99, 12841-12853, doi:10.1029/94JD00228.
- Bonasoni, P., Evangelisti, F., Bonafe, U., Ravegnani, F., Calzolari, F., Stohl, A., Tositti, L., Tubertini, O., Colombo, T., 2000. Stratospheric ozone intrusion episodes recorded at Mt. Cimone during the VOTALP project: case studies. *Atmospheric Environment*, 34 (9), 1355-1365.
- Brattich, E., Hernández-Ceballos, M. A., Orza, J.A.G., Bolívar, J.P., Tositti, L., 2016. The western Mediterranean basin as an aged aerosols reservoir. Insights from an old-fashioned but efficient radiotracer. *Atmospheric Environment*, 141, 481-493.
- Brattich, E., Liu, H., Tositti, L., Considine, D.B., Crawford, J.H., 2017a. Processes controlling the seasonal variations in <sup>210</sup>Pb and <sup>7</sup>Be at the Mt. Cimone WMO-GAW global station, Italy: a model analysis. *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 1061–1080.
- Brattich, E., Orza, J.A.G., Cristofanelli, P., Bonasoni, P., Tositti, L., 2017b, Influence of stratospheric air masses on radiotracers and ozone over the central Mediterranean. *J. Geophys. Res. Atmos.* 122, 7164–7182.
- Cabello, M., Orza, J.A.G., Dueñas, C. Liger, E., Gordo, E., Cañete, S., 2016. Back-trajectory analysis of African dust outbreaks in a coastal city in southern Spain: selection of starting heights and assessment of African and concurrent Mediterranean contributions. *Atmos. Environ.* 140, 10-21.
- Cristofanelli, P., P. Bonasoni, L. Tositti, U. Bonafé, F. Calzolari, F. Evangelisti, S. San drini, and A. Stohl., 2006, A 6-year analysis of stratospheric intrusions and their influence on ozone at Mt.Cimone (2165 m above sea level). *J. Geophys. Res.*, 111, D03306, doi: 10.1029/2005JD006553.
- Draxler, R.R., Stunder, B., Rolph, G., Taylor, A., 2013. HYSPLIT\_4 User's Guide, via NOAA ARL Website. NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD. December 1997, revised April 2013. Available at: [http://www.arl.noaa.gov/documents/reports/hysplit\\_user\\_guide.pdf](http://www.arl.noaa.gov/documents/reports/hysplit_user_guide.pdf). last accessed 15/11/2016.
- Ertel, H., 1942. Ein neuer hydrodynamischer Wirbelsatz. *Meteorol. Z.*, 59, 277-281.
- Feely, H. W., Larsen, R. J., Sanderson, C. G., 1989, Factors that cause seasonal variations in Beryllium-7 concentrations in surface air. *J. Environ. Radioact.*, 9, 223–249.
- Gerasopoulos, E., Zanis, P., Stohl, A., Zerefos, C.S., Papastefanou, C., Ringer, W., Tobler, L., Hübener, S., Gäggeler, H.W., Kanter, H.J., Tositti, L., Sandrini, S., 2001. A climatology of <sup>7</sup>Be

## CAPÍTULO VII

### Source areas of atmospheric radiotracers and stratosphere-to-troposphere exchange as measured in the Iberian Peninsula

---

at four high-altitude stations at the Alps and the Northern Apennines. *Atmospheric Environment* 35, 6347-6360.

Granados-Muñoz, M.J., Navas-Guzman, F., Bravo-Aranda, J.A., Guerrero-Rascado, J.L., Lyamani, H., Fernández-Gálvez, J., Alados-Arboledas, L., 2012. Automatic determination of the planetary boundary layer height using lidar: one-year analysis over southeastern Spain. *J. Geophys. Res.* 117, D18208.

Heinrich P and Pilon R., 2013. Simulation of <sup>210</sup>Pb and <sup>7</sup>Be scavenging in the tropics by the LMDz general circulation model. *Atmos. Res.*, 132–133: 490–505.

Holton, J. R., P. H. Haynes, M. E. McIntyre, A. R. Douglass, R. B. Rood, and Pfister L. 1995. Stratosphere-troposphere exchange. *Rev. Geophys.*, 33, 403-439.

Hopke P.K., Gao N., Cheng M.D., 1993. Combining chemical and meteorological data to infer sources áreas of airborne pollutants. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 19(2), 187-199.

Itoh, H., and Narazaki, Y., 2016. Fast descent routes from within or near the stratosphere to the surface at Fukuoka, Japan, studied using <sup>7</sup>Be measurements and trajectory calculations. *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 6241–6261, doi:10.5194/acp-16-6241-2016.

Jorba, O., Perez, C., Rocadenbosch, F., Baldasano, J.M., 2004. Cluster analysis of 4-day back-trajectories arriving in the Barcelona Area, Spain, from 1997 to 2002. *J. Appl. Meteorol.*, 43, 887-901.

Kabatas, B., Unal, A., Pierce, R.B., Kindap, T., Pozzoli, L., 2014. The contribution of Saharan dust in PM<sub>10</sub> concentration levels in Anatolian Peninsula of Turkey. *Sci. Total Environ.*, 488-489, 413-421.

Kampa, M., Castanas, E., 2008. Human health effects of air pollution, *Environmental Pollution*. 151 (2), 362- 367.

Lefohn, A. S., H. Wernli, D. Shadwick, S. J. Oltmans, and M. Shapiro M., 2012, Quantifying the importance of stratospheric-tropospheric transport on surface ozone concentrations at high- and low-elevation monitoring sites in the United States. *Atmos. Environ.*, 62, 646-656, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.09.004.

Liu, H, Jacob, D. J., Bey, I., Yantosca, R. M., 2001. Constraints from <sup>210</sup>Pb and <sup>7</sup>Be on wet deposition and transport in a global three-dimensional chemical tracer model driven by assimilated meteorological fields. *J. Geophys Res.*, 106: 12109–12128.

Lozano, R. L., Hernández-Ceballos, M. A., San Miguel, E. G., Adame, J. A., Bolívar, J. P., 2012. Meteorological factors influencing the <sup>7</sup>Be and <sup>210</sup>Pb concentrations in surface air from the southwestern Iberian Peninsula. *Atmos. Environ.*, 63: 168-178.

Olsen, M. A., W. A. Gallus, J. L. Stanford, and Brown, J. M., 2000. Finescale comparison of TOMS total ozone data with model analysis of an intense Midwestern cyclone. *J. Geophys. Res.*, 105, 20,487–20,498.

## CAPÍTULO VII

### Source areas of atmospheric radiotracers and stratosphere-to-troposphere exchange as measured in the Iberian Peninsula

---

Peng, M. S., and Thompson, W. T., 2003, Some aspects of the effect of surface friction on flows over mountains. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 129(593), 2527-2557, doi:10.1256/qj.02.06.

Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Pandolfi, M., Cusack, M., Perez, N., Viana, M., Moreno, T., Mihalopoulos, N., Kallos, G., and Kleanthous, S., 2009. African dust contributions to mean ambient PM10 mass-levels across the Mediterranean Basin. *Atmos. Environ.* 43: 4266-4277.

Seibert, P., H. Kromp-Kolb, U. Baltensperger, D. T. Jost, M. Schwikowski, A. Kasper, and H. Puxbaum., 1994, Trajectory analysis of aerosol measurements at high alpine sites, in *Transport and Transformation of Pollutants in the Troposphere*, edited by P. Borrell, T. Cvitai, and W. Seiler, pp. 689–693, Academic, Den Haag.

Stohl, A. 1996, Trajectory statistics—A new method to establish source-receptor relationships of air pollutants and its application to the transport of particulate sulphate in Europe, *Atmos. Environ.*, 30(4), 579–587.

Tositti, L., Brattich, E., Cinelli, G. and Baldacci, D., 2014. 12 years of  $^7\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  in Mt. Cimone, and their correlation with meteorological parameters. *Atmos. Environ.* 87, 108–122.

Vasconcelos L. A. P., Kahl J. D. W., Liu D., Macias E. S., White, W. H., 1996. Spatial resolution of a transport inversion technique. *Journal of Geophysical Research* 101, 19,337–19,342.

Wotawa G., Kröger H., Stohl A., 2000. Transport of ozone towards the Alps – results from trajectory analyses and photochemical model studies. *Atmospheric Environment* 34, 1367-1377.





## CONCLUSIONES FINALES

---



## **Conclusiones Finales**

Los diferentes estudios de investigación realizados durante esta tesis doctoral nos van a permitir disponer de un mejor conocimiento de las características y comportamientos del  $^7\text{Be}$  y del  $^{210}\text{Pb}$ , como radiotrazadores naturales, asociados a los aerosoles a nivel superficial de la atmósfera, en la ciudad de Granada y en los diferentes lugares de muestreo distribuidos por el territorio español.

A continuación se exponen las conclusiones más relevantes de esta Memoria, estructuradas según los diferentes Capítulos indicados en el índice.

### **Capítulo III**

Los cálculos realizados en el estudio de modelización del detector HPGe realizado con el código MCNP para reproducir los resultados experimentales demuestran que, la capa muerta [Dead Layer (DL)] frontal tiene un espesor distinto a la que presenta la capa muerta lateral. Si bien, en ambos casos, se encuentra que cada vez que se aumenta el espesor de la DL disminuye la eficiencia calculada, sobre todo para fotones de bajas energías. Por otro lado, la variación del volumen activo del cristal de Germanio, tiene un efecto directo en la eficiencia calculada del detector, para fotones de altas energías.

Los resultados obtenidos indican que, para todas las energías incluidas en el coctel gamma comprendidas entre 50 y 1850 keV, y las diferentes geometrías estudiadas, las medidas experimentales que más se acercan a la eficiencia experimental, es la determinada usando una combinación de un pequeño espesor de la DL de Germanio frontal y lateral de 0.25 mm y 0.06 mm respectivamente, con un volumen activo del Cristal de Germanio de  $91.479 \text{ cm}^3$ .

### **Capítulo IV**

En esta investigación, hemos estudiado el comportamiento de los aerosoles radiactivos en la atmósfera superficial de la ciudad de Granada, centrándonos en la influencia del origen y el camino seguido por las masas de aire que llegan a ella.

Los resultados de este estudio confirman que el comportamiento de los aerosoles- $^7\text{Be}$  muestra un patrón cíclico y estacional debido al origen cosmogénico del radionucleido responsable de la misma. Por otro lado, las variables meteorológicas locales, así como

el origen y camino seguido por las masas de aire también influyen en dicho comportamiento. Los resultados obtenidos también demuestran que el polvo mineral transportado por las masas de aire procedentes de las zonas desérticas del continente africano y intrusiones saharianas influyen en la cantidad de aerosol radiactivo colectado. Así, nos encontramos, por un lado, que la concentración de actividad de emisores  $\beta$  totales presentes en los aerosoles superficiales aumenta con la llegada del polvo mineral transportado por las masas de aire Mediterráneas y procedentes del Sahara. Por otro lado, el efecto de las masas de aire sobre la concentración de actividad de los aerosoles con  $^7\text{Be}$  también depende de la altitud a la que las masas de aire alcanzan la atmósfera superficial de la ciudad. Así, se ha encontrado mediante el uso de retro-trayectorias que, las intrusiones saharianas a gran altura ( $> 3000$  m) aumentan la concentración de actividad de  $^7\text{Be}$  detectada en las muestras recolectadas, debido al aumento del transporte vertical de masas de aire ricas en aerosoles- $^7\text{Be}$  desde niveles superiores de la troposfera a niveles superficiales de la atmósfera. Ya que, las partículas procedentes de las zonas desérticas de África, al ascender a capas altas de la atmósfera, se adhieren a los aerosoles de  $^7\text{Be}$  que allí encuentran arrastrándolos a la superficie, lo que provoca ese aumento de actividad.

Este hecho indica la utilidad del  $^7\text{Be}$ , para ser usado, como radiotrazador de intrusiones saharianas a gran altura. Además, se encontró que cuanto mayor es el tiempo de permanencia del material particulado en la troposfera superior, mayor es el aumento de radionucleidos cosmogénicos asociados a los mismos, como le ocurre al  $^7\text{Be}$ . Por el contrario, cuando estas intrusiones o masas de aire llegan cerca de la capa límite (1500 m de altitud) la concentración de actividad de  $^7\text{Be}$  asociado a los aerosoles colectados podría disminuir. La razón principal de este hecho, hace pensar, que en estas situaciones las masas de aire no alcanzan la troposfera libre, que son las más ricas en  $^7\text{Be}$ . Además, el polvo mineral transportado por estas masas de aire se adhiere a los aerosoles con  $^7\text{Be}$ , los cuales aumentan de tamaño y reducen su tiempo de residencia en la baja troposfera, debido a procesos de deposición gravitatoria.

## Capítulo V

En este estudio se abordan, por vez primera, los resultados correspondientes a las variaciones temporales y análisis estadístico del efecto de las masas de aire (origen y camino) sobre la concentración de  $^{210}\text{Pb}$ , radiotrazador natural de origen continental,

asociado a los aerosoles en la atmosfera superficial de Granada (Sureste de la Península Ibérica) durante cinco años consecutivos (2010-2014). Los resultados obtenidos se han relacionado con los de  $^7\text{Be}$ , durante el mismo período, con objeto de comprender mejor la influencia de las masas de aire sobre la presencia de aerosoles radiactivos en la misma.

El análisis de la distribución de  $^{210}\text{Pb}$ , revela un comportamiento claramente estacional, con concentraciones mínimas de actividad en los meses de invierno y valores máximos en el verano. Sin embargo, no se detectó una tendencia interanual para las concentraciones de actividad de  $^{210}\text{Pb}$  en los aerosoles muestreados. Estos resultados muestran un buen acuerdo con el carácter continental de este radiotrazador, y por tanto su comportamiento está gobernado por los procesos atmosféricos locales de la zona. Por otro lado, los aerosoles- $^7\text{Be}$  presentan también una tendencia estacional propia de los radionucleidos cosmogénicos, en zonas de latitudes medias, como la nuestra; lo que significa que, en nuestra zona ambos radiotrazadores presentan similar comportamiento, a pesar de tener diferente origen. Por otro lado, el uso de la técnica de clusterización de las trayectorias de las masas de aire, demuestra que las masas de aire marítimas que provienen del Noroeste y el Océano Atlántico están asociadas a procesos de “Scavenging” en la atmósfera responsables de una mayor disminución en el nivel de radiactividad del  $^{210}\text{Pb}$  que la producida para el  $^7\text{Be}$  detectado en los aerosoles a niveles del suelo. Mientras que, la influencia de la configuración isotérmica del mar Mediterráneo sobre las masas de aire continentales ricas en polvo mineral que vienen de África favoreció el aumento temporal en los niveles de radiactividad de  $^7\text{Be}$  y de  $^{210}\text{Pb}$  asociados a los aerosoles colectados, especialmente durante situaciones anticiclónicas, como ocurren en los meses cálidos en esta zona.

Particularmente interesante ha resultado ser el estudio de la relación de actividad entre  $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$ , la cual nos ha revelado su dependencia con el origen de las masas de aire, continental o marítimo, en esta zona de estudio; a nivel estacional, hemos encontrado que: i) Durante los meses de primavera, no se observó un efecto claro entre las variaciones de dicha relación de actividad y las masas de aire. ii) En meses de verano, las masas de aire con polvo africano que alcanzan la estratosfera baja o troposfera alta controlan el transporte de aerosoles- $^7\text{Be}$  hasta nivel del suelo, incrementando la radiactividad debida al  $^7\text{Be}$  en los aerosoles colectados, y por tanto su utilidad como radiotrazador de intrusiones saharianas a gran altura. iii) En los meses de otoño e

invierno, los procesos de “Scavenging” causado por la presencia de masas de aire marítimas producen una disminución mayor de la concentración de  $^{210}\text{Pb}$  que de  $^7\text{Be}$ , ocasionando una disminución en la relación de actividad  $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}$ .

Por tanto, esta relación de actividad podría, en un futuro, ser utilizada como indicador del origen de las masas de aire, continentales o marítimas como sugieren algunos investigadores, ya que ambos radiotrazadores dan una información muy útil sobre el origen de las masas de aire debido a que proceden de distintas fuentes, continental y local el  $^{210}\text{Pb}$  y Cosmogénico y estratosférico el  $^7\text{Be}$ .

## Capítulo VI

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en el estudio de la distribución temporal y espacial de la concentración de actividad de aerosoles- $^7\text{Be}$  colectados mensualmente a nivel del suelo, en diez estaciones de muestreo de la Red de Vigilancia Radiológica Ambiental, REVIRA, en España, durante nueve años consecutivos (2006-2014). De este estudio se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Las distribuciones de frecuencia de los aerosoles- $^7\text{Be}$  se caracterizan por la presencia de modos múltiples en la mayoría de los puntos de muestreo. Es un comportamiento que puede indicar la presencia de diferentes procesos físicos responsables de las variaciones del  $^7\text{Be}$  encontradas.
- Se observa claramente un comportamiento estacional del  $^7\text{Be}$  caracterizado por máximos en verano y mínimos en invierno durante todos los años estudiados, excepto para Santander, mientras que la evolución de las medias anuales encontradas se relaciona principalmente con las variaciones detectadas de la actividad solar.
- En la segunda parte de este estudio, se aplicó el método ANNs para predecir las concentraciones de actividad mensuales de  $^7\text{Be}$  para todas las estaciones, usando las variables meteorológicas locales, las concentraciones de  $\text{PM}_{10}$  y el número de manchas solares como parámetros de entrada.
- El rendimiento de los modelos de ANNs se evalúa mediante varios indicadores estadísticos: los resultados muestran que los modelos creados son capaces de predecir correctamente las actividades mensuales del  $^7\text{Be}$  en las 10 estaciones de muestreo estudiadas. La mejor configuración de ANN se encontró para

Zaragoza, donde el coeficiente de determinación (R<sup>2</sup>) es igual a 1 y el error medio de porcentaje absoluto (MAPE) es aproximadamente igual al 2%.

- La robusta capacidad encontrada de los modelos de predicción utilizados, nos permite predecir su utilidad potencial para conocer el comportamiento de otros radionucleidos transportados por las masas de aire y que posiblemente tengan un impacto significativo en la salud humana, como podría ser su utilización, a título de ejemplo, del Radon-222.

## Capítulo VII

El análisis de la relación Fuente-Receptor fue aplicada para <sup>7</sup>Be, <sup>210</sup>Pb, PM<sub>10</sub>, <sup>7</sup>Be/<sup>210</sup>Pb, <sup>7</sup>Be/PM<sub>10</sub>, <sup>210</sup>Pb/PM<sub>10</sub> ratios y la PV (Vorticidad Potencial) usando los métodos CWT (Concentration Weighted Trajectory) y PSCF (Potential Source Contribution Function), con el objetivo de alcanzar una mayor información de los episodios naturales de entrada de material particulado en suspensión procedente del norte de África a la Península Ibérica.

Los resultados muestran:

- La influencia de todos los parámetros estudiados del material particulado procedente del Desierto del Sáhara y de las masas de aire que pasaron sobre el Mar del Norte con fuerte hundimiento, y luego pasan a alturas más bajas sobre la cuenca del Mediterráneo occidental.
- Los resultados de estos métodos han demostrado que las masas de aire Atlánticas están fundamentalmente asociadas a un incremento en los niveles de concentración de actividad de <sup>7</sup>Be mayor que de <sup>210</sup>Pb.
- La comparación entre las fuentes potenciales de <sup>7</sup>Be/<sup>210</sup>Pb con los cruces de alta PV muestra que el Atlas está relacionado tanto a los eventos con altos valores de PV como a altas concentraciones CWT de la relación de actividad <sup>7</sup>Be/<sup>210</sup>Pb.
- Durante la campaña de verano y otoño de 2016, las masas de aire que alcanzaron Sierra Nevada no tuvieron una influencia de las masas de aire estratosféricas. La relación anteriormente mencionada entre el <sup>7</sup>Be/<sup>210</sup>Pb y las áreas con altos valores de PV están localizadas alrededor de las montañas del Atlas, Marruecos, lo que sugiere la existencia de un mecanismo adicional que conduce a la



detección simultánea de  ${}^7\text{Be}$  y partículas de polvo en algunos episodios. Esta cuestión está todavía abierta y necesita una mayor investigación.