

Caracterització radiològica i dosimètrica ambiental d'una planta de producció de fosfat bicàlcic

D. Mulas (Tutor: J.G. Orellana i Cotutora: N. Casacuberta)

Grup de Física de les Radiacions, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193, Bellaterra, Espanya. Correu electrònic: dmulas6@gmail.com

Resum

La producció de fosfat bicàlcic es troben inclosa dins la llista d'indústries classificades com a NORM a Euratom 29/96. L'objectiu del present treball és l'estudi de les concentracions específiques i fluxos i la seva variabilitat en el temps de ^{226}Ra , ^{210}Pb i ^{210}Po a les entrades i sortides del procés productiu. També s'han classificat les àrees de la planta i els treballadors en funció del risc radiològic i s'han proposat mesures de protecció radiològica. Els resultats mostren que la roca fosfòrica té una activitat específica alta de el ^{226}Ra , ^{210}Pb i ^{210}Po en equilibri secular ($1500\text{-}2000\text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) però que a les sortides del procés es l'equilibri secular és desvirtua. L'únic balanç de fluxos deficitari és el del ^{226}Ra , que s'acumula a la planta. La distribució de la dosi a la planta es concentra en en la zona dels reactors i de les canonades dels tancs de decantació pel que respecta dosi per irradiació externa i en la zona de mòlta, la zona d'empaquetatge i la zona de descàrrega pel que respecta dosi per inhalació. Es proposa una senyalització de les zones, una neteja i substitució dels materials antics de les instal·lacions així com la vigilància radiològica del personal de manteniment.

Paraules clau: fosfat bicàlcic, NORM, radioactivitat

1. Introducció

La indústria del fosfat està catalogada com a indústria NORM (IAEA, 2006a). Aquest tipus d'indústries són aquelles que en processos d'extracció o qualsevol altra operació que inclogui minerals o matèries primeres, existeixi la possibilitat de que la dosi efectiva augmenti a causa de la exposició als radionúclids naturals existents en el material a treballadors o membres del públic. Queden excloses d'aquesta catalogació els materials del cicle nuclear (IAEA, 2006a). En aquest cas s'estudia la indústria de producció del fosfat bicàlcic.

El fosfat bicàlcic es important perquè sovint es requereix un extra de calci i fòsfor per complementar una dieta saludable i un augment de la productivitat. Els dipòsits de naturals de fòsfor i calci contenen una alta quantitat de fluorur que són tòxics per animals i vegetals. Per altra ban-

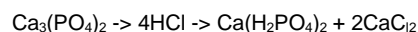
Abstract

The production of dicalcium phosphate are included in the list of industries classified as NORM in Euratom 29/96. The aim of this study is to determine the concentrations of specific flows and their variability over time of ^{226}Ra , ^{210}Pb and ^{210}Po in the inputs and outputs of the production process. Also classified areas of the plant and the workers according to the radiological risk and radiation protection measures have been proposed. The results show that the rock phosphate has a high specific activity of the ^{226}Ra , ^{210}Pb and ^{210}Po in secular equilibrium ($1500\text{-}2000\text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) but the outputs of the process will distort the secular equilibrium. The only shortfall is the flow balance of ^{226}Ra , which accumulates in the process. The distribution of the dose in the plant concentrates on the area of reactor tanks and slop pipes as regards external irradiation dose and the grinding zone, the area of packaging and loading area so respects dose inhaled. We propose a signaling areas, cleaning and replacement of old equipment in the facilities and radiological safety of the maintenance staff.

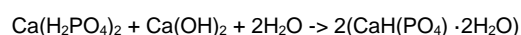
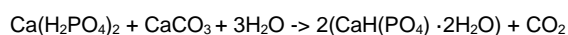
Keywords: dicalcium phosphate, NORM, radioactivity

da els fosfats naturals no es poden metabolitzar pels animals. Llavors es requereix un processament químic per a la producció de fosfat bicàlcic que en la planta sotmesa a estudi és el següent:

1- La Roca fosfòrica es digereix amb àcid clorhídric sota condicions contraldes i es produeix fosfat monocàlcic:



2- El fosfat monocàlcic es precipita amb la limestone of milk of lime, donant lloc a cristalls de fosfat dicàlcic:



3-Finalment es filtra i seca el fosfat bicàlcic

A la planta sotmesa a estudi s'utilitza com a matèria prima roca fosfòrica, normalment

d'origen sedimentari de Marroc. Un inconvenient d'utilitzar roca fosfòrica sedimentària és que conté concentracions importants de ^{238}U i de la seva cadena de desintegració ($1500\text{-}1700\text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$). Aquests radionúclids es redistribueixen dins del procés de producció, creant un flux de radionúclids important i acumulant-se en els productes de sortida del procés productiu (fosfat bicàlcic, fangs i aigües).

S'ha d'avaluar si aquesta indústria quedaria englobada dintre de la GS-11.02 i llavors hauria de complir amb el RD 783/2001.

L'objectiu general d'aquest treball és l'estudi dels fluxos de radioactivitat dins la planta de producció de fosfat bicàlcic, i la dosi que se'n deriva als seus treballadors.

2. Metodologia

Aquest apartat recull la metodologia emprada per la recollida, pretractament, anàlisi i mesura de les mostres recollides a la planta de producció de fosfat bicàlcic a Flix. Depenent del tipus de mostra ha estat necessari un pretractament i purificació de la mostra per tal de poder-ne quantificar els radionúclids d'interès.

2.1. Fluxos

El procés de producció de la planta emprat per al càlcul dels fluxos dels radionúclids ^{226}Ra , ^{210}Pb i ^{210}Po es troba en la figura 1. La roca fosfòrica (PR, 1) procedent de Marroc s'emmagatzema a les sitges de la planta. Un cop es processa la PR s'obté el fosfat bicàlcic (DCP, 4) i els efluent líquids (WT-DCP, 2) i sòlids (SL-DCP, 3) van a parar a la planta de tractament de residus (EDAR) on es barregen amb altres subproductes d'altres plantes. Un cop han rebut el tractament els efluent en forma de líquids (WT-GN, 5) s'aboquen al Riu Ebre mentre que els fangs (SG-GN, 6) es transporten a l'abocador del Racó de la Pubilla situat al terme municipal de Flix.

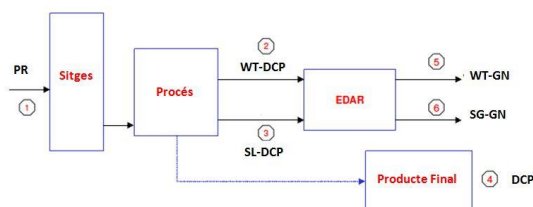


Fig. 1. Entrades i sortides del procés de producció de fosfat bicàlcic a la planta d'Ercros a Flix Font: ENUSA (2008)

El balanç mitjà s'ha calculat en funció de la mitjana d'activitats en l'entrada i les diferents sortides. Per a fer la mitjana s'han tingut en compte

les activitats dels radionúclids estudiats de les Setmanes 1, 3, 5 i 7. El flux mitjà està calculat com si la seva productivitat diària fos de 220 Tn/dia de fosfat bicàlcic (DCP).

Les relacions entre fluxos de sortida i entrada (OIR) setmanals se'ls hi ha multiplicat la incertesa típica per un factor de cobertura $k=2$, mentre que la mitjana OIR manté la incertesa típica.

2.2. Càlcul de dosi i mesures

L'estimació de la dosi efectiva als treballadors [E] rebuda pels treballadors s'ha realitzat seguint les instruccions de la European Council Directive 96/29 (EUROATOM, 1996).

En el cas concret de la indústria NORM del present estudi s'han considerat per quantificar la dosi efectiva als treballadors la dosi efectiva per exposició externa i la dosi efectiva per inhalació. S'ha considerat negligible la dosi per ingestió degut a les activitats que es duen a terme a la planta i a la metodologia de treball que duen a terme els treballadors (Ballesteros et al, 2008). Per tant pel càlcul de la dosi efectiva als treballadors s'utilitza la següent expressió:

$$E = E_{\text{Externa}} + \sum_j (h(g)_{j,\text{inh}} \cdot j_{j,\text{inh}})$$

La dosi no és uniforme a tots els espais de la planta. Per a determinar la dosi efectiva que reben els treballadors durant un any a la planta de fosfat bicàlcic de Flix es van relacionar les dosis en els diferents espais de la planta amb el temps de permanència de cada treballador en cadascun dels espais.

A nivell de dosi efectiva anual es va considerar que cada treballador tipus realitza aquest torn 5 cops a la setmana durant 50 setmanes a l'any (2000 hores/any). Es tracta d'un criteri conservador ja que la gran majoria dels treballadors no arriben a aquestes 2000 hores/any.

Dosi per irradiació externa

Les mesures s'han fet amb un Eberline E-600 connectat a la sonda SHP-270. El rang de mesura ha sigut de 30 keV fins a 1,3 MeV.

Per les quantificacions de dosi específica per irradiació externa s'ha utilitzat la següent equació:

$$E = f \cdot \dot{H}^*(10) \cdot t_A$$

[f] és el factor de conversió de la dosi equivalent a dosi efectiva al treballador. En el cas del present estudi s'ha considerat 1 (EAN_{NORM} , 2012). $[\dot{H}^*(10)]$ és la taxa de dosi equivalent (incre-

ment sobre el fons) i $[t_A]$ = temps de residència del treballador a la zona.

Un cop es van quantificar totes les dosis rebudes pels operadors en diferents punts de la planta es van sumar per obtenir la dosi específica per irradiació externa per torn de treball.

A totes les mesures obtingudes a la planta de producció de fosfat bicàlcic se'ls hi va restar la dosi efectiva per irradiació externa corresponent al fons segons el Centre Nacional de Dosimetria. En aquest cas el fons que correspon a la planta de Flix és a la de la província de Tarragona (0,069 uSv/h).

Dosi per inhalació

El mostreig ha consistit en filtrar l'aire ambient amb l'ajuda d'un aspirador industrial que feia passar tot l'aire a través d'un filtre, on quedaven adherides les partícules en suspensió. Posteriorment aquests filtres s'han analitzat com es detalla a l'apartat 2.3. Les dades quantificades d'activitat específica en pols en suspensió equivalen a $[C_j]$.

La dosi específica compromesa per inhalació s'ha calculat a través de la següent equació:

$$E = V \cdot t_A \cdot \sum DCC_{inh,i} \cdot C_i$$

$[V]$ és el volum de respiració dels treballadors. Es considera que sota condicions normals aquesta ratio és de 1.2 m³/h (EAN_{NORM}, 2012), $[t_A]$ és el temps de permanència dels treballadors en el lloc de treball, $[DCC_{inh,i}]$ és el factor de conversió de dosi per inhalació de radionúclids (Sv/Bq) i $[C_j]$ és la concentració d'activitat del radionúclid (Bq/m³).

El factor de conversió $[DCC_{inh,i}]$ per cadascun dels radionúclids estudiats s'ha obtingut de l'annex del Reglament sobre protecció sanitària sobre radiacions ionizants (RD 783/2001 de 6 de Juliol). En el moment dels càlculs es va tenir en compte la dada referent a partícules de 5 µm de diàmetre del tipus F en el cas del ²¹⁰Pb amb un factor de 1,1·10⁻⁶ Sv/Bq i del tipus M en el cas del ²¹⁰Po amb un factor de 2,2·10⁻⁶ Sv/Bq (EAN_{NORM}, 2012). La $[C_j]$ s'ha determinat experimentalment.

Pels càlculs de dosi específica compromesa per inhalació s'ha adoptat un criteri conservador i no s'ha considerat fons. Per tant els resultats obtinguts són directament un increment sobre el fons.

2.3. Pretractament i anàlisi del contingut de radionúclids de les mostres

S'han analitzat els continguts de ²²⁶Ra i ²¹⁰Pb i ²¹⁰Po en les entrades i sortides del procés productiu i ²¹⁰Pb i ²¹⁰Po en els filtres. La quantificació del ²²⁶Ra s'ha realitzat per gamma en les mostres sòlides i per emissió alfa dels seus productes de decaïment en aigües. Respecte el ²¹⁰Pb i ²¹⁰Po totes les mostres s'han analitzat per alfa. Tot el procediment està fonamentat en treballs previs realitzats pel departament de Física de les radiacions de la UAB (Masqué, 1999; Garcia-Orellana, 2004 i Casacuberta, 2011)

Les mostres sòlides de fangs es van assecat a 70 °C fins a assolir un pes constant. Posteriorment les mostres de fangs i roca fosfòrica es van triturar i homogeneïtzar usant un morter i un tamís en el cas de la roca fosfòrica i els fangs de la EDAR, mentre que les mostres de fosfat bicàlcic es van considerar prou homogeneïtzades i triturades i no van requerir un pretractament.

2.3.1. Anàlisi de ²²⁶Ra

Per la mesura en sòlids es van utilitzar geometries adequant-se a la massa disponible. Les geometries utilitzades han estat de 100 cm³, 80 cm³ i 60 cm³ utilitzant flascons com a recipient. Aquests flascons es van segellar amb parafilm per minimitzar la difusió del gas ²²²Rn. Es van emmagatzemar durant tres setmanes per esperar que el ²²⁶Ra arribi al equilibri secular amb els seus descendents. La determinació dels emissors gamma de les mostres sòlides es va realitzar mitjançant l'ús d'un detector HPGe coaxial (GMX, EG & G Ortec). Per la quantificació es va fer servir la línia principal del seu fill ²¹⁴Pb (351 keV).

2.3.2. Anàlisi de ²¹⁰Pb i ²¹⁰Po

Pel procediment analític dels sòlids Es van agafar entre 0,150 i 0,250 g de mostra i es va anotar la quantitat exacta. A cadascuna se li va afegir una quantitat coneguda de ²⁰⁹Po per tal de traçar les pèrdues químiques del ²¹⁰Po. Seguidament es va procedir a la digestió de les mostres amb un MDS-2000 Microwave Samples Preparation System comercial (CEM, Matthews, NC, USA). Una barreja de HCl i HNO₃ s'ha utilitzat per la digestió de la mostra (Sanchez-Cabeza et al., 1998). Després de la digestió les mostres van ser transformades en un medi HCl i evaporades utilitzant HCl 35%. Aquest procediment es va realitzar quatre vegades, la inicial més les tres que s'hi afegixen 2mL de HCl. Un cop seques les solucions es van dissoldre en 80

mL d'HCl 1 M i es van escalfar a 80 °C. Abans de la deposició de Po, s'afegeix àcid ascòrbic per reduir el Fe^{3+} a la solució i evitar que dipositi al disc de plata, interferint així en l'espectre del Po. La deposició de ^{209}Po i ^{210}Po es va duu a terme en una cara d'un de plata lacat per 5-7 hores d'agitació constant a 80 °C .

Les mostres dipositades de Po (és a dir, que només contenen ^{210}Pb) es van transferir a una ampolla de polietilè de 125 mL, traçada amb una quantitat coneguda de ^{209}Po i emmagatzemada durant almenys 3 mesos. Aquest temps és suficient com perquè el ^{210}Pb i ^{210}Po puguin assolir l'equilibri secular. Per tant, els isòtops de Po van ser dipositats de nou al en discos de plata. La determinació de l'activitat de ^{210}Pb es va realitzar a través de la quantificació de ^{210}Po d'aquesta segona deposició. Les activitats de ^{210}Po i ^{210}Pb en el dia de mostreig s'han obtingut aplicant correccions per desintegració i decreixement intern corresponents a aquests dos radioisòtops.

Pel procediment anàlitic dels filtres es va dipositar en un tafló i es van afegir 80 mL d'HCl 35%, es va posar la dissolució a 60°C i es va deixar 48 hores, temps suficient perquè el filtre fos digerit per la solució. A partir d'aquest punt es segueix el mateix procediment que l'explicat pels sòlids.

3. Resultats i discussió

3.1. Caracterització radiològica en el procés de producció

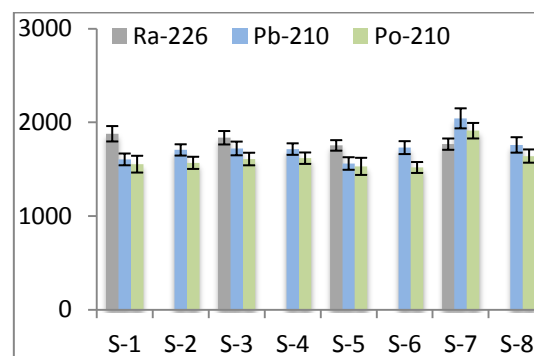
En aquest apartat es troben els resultats obtinguts de l'anàlisi de la distribució i fluxos de ^{226}Ra , ^{210}Pb i ^{210}Po mostrejats al llarg de dos mesos en mostres de roca fosfòrica, fosfat bicàlcic i fangs i aigües residuals del procés de producció.

3.1.1. Activitats específiques dels radionúclids ^{226}Ra , ^{210}Pb i ^{210}Po al llarg de dos mesos en les entrades i sortides del procés industrial

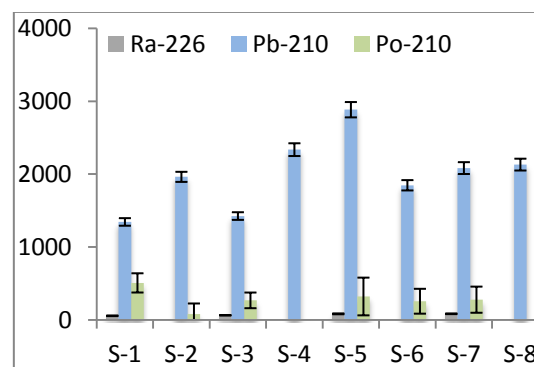
Els radionúclids de la roca fosfòrica (PR) de la cadena del ^{238}U quantificats es troben en equilibri secular entre ells. Si comparem els resultats amb els nivells mitjans d'activitat de ^{238}U i la seva cadena de desintegració en sols (10-50 $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$, UNSCEAR 1988), observem que la roca fosfòrica de Marroc conté activitats molt altes respecte la mitjana en sols. També són més altes respecte a la roca fosfòrica ígnia de Kola que mostra valors al voltant de 80 $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ en ^{238}U i els seus descendents (Bolívar et al., 2009). Es complex que la roca fosfòrica

d'origen sedimentari té una activitat proporcionalment més alta en ^{238}U i els seus descendents respecte a roques fosfòriques ígnies (UNSCEAR, 1982).

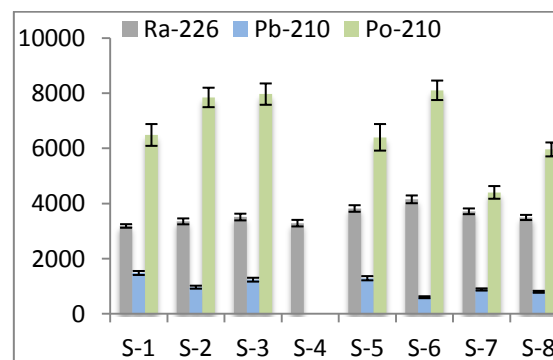
PR



DCP



SG-GN



WT-GN

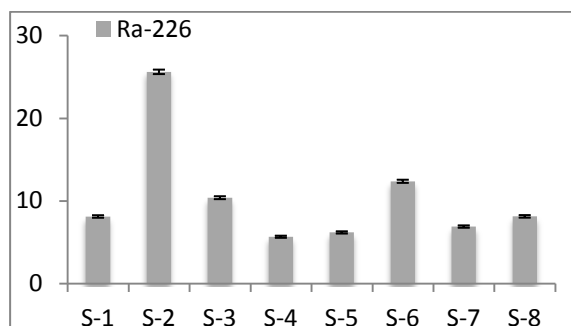


Fig.2 .Concentracions específiques ($Bq \cdot kg^{-1}$) de ^{226}Ra , ^{210}Pb i ^{210}Po determinades en diverses mostres de roca fosfòrica (PR), fosfat bicàlcic (DCP, fangs (SG-GN) i aigües (WT-GN) recollides setmanalment a l'entrada i les sortides del procés industrial.

Pel que respecta el fosfat bicàlcic (DCP) les activitats dels radionúclids estudiats en el fosfat bicàlcic no es troben en equilibri secular. El ^{226}Ra mostra valors similars al llarg dels dos mesos d'estudi en el fosfat bicàlcic, sempre dintre del rang de $56-84 Bq \cdot kg^{-1}$. Una activitat molt menor si es compara amb la de roca fosfòrica. En canvi el ^{210}Pb presenta un rang de concentracions més ampli i una activitat molt més alta. Això es degut que el fosfat bicàlcic és la via de sortida principal. El ^{210}Pb mostra unes activitats gairebé idèntiques en la roca fosfòrica i el fosfat bicàlcic degut a que entra al procés per la roca fosfòrica i surt gairebé íntegrament pel fosfat bicàlcic. El flux d'aquests dos components del procés és idèntic, per tant no es dilueix ni es concentra i és manté l'activitat constant. El ^{210}Po mostra una variabilitat molt accentuada al llarg de les vuit setmanes que s'ha realitzat l'estudi.

Als fangs (SG-GN) no es manté l'equilibri secular que es troba a la roca fosfòrica. L'activitat del ^{226}Ra en fangs que surten de la planta de tractament es manté força constant al llarg de les vuit setmanes d'estudi i dobla en molts casos l'activitat en de la roca fosfòrica. Els valors del ^{210}Pb es troben per sota dels valors inicials de roca fosfòrica mentre que en el cas del ^{210}Po les activitats són en alguna de les setmanes analitzades quatre vegades superior a les inicials. Per tant al llarg del procés podem afirmar en base als resultats experimentals obtinguts que es concentren considerablement el ^{226}Ra i en especial el ^{210}Po mentre que el ^{210}Pb es dilueix lleugerament respecte a la roca fosfòrica.

En aquest cas l'equilibri secular es trenca perquè part de ^{226}Ra es queda a la fracció líquida i també dins del procés de producció. El ^{210}Pb té

predilecció per sortir del procés de producció a través del fosfat bicàlcic. En canvi el ^{210}Po surt de forma gairebé íntegra del procés a través dels fangs.

A les aigües (WT-GN) no es manté l'equilibri secular ja que segons Casacuberta et al. (2011) les activitats de ^{210}Pb i ^{210}Po es troben al voltant dels $0,1 Bq \cdot kg^{-1}$ en aigües de sortida de la EDAR. Això és degut a la baixa solubilitat dels dos components en el medi d'estudi (Casacuberta et al., 2011). En canvi el ^{226}Ra és més soluble i tendeix a acumular-se a les aigües de sortida de la planta amb una concentració específica de $50 Bq \cdot kg^{-1}$ que després és minimitzada per la EDAR fins als valors que s'han quantificat. En observar un màxim de $26 Bq \cdot kg^{-1}$ es van realitzar dos estudis més, un estudiant la variabilitat al llarg d'un dia (Taula 1) i un altre al llarg de dues hores (Taula 2).

Taula.1. Evolució de les activitats específiques de ^{226}Ra en aigües de sortida de la EDAR durant 24 hores

Dia-Hora	^{226}Ra
1-10	21,5 ± 0,2
1-12	19,0 ± 0,2
1-14	18,9 ± 0,2
1-16	19,9 ± 0,2
1-18	19,4 ± 0,2
1-20	23,0 ± 0,3
1-22	26,2 ± 0,3
2-0	26,2 ± 0,3
2-2	25,5 ± 0,3
2-4	26,9 ± 0,1
2-6	18,9 ± 0,1
2-8	23,1 ± 0,1
2-10	20,7 ± 0,1

Taula 2. Evolució de les activitats específiques de ^{226}Ra en aigües de sortida de la EDAR durant 2 hores

Hora	^{226}Ra
10.00	18,9 ± 0,1
10.15	18,7 ± 0,1
10.30	17,8 ± 0,1
10.45	17,2 ± 0,1
11.00	18,6 ± 0,1
11.15	17,9 ± 0,1
11.30	16,0 ± 0,1
11.45	17,9 ± 0,1
12.00	17,4 ± 0,1

La variabilitat de concentracions de ^{226}Ra es significant en l'estudi de la variabilitat durant 24 hores mentre que en l'estudi de 2 hores es mostra constant. Es pot concloure que les aigües de sortida de la EDAR no mostren en el període d'estudi una variabilitat gran en períodes curts de minuts però si que al llarg de 24 hores mostra una tendència a l'alça des de la tarda fins la matinada i una tendència a la baixa des de la matinada fins la tarda. L'excepció d'aquesta tendència es la mostra del segon dia a les 6:00

(2-6), per sota de la tendència. Una hipòtesis que podria explicar això és que l'activitat de les altres plantes del complex disminueixi durant la nit i per tant arribin menys residus líquids a la EDAR, el que afavoriria la concentració del ^{226}Ra .

En cap situació s'ha detectat que el ^{226}Ra al riu Ebre per sobre de l'estipulat a la Guia de Seguretat núm. 7.7. del CSN per les "I" aigua de boca".

3.1.2. Fluxos dels radionúclids ^{226}Ra , ^{210}Pb i ^{210}Po en el procés industrial

El balanç del ^{226}Ra mostra que la planta té tendència a acumular ^{226}Ra com mostra la seva ratio mitjana de fluxos de sortida respecte als d'entrada de $0,55 \pm 0,09$. Una primera hipòtesis per explicar l'acumulació es basaria en la recirculació (RE) dins del procés productiu en un 10% del ^{226}Ra total que entra a través de la roca fosfòrica (Casacuberta, 2011). Una altra via per la qual el ^{226}Ra pot quedar-se dins el procés de producció és la acumulació de sulfats de bari en canonades formant crostes, sobretot en les parets dels digestors (Casacuberta, 2011). Aquestes crostes dins la planta es formen a través de sulfat de calci, fluorurs i un mixt de fosfats i fluorurs (Beddow et al., 2006). En altres indústries NORM com les del petroli i el gas també es donen formació de crostes amb altes concentracions de ^{226}Ra (Gazineu et al., 2005). L'últim mecanisme pel qual el ^{226}Ra es queda dins el procés de producció és també l'absorció del ^{226}Ra per part de la goma que recobreix les canonades per on passen fluids àcids dins el procés de producció. Es tracta d'un compost plàstic mixt de cautxú i niló. Aquesta acumulació a la planta es susceptible d'incrementar les dosis al treballador per sobre del límit que marca E Euratom 29/96 ($1 \text{ mSv}\cdot\text{a}^{-1}$) Aquesta possibilitat s'estudia al apartat 3. del present document. El ^{226}Ra té un comportament químic dins el procés industrial molt semblant al del Ca^{+2} que es troba en forma de CaCl_2 , (N. Casacuberta et al., 2011 i Gåfvert et al., 2001). El CaCl_2 es troba en l'efluent líquid que surt del procés industrial i va a parar a la planta de tractament de residus (EDAR) on part d'aquest precipita i acaba als fangs que surten de la planta de tractament (SG-GN). Això explica que hi trobem una proporció molt alta del ^{226}Ra mentre que les proporcions als altres fluxos de sortida siguin comparativament molt menors.

Pel que respecta el ^{210}Pb nou centèsimes que falten per arribar a la unitat a la ratio mitjana ($0,91 \pm 0,21$) i no es troben als fluxos de sortida es poden atribuir a la incertesa i en part a la recirculació (RE). Si ens fixem en la incertesa de

la relació mitjana entre fluxos de sortida i d'entrada veiem que avarca la unitat. Per tant es pot considerar que una porció molt petita es quedi suspesa re circulant dins el procés, ja que el flux de recirculació correspon a un 36% del d'entrada (Casacuberta, 2011), però que gairebé tot el ^{210}Pb que entra al procés en surt de nou i per tant la planta no l'acumula. El ^{210}Pb segueix la línia del P_2O_5 (Casacuberta, 2011). Això fa que es precipiti junt amb el fosfat en la forma PbHPO_4 o com a CaF_2 , que llavors re circula (RE) fins al digestor inicial i torna a passar per tot el procés de producció. Per tant la majoria del ^{210}Pb surt del procés productiu a través del fosfat bicàlcic. La seva condició de sobresaturat durant tot el procés dona lloc a que la resta del ^{210}Pb surti de la planta de producció i també del procés de producció a través dels fangs i per això es detecta el restant als fangs i una porció molt mínima a les aigües.

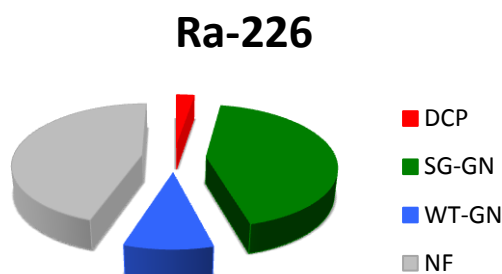


Fig 3. Proporción dels fluxos de sortida de ^{226}Ra (DCP, SG-GN i WT-GN) i del no detectat (NF) en funció del flux d'entrada (PR) en mitjana de les Setmanes 1, 3, 5 i 7.

En funció de ratio de sortides i entrades mitjanes del ^{210}Po ($0,98 \pm 0,25$) es pot afirmar que el procés no l'acumula a la planta de producció de fosfat bicàlcic i que gairebé tot el que entra acaba sortint. La majoria del ^{210}Po surt a través dels fangs, seguint la línia dels fangs. A Poole et al. (1995) s'afirma que el 98% precipita amb el fosfoguix, que a la planta estudiada equivaldria als fangs de planta (SG-DCP) que després de passar per la EDAR donen lloc als fangs de sortida de la EDAR (SG-GN). En el cas del present estudi, és on aniria a parar el ^{210}Po encara que en un percentatge menor que el de Poole et al. (1995) perquè una part del ^{210}Po inicial a Flix va a parar al fosfat bicàlcic, però mostrant unes activitats específiques molt irregulars al llarg del període d'estudi.

3.2. ^{210}Pb i ^{210}Po atmosfèric

S'ha realitzat un estudi de la distribució atmosfèrica de ^{210}Pb i ^{210}Po a la planta de fosfat bicàlcic.

Taula 3. ^{210}Pb i ^{210}Po ($\text{mBq}\cdot\text{m}^{-3}$) en diferents punts de la planta de producció de fosfat bicàlcic

Mostra	^{210}Pb	^{210}Po
F-1	0,67 ± 0,04	0,79 ± 0,05
F-2	0,71 ± 0,04	0,58 ± 0,04
F-3	34,9 ± 1,4	100 ± 6
F-4	39,1 ± 1,8	23,2 ± 4,0
F-5	4,67 ± 0,20	2,35 ± 0,56
F-6	5,48 ± 0,32	0,76 ± 0,52
F-7	1,69 ± 0,08	<0,007
F-8	147 ± 6	<0,016

Les concentracions específiques ($\text{mBq}\cdot\text{m}^{-3}$) de ^{210}Pb i ^{210}Po trobades en diferents punts de la planta de Flix mostren una ampla variabilitat al llarg de la planta. Les concentracions de ^{210}Pb i ^{210}Po en filtres d'aire oscil·len entre 0,67 i 147 $\text{mBq}\cdot\text{m}^{-3}$ de ^{210}Pb i entre 0,76 i 100 $\text{mBq}\cdot\text{m}^{-3}$ de ^{210}Po . En la zona dels digestors (F-1 i F-2) no s'han detectat concentracions rellevants. En canvi en la zona de descàrrega de roca fosfòrica (F-3) s'ha detectat un increment substancial sobre el fons. Aquesta variació es deu al fet que prop de la zona de descàrrega hi ha la zona de mòlta, que dispersa molta pols provinent de la trituració de la roca fosfòrica. Com es veu a la Taula 3 aquesta pols conté altes concentracions específiques de ^{210}Pb i ^{210}Po . A la zona d'empaquetatge (F-4) del fosfat bicàlcic també es detecten concentracions significants de ^{210}Pb i ^{210}Po (a l'aire provinents del fosfat bicàlcic que en conté quantitats rellevants) (Taula 3). La zona d'oficines (F-5) mostra unes concentracions per sobre el fons. Aquest increment es pot explicar perquè comuniquen amb les unitats d'assecat de fosfat bicàlcic i també perquè els treballadors acumulen la pols que porten adherida de la resta de la planta a les oficines. Respecte a la zona dels decantadors (Dorr-1 i Dorr-2)(F-6) s'observa un lleuger increment sobre el fons degut a que es tracta d'una zona envoltada pels decantadors i altres edificis de la planta que no faciliten les corrents d'aire i s'acumula pols procedent d'altres fases del procés productiu. A la zona de precipitació (entre B-18 i B-20)(F-7) s'ha detectat ^{210}Pb lleugerament sobre el fons. La zona de precipitació es troba al costat de les unitats d'assecat del fosfat bicàlcic i es desprèn pols cap a la zona de precipitació. Degut al fet que el fosfat bicàlcic conté activitats rellevants de ^{210}Pb i en menys proporció de ^{210}Po es per això que la senyal de ^{210}Pb que es detecta és més important. El mateix de forma més evident a la zona de càrrega de camions (F-8) on la pols de fosfat bicàlcic és molt abundant i s'observa l'activitat de ^{210}Pb més alta en aire de la planta.

3.3. Figuras y gráficos

En aquest apartat s'ha estudiat la distribució de les taxes de dosi absorbida per irradiació externa a la planta de producció de fosfat bicàlcic i la seva relació amb el ^{226}Ra .

Taula 4. Incrementos mitjans, respecte al fons, de les taxes de dosi absorbida per irradiació externa ($\mu\text{Sv}\cdot\text{h}^{-1}$) en diferents zones de la planta de producció de fosfat bicàlcic d'Ercros S.A. a Flix

Zona	Taxa de dosi absorbida mitjana ($\mu\text{Sv}\cdot\text{h}^{-1}$)
Zona de mòlta	0,15 ± 0,1
Zona de digestors	1,84 ± 0,91
Zona del Dorr-1	5,1 ± 8,5
Zona de Dorr-2 i línia de precipitació nova	1,6 ± 1,3
Zona de Dorr-4 i línia de precipitació antiga	0,5 ± 0,8
Zona d'oficines i secament	0,06 ± 0,01
Zona de recollida i empaquetatge del fosfat bicàlcic	0,03 ± 0,02

A la taula 4 s'observa que les zones on la dosi efectiva es major, correspondrien als punts d'acumulació de ^{226}Ra (zona de digestors, zona de Dorr-1 i Zona de Dorr-2). A la zona dels digestors la mitjana més alta es deu als valors alts i constants que es van registrar a tota la zona dels digestors a la formació de crostes (scales) a les parets interiors del digestor (Casacuberta, 2011). Això explica que les dades obtingudes en posar el detector en contacte amb la paret siguin majors que les obtingudes quan aquest es col·loca a 1 metre de distancia. Per altra banda en les zones dels Dorr-1, Dorr-1A, Dorr-2 i Dorr-3 es registra una dosi alta en zones properes a algunes canonades. Hi va a parar tot el producte resultant de la digestió i es decanta la fracció no digerida de la digerida (sobrenedant). Per tant són zones per les que transiten materials molt àcids. Les canonades estan recobertes per una goma de cautxú i niló per evitar l'erosió àcida. Una de les hipòtesis per explicar que aquesta zona hagi donat uns resultats elevats és que el ^{226}Ra queda absorbit per la goma. Els pics de dosi també poden ser conseqüència de que s'hagin format abundants crostes a l'interior de la canonada (Beddow et al., 2006), que justificarien la dosi màxima registrada en contacte amb una de les canonades de 27 $\mu\text{Sv}\cdot\text{h}^{-1}$. A més a més moltes d'aquestes canonades daten dels anys vuitanta i per tant l'acumulació de crostes amb ^{226}Ra pot ser considerable. També es detecta un pic de dosi en la zona de fangs al Dorr-3. Aquest fangs són els que aniran cap a la EDAR i que contenen altes concentracions de ^{226}Ra , ^{210}Pb i ^{210}Po .

Una altre zona que presenta una mitjana significativa és on es produeix la majoria de la precipitació del fosfat bicàlcic (Zona de Dorr-4 i línia de precipitació antiga). Coneixent la concentració de sortida de radionúclids en el fosfat bicàlcic es pot relacionar aquesta dosi amb el flux de fosfat bicàlcic en aquesta zona.

Els increments lleugers sobre el fons registrats a la Zona de mòlta, a la Zona d'oficines i secament i a la Zona de recollida són conseqüència del fons d'irradiació gamma provinents de l'acumulació de ^{226}Ra a la planta.

En el mapa de la Planta 0 de la planta de producció (Fig. X, al final del document, $1000 \text{ nSv}\cdot\text{h}^{-1}$ equival a $1 \mu\text{Sv}\cdot\text{h}^{-1}$) s'ha zonificat el risc radiològic amb les següents escales: en taronja trobem les zones amb una taxa per sota dels $0,5 \mu\text{Sv}\cdot\text{h}^{-1}$, equivalent a una dosi de $1 \text{ mSv}\cdot\text{a}^{-1}$ si considerem que un treballador hi roman 2000 hores l'any. En color gris hi trobem les zones que mostren una taxa d'entre $0,5$ i $3 \mu\text{Sv}\cdot\text{h}^{-1}$ que equival anualment a 1 i $6 \text{ mSv}\cdot\text{a}^{-1}$. Hi trobem dues categories més, en color verd les zones amb una taxa compresa entre 3 i $25 \mu\text{Sv}\cdot\text{h}^{-1}$ i (entre 6 i $50 \text{ mSv}\cdot\text{a}^{-1}$) i en color groc les zones amb una taxa superior a $25 \mu\text{Sv}\cdot\text{h}^{-1}$ que equivaldria a més de $50 \text{ mSv}\cdot\text{a}^{-1}$. Cal recordar que el límit anual per als treballadors classificats com a no exposats marcat per Euratom 29/96 és de $1 \text{ mSv}\cdot\text{a}^{-1}$. Per tant una amplia zona de la planta sobrepassa aquest límit.

3.4. Avaluació de la dosi efectiva al treballador

S'ha quantificat i estudiat la dosi efectiva absorbida per treballadors a planta durant el desenvolupament de diferents operacions. S'ha estudiat la dosi absorbida pels operadors de planta i també per un equip de manteniment quan van realitzar la tasca de neteja dels digestors.

3.4.1. Avaluació dosimètrica de l'operador de la planta

Els operadors de planta són el gruix de la plantilla de treballadors de la planta de producció de fosfat bicàlcic a Flix. L'espai de desenvolupament de les seves tasques durant un torn de treball de 8 hores són la planta de producció de la zona dels reactors, les zones de precipitació i el laboratori durant $0,52$, $0,76$ i $6,72$ hores respectivament.

Taula 5. Estimació de dosi efectiva anual ($\mu\text{Sv}\cdot\text{any}^{-1}$) per l'operador de planta a les diferents zones on realitza operacions per dosi externa i per inhalació de ^{210}Pb i ^{210}Po .

Espai	E_{Externa}	Dosi per inhalació
Zona de Reactors	0,184	7E-10
Zona de precipitació	0,089	9E-07
Laboratori	0,123	2E-08

S'ha determinat una dosi efectiva anual pels operadors de planta de $0,396 \text{ mSv}\cdot\text{any}^{-1}$. Es troba per sota del $1 \text{ mSv}\cdot\text{any}^{-1}$ i dintre dels marges per a treballadors no exposats (Euratom 29/96). La dosi prové en la seva totalitat de la dosi específica per irradiació externa mentre que la dosi per inhalació de ^{210}Pb i ^{210}Po té una influència negligible en la dosi global, per sota d'un $0,0001 \%$.

Una part important de la dosi que rep el treballador té el seu origen en les tasques desenvolupades en la zona de digestors, degut a l'acumulació de crostes (scales) a les parets internes amb concentracions importants de ^{226}Ra (Casacuberta, 2011). Les rondes de precipitacions li suposen al treballador una dosi més baixa, que s'origina en el trànsit de radionúclids de la cadena del ^{238}U i el fons gamma existent a la planta. La major part del torn d'operacions els treballadors la passen al laboratori on la taxa de dosi és reduïda i s'origina en el fons gamma a la planta degut a l'acumulació de ^{226}Ra . La dosi rebuda per inhalació és negligible degut a que els operadors de planta transiten per zones amb poca matèria en suspensió procedent del procés de producció, de manera que la inhalació de pols amb continguts de ^{210}Pb i ^{210}Po es gairebé negligible.

L'avaluació conservadora del torn d'operacions mostra un resultat molt per sota del $1 \text{ mSv}\cdot\text{h}^{-1}$ que marca com a líndar Euratom (29/96) pels treballadors no exposats. Per a ser una avaluació completa faltaria estudiar la dosi per inhalació de la resta de radionúclids de la cadena del ^{238}U i en especial del ^{222}Rn . Segons la IS-33 aquest últim hauria de superar la concentració de $600 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ per a que es considerin mesures d'intervenció.

3.4.2. Avaluació dosimètrica de la neteja dels reactors

S'ha realitzat un estudi dosimètric de la neteja dels digestors que van fer els treballadors de manteniment. Des de les obertures superiors dels digestors a la Planta 3 els operaris de manteniment van rascar durant una hora i trenta minuts les crostes acumulades a les parets interiors dels digestors i de buidatge dels mateixos durant 20 minuts. Els resultats dels dosímetres

personals es troben a la Taula 6 i els resultats de ^{210}Pb i ^{210}Po associat als aerosols a la taula 7 (mostres F-1 i F-2, que corresponen a la Planta 3 i a sota del reactor 2 respectivament)

Taula 6. Dosi efectiva per irradiació externa dels treballadors de manteniment encarregats de la neteja dels reactors. <NR equival a que els resultats es troben per sota del nivell de registre de 0,1 mSv.

Treballador	Ocupació	E_{Externa}
Treballador-1	Manteniment	<NR
Treballador-2	Manteniment	<NR
Blanc	-	<NR

Taula 7. Dosi efectiva absorbida per inhalació de ^{210}Pb i ^{210}Po (mSv) per part dels treballadors durant la neteja dels reactors

Espai	Dosi per inhalació
Reactors Planta 3	4E-12 mSv
Sota el R-2	1E-12 mSv
Total	5E-12 mSv

Es va registrar una dosi menor al nivell de registre del dosímetre. Per tant en la pitjor de les hipòtesis els treballadors de manteniment no haurien superat una dosi de 0,1 mSv durant la operació de neteja. La dosi efectiva per inhalació de ^{210}Pb i ^{210}Po associat als aerosols és negligible des d'un punt de vista de protecció radiològica. Per tant no es produeix un increment significatiu de la presència atmosfèrica d'aquest radionúclid durant les tasques relacionades amb la neteja dels digestors a la Planta 3 ni a sota del reactor 2.

En l'avaluació dosimètrica de la operació de neteja dels digestors no s'ha detectat cap dosi rellevant. Aquesta operació s'hauria de tornar a estudiar amb dosímetres amb límits de detecció més baixos.

3.5. Proposta de mesures de protecció radiològica

Per tal de per sobre de tot, assolir la mínima dosi assolible pels treballadors (As Low As Reasonably Achievable), complint amb els nivells establerts per la Directiva (29/96)Euratom i que fixen una dosi màxima de $1 \text{ mSv}\cdot\text{a}^{-1}$, s'han proposat les següents mesures de protecció radiològica:

Senyalització de les zones amb risc radiològic (Figura 4), substitució de materials antics de la planta degut a que contenen altes concentracions de ^{226}Ra , substitució de la roca fosfòrica sedimentària per una roca ígnea i seguiment específic de l'equip de manteniment perquè no superi el $1 \text{ mSv}\cdot\text{a}^{-1}$



Figura 4. Senyalització corresponent a una zona vigilada (gris-blavós), a una zona controlada (verd) i a una zona de permanència limitada (groc) amb perill d'irradiació externa.

4. Conclusions

Respecte als fluxos de la planta es pot concloure que el ^{226}Ra s'acumula a la planta de producció de fosfat bicàlcic per dos mecanismes principals, la formació de crostes (Casacuberta et al., 2011) i per absorció per part de la goma que recobreix les canonades de la zona àcida. També s'ha de recalcar que l'equilibri secular es trenca durant el procés de producció. Per una altra banda el ^{210}Pb i el ^{210}Po no s'acumulen significativament a la planta i surten del procés productiu el primer pel fosfat bicàlcic i el segon pels fangs.

En la caracterització radiològica s'ha detectat que les activitats dels isòtops de la cadena de desintegració del ^{238}U estudiats (^{226}Ra , ^{210}Pb i ^{210}Po) del present estudi es troben en equilibri secular per sobre dels $500 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ (GS-11.02)($1500\text{-}2000 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) a la roca fosfòrica. Per tant queda classificada com a indústria NORM i l'empresa que gestiona la planta està obligada a realitzar un estudi segons estipula el RD 783/2001 seguint la guia GS-11.02.

La variabilitat temporal de fluxos i activitats de radionúclids a les entrades i sortides de la planta només s'ha detectat significativa en el ^{210}Po en el fosfat bicàlcic i el ^{226}Ra a les aigües. En conseqüència s'ha estudiat el ^{226}Ra a les aigües de sortida (amb un màxim de $26 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) i s'ha determinat que no suposa un augment rellevant per al públic i que la seva variabilitat es pot deure a la menor activitat de la resta de plantes del complex durant la nit.

Pel que respecta l'identificació de les diferents zones d'exposició dels treballadors amb un risc radiològic major, s'han estudiat la pols atmosfèrica i la dosi externa. Pel que respecta la pols atmosfèrica s'han classificat la zona de mòlta, la d'emmagatzematge i la de descàrrega a camions com a destacables en radionúclids en pols atmosfèric però sense rellevància des del punt de vista de la protecció radiològica. Pel que respecta a l'exposició per irradiació externa s'han detectat punts susceptibles a augmentar la dosi per sobre d'un $1 \text{ mSv}\cdot\text{a}^{-1}$ a la zona de digestors i a la zona de decantadors. El màxim

mesurat ha sigut a una canonada del tanc de decantació Dorr-1 al Dorr-2 ($26 \text{ uSv}\cdot\text{h}^{-1}$).

En relació amb la l'avaluació de la dosi al treballador s'han avaluat la dosi anual rebuda pels operadors de planta i s'ha quantificat en $0,396 \text{ mSv}\cdot\text{a}^{-1}$, per sota del $1 \text{ mSv}\cdot\text{a}^{-1}$ establert a la Directiva 96/29 Euratom per a treballadors no exposats. També s'ha avaluat la dosi efectiva rebuda pels treballadors de manteniment de la planta durant la neteja dels digestors amb resultats no significatius des del punt de vista del risc radiològic.

S'han realitzat diverses propostes de mesures de protecció radiològica. Una senyalització de les zones de la planta amb risc radiològic, ja que entre d'altres, s'ha detectat un punt de la planta que equival a una zona de permanència limitada, on es podria rebre un màxim de dosi de $50 \text{ mSv}\cdot\text{a}^{-1}$. També s'ha proposat una substitució dels materials de la zona de digestors i de decantació que contenen una gran quantitat de ^{226}Ra . Es proposa com a mesura un canvi de matèria primera de roca fosfòrica sedimentària a roca ígnia ja que conté menys radionúclids de la cadena de desintegració del ^{238}U . Per últim es considera als operadors de manteniment com el personal amb un risc radiològic major i amb possibilitats de superar el $1 \text{ mSv}\cdot\text{a}^{-1}$. Per prevenir aquest fet es proposa que s'estudii prèviament el risc radiològic de cada operació que hagi de realitzar l'equip de manteniment.

Per concloure cal dir que tots els objectius tant generals com específics plantejats a l'inici d'aquest document s'han complert amb èxit.

Noves línies de treball

Altres línies de treball que completarien aquest document es centren sobretot en completar la avaluació de dosi al treballador, la utilització d'aparells més sensibles en les avaluacions de l'equip de manteniment, l'avaluació radiològica de la zona de la planta de tractament de residus EDAR i una proposta de gestió pels residus de la planta.

5. Referències

Beddow, H., Black, S., and Read, D. (2006). Naturally occurring radioactive material (NORM) from a former phosphoric acid processing plant. *Journal of Environmental Radioactivity*, 86:289-312.

BOE (2001). Real Decreto 783/2001, Reglamento sobre protección sanitaria contra radiaciones ionizantes, BOE núm 178, 2001.

BOE (2010). Real Decreto 1439/2010 del 18 noviembre 2010, Reglamento por el que se modifica el Reglamento sobre protección sanitaria contra radiaciones ionizantes, aprobado por Real Decreto 783/2001, de 6 de julio.

Bolívar, J. P., Martín, J. E., García-Tenorio, R., Pérez-Moreno, J. P., and Mas, J. L. (2009a). Behaviour and fluxes of natural radionuclides in the production process of a phosphoric acid plant. *Applied Radiation and Isotopes*.

Bolívar, J. P., Pérez-Moreno, J. P., Mas, J. L., and J. E. Martín, E. G. San Miguel, R.G.-T. (2009b). External radiation assessment in a wet phosphoric acid production plant. *Applied Radiation and Isotopes*

Casacuberta, N., Masqué, P., and Garcia-Orellana J. (2011). Fluxes of decay series radionuclides in a dicalcium phosphate industrial plant. *Journal of Hazardous Materials*.190:245-252

Casacuberta, N. (2011). Naturally Occurring Radionuclides in the Dicalcium Phosphate Industry and their Transfer to Poultry. PhD thesis, Universitat Autònoma de Barcelona.

Stanislaw Chalupnik, Jolanta Lebecka, Antoni Mielnikow and Boguslaw Michalik. (1994) Determining radium in water: comparison of methods.

CSN (1994). Guia de Seguridad aprobada el Enero de 1994, del Consejo de Seguridad Nuclear sobre el Control Radiológico del Agua de Bebida. GS-7.7

CSN (2011). Estudio y evaluación del impacto radiológico producido por las actividades de diversas industrias nucleares al sur de España; Industrias del ácido fosfórico. CIT-11.29

CSN (2011). Instrucción IS-33, de 21 de diciembre de 2011, del Consejo de Seguridad Nuclear, sobre criterios radiológicos para la protección frente a la exposición a la radiación natural.

CSN (2012). Guia de Seguridad del CSN aprobada el 18 de Enero de 2012. Control de la exposición a fuentes naturales de radiación GS-11.02.

EAN_{NORM} (2012). Evaluation and control of radiation exposure of workers in the oil and gas industry. Practical advice on the procedure for the evaluation and control of radiation exposure of workers in the NORM industry.

EU (1996). Council Directive 29/96 EURATOM of 13 May 1996, laying down basic safety standards for the protection of the health of workers and the general public against the dangers arising from ionizing radiation.

Gäfvart, T., Holm, E., and Roos, P. (2001). Radionuclide fluxes at a plant manufacturing dicalcium phosphate for domestic animals. *Journal of Environmental Radioactivity*, 54:61-73.

Garcia-Orellana, J. (2004). Distribució i transferència de Cs-137, Pu-239, Pu-240 i Pb-210 al mar Mediterrani: la conca Algero-Balear. PhD thesis, Universitat Autònoma de Barcelona.

García-Talavera, M., Matarranz, J.L.M., Salas R., Ramos L. (2010) A regulatory perspective on the radiological impact of NORM industries: the case of the Spanish phosphate industry. *Journal of Environmental Radioactivity*. 102:1-7.

Gazineu, M. H. P., de Araújo, A. A., Brandao, Y. B., Hazin, C. A., and de O. Godoy, J. M. (2005). Radioactivity concentration in liquid and solid phases of scale and sludge generated in the petroleum industry. *Journal of Environmental Radioactivity*, 81:47-54.

IAEA (1996). International Basic Safety Standards for Protection against Ionizing Radiation and for the safety of Radiation Sources. International Atomic Energy Agency, Vienna, international atomic energy agency edition. Safety Series No.115.

IAEA (2003). Extent of Environmental Contamination by Naturally Occurring Radioactive Material (NORM) and tech-

nological options for mitigation. International Atomic Energy Agency, Vienna. Technical Report Series No. 419.

IAEA (2006a). Assessing the Need for Radiation Protection Measures in Work Involving Minerals and Raw Materials. International Atomic Energy Agency, Vienna, international atomic energy agency edition. Safety Report Series No. 49.

ICRP (1991). Recommendations of the International Commission on Radiological Protection, Publication 60, pergamon press, oxford and new york edition. Publication 60.

ICRP (2007). Recommendations of the International Commission on Radiological Protection. ICRP Publication 103. Ann. ICRP 37 (2-4).

Masqué, P. (1999). Estudi del comportament del Pb-210 i el Po-210 en el mar catalanobalear i el seu ús com a radiotracadors. PhD thesis, Universitat Autònoma de Barcelona.

Poole, A. J., Allington, D. J., Baxter, A. J., and Young, A. K. (1995). The natural radioactivity of phosphate ore and associated waste products discharged into the eastern irish sea from a phosphoric acid production plant. The Science of the Total Environment, 173/174:137-49.

Sánchez-Cabeza, J. A., Masqué, P., and Ani-Rigolta, I. (1998). Pb-210 and po-210 analysis in sediments and soils by microwave acid digestion. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 227:19-22.

Stanislaw Chalupnik, Jolanta Lebecka, Antoni Mielnikow and Boguslaw Michalik. (1994) Determining radium in water: comparison of methods.

UNSCEAR (1982). United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR). Sources and Effects of Ionizing Radiation, United Nations, New York.

UNSCEAR (1988) United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR) Sources, Effects And Risks Of Ionizing Radiation United Nations, New York.

Annex

Taula 8. Balanç de ^{226}Ra , ^{210}Pb i ^{210}Po en $\text{kBq}\cdot\text{h}^{-1}$ dins la planta de producció de fosfat bicàlcic de Flix que inclou el flux d'entrada (Roca fosfòrica), els fluxos de sortida (Fosfat bicàlcic, Fangs i Aigües) i la OIR (fluxos de sortida / fluxos d'entrada)

^{226}Ra					
Component	Setmana 1	Setmana 3	Setmana 5	Setmana 7	Mitjana
Roca fosfòrica (PR)	25.051 ± 1.096	24.485 ± 957	23.392 ± 749	18.740 ± 639	24.125 ± 781
Fosfat bicàlcic (DCP)	503 ± 41	563 ± 34	743 ± 54	619 ± 35	640 ± 184
Fangs (SG-GN)	9.336 ± 190	10.283 ± 355	11.189 ± 349	8.147 ± 228	10.424 ± 818
Aigües (WT-GN)	2.278 ± 43	2.917 ± 49	1.735 ± 38	1.914 ± 40	2.216 ± 518
Entrada	25.051 ± 1.096	24.485 ± 957	23.392 ± 749	18.740 ± 639	24.125 ± 781
Sortida	12.116 ± 199	13.762 ± 360	13.667 ± 971	10.681 ± 234	13.280 ± 986
OIR	0,48 ± 0,05	0,56 ± 0,03	0,58 ± 0,05	0,57 ± 0,05	0,55 ± 0,09
^{210}Pb					
Component	Setmana 1	Setmana 3	Setmana 5	Setmana 7	Mitjana
Roca fosfòrica (PR)	21.402 ± 838	22.962 ± 975	20.818 ± 893	21.661 ± 1.133	23.107 ± 2.904
Fosfat bicàlcic (DCP)	12.064 ± 468	12.789 ± 471	25.892 ± 945	15.420 ± 602	17.361 ± 3.887
Fangs (SG-GN)	4.345 ± 211	3.634 ± 205	3.788 ± 223	1.941 ± 87	3.590 ± 731
Aigües (WT-GN)	28 ± *	28 ± *	28 ± *	28 ± *	28 ± *
Entrada	21.402 ± 838	22.962 ± 975	20.818 ± 893	21.661 ± 1.133	23.107 ± 2.904
Sortida	16.437 ± 513	16.451 ± 513	29.709 ± 971	17.389 ± 608	20.979 ± 3.955
OIR	0,77 ± 0,08	0,72 ± 0,08	1,43 ± 0,15	0,80 ± 0,10	0,91 ± 0,21
^{210}Po					
Component	Setmana 1	Setmana 3	Setmana 5	Setmana 7	Mitjana
Roca fosfòrica (PR)	20.725 ± 1.195	21.455 ± 894	20.410 ± 1.220	20.261 ± 879	22.019 ± 2.353
Fosfat bicàlcic (DCP)	4.554 ± 1.185	2.401 ± 963	2.878 ± 2.323	2.049 ± 1.327	3.080 ± 2.475
Fangs (SG-GN)	18.994 ± 1.157	23.328 ± 1.132	18.741 ± 1.410	9.648 ± 505	18.490 ± 4.282
Aigües (WT-GN)	28 ± *	28 ± *	28 ± *	28 ± *	28 ± *
Entrada	20.725 ± 1.195	21.455 ± 894	20.410 ± 1.220	20.261 ± 879	22.019 ± 2.353
Sortida	23.576 ± 1.657	25.757 ± 1.486	21.647 ± 2.718	11.725 ± 1.420	21.597 ± 4.946
OIR	1,14 ± 0,21	1,20 ± 0,17	1,06 ± 0,29	0,58 ± 0,15	0,98 ± 0,25

Figura 5: Distribució de la taxa de dosi absorbida per irradiació externa (nSv/h) a la Planta 0 de la planta de producció de fosfat bicàlcic a Flix (a la següent pàgina)