

DEPARTAMENTO DE FÍSICA ATÓMICA, MOLECULAR Y NUCLEAR

FACULTAD DE FÍSICA

UNIVERSIDAD DE SEVILLA



POSIBLE IMPACTO RADIOACTIVO DEL ACCIDENTE DE PALOMARES EN EL MEDIO MARINO CIRCUNDANTE

Jose Antonio Guerrero Blanca

Dirigido por:

Dr. D. Ignacio Vioque Romero

Dr. D. Joaquín Gómez Camacho

Sevilla, 2019

RESUMEN

En 1966 se produjo el accidente de un bombardero estadounidense que transportaba cuatro bombas nucleares. El incidente ocurrió en la localidad de Palomares (España), liberándose grandes cantidades de material radiactivo, principalmente ^{239}Pu y ^{240}Pu . La realización de inventarios de contaminación remanente y la evaluación del impacto en el ecosistema han resultado necesarias para establecer las consecuencias del accidente.

Este trabajo analiza la contaminación producida por el accidente en el medio marino próximo a la zona de impacto de las bombas. Para analizar la presencia de plutonio en el mar se han analizado muestras de algas recogidas en la playa de Quitapellejos. La técnica utilizada es la espectrometría alfa, la cual permite identificar los radioisótopos y medir sus actividades. Los resultados obtenidos muestran un claro impacto radiactivo del accidente en el medio marino. En muestras obtenidas en zonas más alejadas se obtienen valores de actividades de los isótopos menores y se comprueba además el diferente origen de la contaminación mediante el análisis del cociente de actividades $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$. Se han encontrado también algunas diferencias entre las distintas especies de algas medidas.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Descubrimiento del plutonio	1
1.2. Presencia de plutonio en el medio ambiente	1
1.3. Accidente de Palomares.....	5
1.4. Desintegración alfa	6
2. OBJETIVOS Y METODOLOGÍA	9
3. DETERMINACIÓN DE ^{238}Pu Y $^{239+240}\text{Pu}$ POR ESPECTROMETRÍA ALFA	10
3.1. Espectrometría alfa	10
3.1.1. Introducción. Fundamentos de los detectores de semiconductor	10
3.1.2. Descripción del detector de espectrometría alfa	14
3.1.3. Eficiencia de recuento	16
3.2. Preparación de la muestra. Procedimiento de extracción del Pu	18
3.2.1. Trazadores	18
3.2.2. Descripción del procedimiento radioquímico	19
3.2.3. Rendimiento químico	22
3.3. Cálculo de las concentraciones de actividad	24
3.4. Cociente $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$	26
4. ANÁLISIS DEL Pu OBTENIDO EN LAS MUESTRAS RECOGIDAS EN EL MEDIO MARINO DE PALOMARES	28
4.1. Muestreo	28
4.2. Actividades de los isótopos $^{239+240}\text{Pu}$ y ^{238}Pu	29
4.3. Cociente $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$	33
4.4. Estudios análogos en otras zonas del mundo.....	37
5. CONCLUSIONES	40
6. BIBLIOGRAFÍA	42

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ubicación aproximada de los lugares de impacto de las bombas.	5
Figura 2. Esquema de una unión pn polarizada en inversa.	11
Figura 3. Emisiones alfa de los isótopos de plutonio ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu y el trazador ^{242}Pu . Se representa la intensidad de la emisión frente a la energía correspondiente.	13
Figura 4. Equipo de espectrometría alfa, modelo Alpha Analyst (Fuente: https://www.mirion.com).	14
Figura 5. Espectro típico de una muestra de ^{238}Pu y $^{239+240}\text{Pu}$ trazada con ^{242}Pu	15
Figura 6. Fotos del procedimiento de extracción del plutonio. De izquierda a derecha: a) Ataque ácido de la muestra y b) Columnas de intercambio aniónico.	19
Figura 7. Celdas electrolíticas conectadas en serie.	22
Figura 8. Fotos de las muestras recogidas en la playa de Quitapellejos (Palomares). De izquierda a derecha: a) <i>Fucus spiralis</i> , b) <i>Posidonia oceánica</i> y c) <i>Enteromorpha intestinalis</i>	28
Figura 9. Valores obtenidos de la razón isotópica $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ con sus barras de error y el valor esperado encontrado en la literatura (Manjón <i>et al.</i> , 1995).	36

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Principales emisiones alfa de los radionúclidos que se van a estudiar en este trabajo (Chu, Ekström y Firestone, 1999).	7
Tabla 2. Eficiencia de recuento de los detectores.	17
Tabla 3. Razón isotópica de $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ de diferentes fuentes (Thakur, Khaing y Salminen-Paatero, 2017).....	26
Tabla 4. Emisiones alfa de posibles contaminantes presentes en las muestras (Chu, Ekström y Firestone, 1999).....	27
Tabla 5. Muestras recogidas.....	29
Tabla 6. Rendimiento químico de las muestras recogidas.	29
Tabla 7. Concentración de actividad de $^{239+240}\text{Pu}$ y ^{238}Pu (mBq/kg peso seco) en las algas recogidas en la playa de Quitapellejos.	30
Tabla 8. Concentración de actividad de $^{239+240}\text{Pu}$ y ^{238}Pu (mBq/kg peso seco) en las algas recogidas en la playa de Huelva.....	31
Tabla 9. Concentraciones de actividad de $^{239+240}\text{Pu}$, ^{238}Pu (mBq/kg peso seco) y razón isotópica $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ de muestras de <i>Fucus spiralis</i> en Palomares y otras playas de Andalucía.....	33
Tabla 10. Razones isotópicas $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ de las muestras recogidas.	34
Tabla 11. Valores medios de la razón isotópica $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ para las distintas especies de alga recogidas.....	34
Tabla 12. Valores de la razón isotópica $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ (Manjón <i>et al.</i> , 1995) actualizados a la fecha actual (2019).....	35

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Descubrimiento del plutonio

El plutonio (Pu) es el elemento con número atómico 94 de la tabla periódica. Constituye el segundo elemento transuránico después del neptunio (Np), con número atómico 93. El Pu, en concreto el isótopo de número másico 238, fue producido y aislado por primera vez el 14 de diciembre de 1940 en la Universidad de Berkeley, California, por Glenn T. Seaborg, Edwin M. McMillan, Joseph W. Kennedy y Arthur C. Wahl. Ello lo consiguieron bombardeando uranio con deuterones en un ciclotrón de 60 pulgadas. En este experimento se produjo ^{238}Np , que, con una semivida de dos días, decaía por β^- en ^{238}Pu (Seaborg *et al.*, 1946).

Unos meses después, en febrero de 1941, se consiguió producir ^{239}Pu y, debido a su carácter fisible, rápidamente se propuso como una fuente de energía nuclear y se incluyó en el Proyecto Manhattan como alternativa al uranio. Por este motivo y, a pesar de que ya se había redactado un artículo científico, el descubrimiento no se hizo público hasta que hubo terminado la Segunda Guerra Mundial.

1.2. Presencia de plutonio en el medio ambiente

La presencia de plutonio en el medio ambiente ha ido en aumento desde su descubrimiento, tanto a nivel global por las pruebas nucleares de mediados del siglo XX como a nivel local por distintos accidentes.

La principal fuente de plutonio en el medio ambiente son las pruebas nucleares atmosféricas realizadas principalmente entre los años 50 y 60. Debido al contexto sociopolítico en el que se descubrió el plutonio y a su carácter fisible, las principales potencias mundiales crearon programas científicos para la investigación y el desarrollo de este elemento, con el fin de crear armas nucleares. De esta manera, el 16 de julio de 1945 Estados Unidos realizó la primera prueba nuclear que utilizaba ^{239}Pu como material fisible. La bomba detonada (Trinity) tenía una potencia de 20 kilotones.

Las pruebas nucleares se clasifican en atmosféricas, estratosféricas, subterráneas y submarinas, siendo las primeras las que producen un mayor impacto en la contaminación global. Desde la bomba Trinity hasta la actualidad, más de 2000 ensayos nucleares han tenido lugar, 400 de los cuales son pruebas atmosféricas realizadas fundamentalmente por los

Estados Unidos de América y por la Unión de Repúblicas Socialistas Soviéticas (U.R.S.S.). En 1963, Estados Unidos, la U.R.S.S. y Reino Unido firmaron el Tratado de prohibición parcial de ensayos nucleares, que prohibía la realización de pruebas atmosféricas. Sin embargo, en 1964 China realizó su primera prueba nuclear atmosférica y a partir de 1966 Francia retomó sus ensayos atmosféricos en el hemisferio sur.

Las detonaciones nucleares liberan los productos de fisión y/o fusión, material nuclear no fisionado y elementos radiactivos producidos por activación neutrónica de los materiales de la bomba. Todos estos productos son dispersados a nivel local y global. Esto se conoce como precipitación radiactiva (*fallout* en inglés). Entre los elementos diseminados en estas detonaciones cabe destacar los isótopos de plutonio ^{239}Pu , ^{240}Pu y, aunque en menor medida, ^{238}Pu . Las actividades de los dos primeros isótopos suelen darse sumadas en casi todas las investigaciones realizadas, debido a que las partículas alfa que emiten tienen energías muy similares que los sistemas de detección convencionales no pueden distinguir.

Dentro de la precipitación radiactiva podemos distinguir tres componentes principales, en función del alcance de la precipitación. En primer lugar, hay una componente local compuesta por los elementos radiactivos que se adhieren a los materiales más pesados, precipitando en cuestión de minutos en el entorno de la explosión. Otra componente, con carácter más regional, está formada por partículas de menor masa que son incorporadas a la troposfera, donde son arrastradas por el viento y depositadas en la superficie al cabo de varias horas o días. Finalmente, hay una componente del fallout con carácter global. Una parte de los elementos radiactivos presentes en la nube de la explosión quedan adheridos a partículas de muy pequeño tamaño (10 nm – 20 μm) y son incorporados a la estratosfera. Los vientos estratosféricos tienden a diseminar estas partículas, contaminando zonas muy alejadas del lugar de la explosión. Tras un tiempo de residencia en la estratosfera de aproximadamente un año, estas partículas se incorporan en la troposfera, donde permanecen mucho menos tiempo (entre 20 y 40 días). Esta homogeneización se realiza en los hemisferios por separado ya que apenas hay intercambio de masas de aire a nivel estratosférico entre ellos.

La cantidad exacta de $^{239+240}\text{Pu}$ depositado como consecuencia de las pruebas nucleares varía según el autor debido a la dificultad de la tarea de medida, lo que se manifiesta en bases de datos con no muy elevada resolución. De este modo, Hardy, E.P. *et al.* (1973) dan un valor de $1.2 \cdot 10^{16}$ Bq; Harley, J. (1980) da un valor de $1.5 \cdot 10^{16}$ Bq y Perkins, R.W. y Thomas, C.W. (1980) dan un valor de $1.3 \cdot 10^{16}$ Bq. En cualquier caso, estos valores nos dan cuenta del

importante impacto que ha supuesto la incorporación a la atmósfera de los isótopos de plutonio.

Otra fuente importante de plutonio en el medio ambiente han sido los accidentes de satélites espaciales que utilizaban como generador de energía el decaimiento radiactivo de elementos como el plutonio. Estos generadores se encontraban dentro del programa *Systems for Nuclear Auxiliary Power* (SNAP) de la NASA. Entre 1961 y 1972, los EE. UU. lanzaron 19 satélites que contaban con este tipo de generadores de energía, compuestos principalmente por ^{238}Pu .

El 21 de abril de 1964, el satélite 5 BN-3 que contenía el generador SNAP-9A no alcanzó su órbita, volviendo a entrar en la atmósfera a una altura de 50 km sobre el canal de Mozambique, en el Océano Índico. En total fueron liberados unos $6.3 \cdot 10^{14}$ Bq de ^{238}Pu (Harley, 1980) en la estratosfera, una cantidad considerablemente mayor que la introducida por las pruebas nucleares. Prácticamente todo el material liberado se depositó sobre el hemisferio sur debido al escaso intercambio de aire entre los hemisferios. Esto se observa en la medida del cociente $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ que toma valores muy superiores en el hemisferio sur respecto al hemisferio norte. El cociente toma un valor de 0.03 en el hemisferio norte mientras que en el hemisferio sur tiene un valor de 0.20 (Hardy, Krey y Volchok, 1973). En años anteriores al accidente del satélite, el cociente en ambos hemisferios tenía valores similares.

Por último, vamos a destacar la contaminación de Pu producida en centrales nucleares y fábricas de producción de plutonio y reprocesamiento de combustible nuclear. En el funcionamiento normal de estas instalaciones las cantidades de radiactividad vertidas son muy pequeñas. Sin embargo, a lo largo de la historia se han producido diferentes accidentes, algunos de los cuales han tenido una mayor importancia debido a que han producido mayores incorporaciones de Pu al medio ambiente.

El 26 de abril de 1986 ocurrió el accidente nuclear más grave hasta la fecha en el reactor nuclear número 4 de la central nuclear de Chernobyl, situada a 3 km de la ciudad de Pripyat, U.R.S.S., actualmente Ucrania. La sucesión de errores y el escaso entrenamiento del personal en lo que pretendía ser una prueba para aumentar la seguridad del reactor desestabilizó el reactor y produjo una violenta explosión que destruyó la cubierta del reactor. Una segunda explosión lanzó gran parte del reactor fuera de la central. Como consecuencia, grandes cantidades de elementos radiactivos fueron incorporados y dispersados en la atmósfera, siendo detectados rápidamente por los países anejos.

La emisión radiactiva estaba compuesta principalmente por ^{131}I , ^{137}Cs y ^{134}Cs . Se liberaron entre un 50% y un 60% del ^{131}I del reactor y entre un 20% y un 40% de los dos isótopos del Cs. Se estima que fueron liberados $5.4 \cdot 10^{16}$ Bq de ^{134}Cs y $8.5 \cdot 10^{16}$ Bq de ^{137}Cs . La cantidad de isótopos de Pu emitidos fue mucho menor, en torno al 3.5% de la que contenía el reactor. En total una actividad de $3.5 \cdot 10^{13}$ Bq de ^{238}Pu y $7.2 \cdot 10^{13}$ Bq de $^{239+240}\text{Pu}$ se liberaron, dando un cociente $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ de 0.49 (OECD-NEA, 2002). Los isótopos del Pu y elementos refractarios como el ^{90}Sr se emitieron como parte del combustible del reactor (partículas de gran tamaño), por lo que la deposición de estos elementos se realizó en las zonas cercanas a la central. Por otra parte, los elementos más volátiles como el I o el Cs fueron arrastrados por el viento y se dispersaron en una zona de mayor radio.

Un segundo accidente de importante relevancia en cuanto a contaminación radiactiva producida se produjo el 11 de marzo del 2011 en la central nuclear de Fukushima Dai-ichi o Fukushima I, Japón. La central tenía un total de seis reactores nucleares, tres de los cuales estaban en activo mientras que los otros tres no estaban en funcionamiento. El incidente se produjo como consecuencia de un tsunami producido a su vez por terremoto de magnitud 9.0 en la escala de Richter. La baja altura del muro de contención y la ubicación de ciertos sistemas críticos en zonas inundables produjo la desestabilización de los núcleos, llegándose a producir la fusión de los tres que estaban activos. La consecuencia directa fue la liberación de radioisótopos con importantes implicaciones medioambientales. La mayor parte de la emisión radiactiva estaba compuesta por núcleos de ^{131}I , ^{134}Cs y ^{137}Cs , los mismos elementos que en el incidente ocurrido en Chernobyl. En menores cantidades, se ha encontrado también presencia de isótopos del Pu, principalmente ^{239}Pu , ^{240}Pu y ^{241}Pu . El valor del cociente $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ que, antes del accidente, tenía un valor de 0.18 aproximadamente, aumentó hasta valores de entre 0.30 y 0.33 en las zonas anejas al accidente (Zheng *et al.*, 2012). Estimaciones basadas en los inventarios de plutonio de Fukushima dan un valor del cociente de actividad $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ de 1.77 y 1.92 (Zheng, Tagami y Uchida, 2013).

La producción de plutonio requiere de procedimientos altamente complejos en los que, en primer lugar, se genere Pu bombardeando U con neutrones y, posteriormente, se separen los productos de la reacción. Los centros de producción de plutonio, así como las fábricas de reprocesamiento de combustible nuclear, han contribuido, mediante accidentes o vertidos, a la incorporación de este elemento al medio ambiente. Sin embargo, estos accidentes han sido de mucha menor relevancia en comparación con los anteriormente descritos.

1.3. Accidente de Palomares

Otra fuente de plutonio en el medio ambiente y que constituye el objeto de estudio de esta memoria es el accidente de un bombardero estadounidense ocurrido en Palomares durante la Guerra Fría.

El 17 de enero de 1966 se produjo la colisión de dos aeronaves de la Fuerza Aérea de los Estados Unidos a unos 9000 metros sobre la localidad de Palomares, perteneciente al municipio Cuevas de Almanzora (Almería). En el accidente se vieron involucrados un avión nodriza KC-135 y un bombardero B-52 durante una maniobra de abastecimiento del bombardero. Debido a un fallo de acoplamiento, los aviones colisionaron y cayeron, liberándose las cuatro bombas termonucleares, de 1.5 Megatones cada una, que transportaba el B-52.

El protocolo de seguridad de las bombas falló de tal manera que dos de las cuatro bombas colisionaron contra el suelo produciéndose su explosión química, sin llegar a producirse la reacción nuclear en cadena. Las bombas fueron numeradas siguiendo el orden en que fueron encontradas (Figura 1). La primera de ellas fue recuperada intacta en el cauce seco del río Almanzora. La segunda y la tercera fueron las que sufrieron la detonación convencional. La segunda cayó en la zona oeste de Palomares, cerca del cementerio, mientras que la tercera impactó en el sureste de la localidad, en un terreno dedicado a la agricultura cerca del río Almanzora. El 7 de abril, con la ayuda de unos pescadores, se recuperó intacta la cuarta bomba en el mar Mediterráneo.



Figura 1. Ubicación aproximada de los lugares de impacto de las bombas.

El resultado del accidente fue la fragmentación del combustible fisionable. Se liberaron aerosoles de los elementos transuránidos que formaban las bombas (uranio y plutonio principalmente) que fueron arrastrados y dispersados por el viento en un área de 230 hectáreas. Otros fragmentos de combustible, que no alcanzaron temperaturas tan elevadas, se dispersaron sobre la localidad en un área menor y más cercana a los puntos de impacto.

Dos días después del accidente comenzaron a medirse los niveles de radiactividad de la zona y se elaboró un mapa de contaminación. Se retiraron 10 cm de espesor de la superficie de las zonas más contaminadas (con una contaminación de Pu de más de 1200 kBq m⁻²) y fueron trasladados a Estados Unidos. Las labores de limpieza continuaron sobre las zonas menos contaminadas.

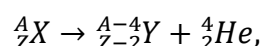
En total se estima que una actividad de entre 3.5·10¹² y 32·10¹² Bq de ²³⁹⁺²⁴⁰Pu fue diseminada en un área de 230 hectáreas (Sancho y García-Tenorio, 2019).

Un accidente similar al de Palomares se produjo dos años después, en enero de 1968, a 12 km de la base aérea de Thule, en Qaanaaq (Groenlandia). Un bombardero estadounidense B-52 que también transportaba 4 bombas con plutonio colisionó con el hielo del Ártico. En este caso estalló el componente explosivo de las cuatro bombas, liberando el plutonio contenido. Tras las labores de limpieza, se consiguió limpiar aproximadamente el 90% de la contaminación liberada. La contaminación residual es de 10¹² Bq, esparcida en un área de 1000 km² (Mitchell *et al.*, 1997).

Aunque en ambos accidentes se consiguió contener la reacción en cadena de las bombas, se produjo la explosión química con la consecuente liberación de elementos transuránidos y dando lugar a zonas altamente contaminadas que requieren de un control radiológico.

1.4. Desintegración alfa

La desintegración alfa es un tipo de decaimiento radiactivo en el cual un núcleo masivo (elevado A) emite un núcleo de helio. El proceso se puede expresar como



donde X e Y son los núcleos inicial y final respectivamente.

El decaimiento viene caracterizado por un valor Q que es la energía liberada en la reacción (diferencia entre las masas iniciales y finales). Esta energía se reparte en forma de energía

cinética entre el núcleo hijo y la partícula alfa. Los distintos radionúclidos pueden emitir partículas alfa de diversas energías, aunque siempre de valores fijos y característicos de cada isótopo.

Las partículas alfa son partículas pesadas y cargadas que interactúan con la materia principalmente por interacción coulombiana entre la partícula y los electrones de los átomos del medio que atraviesan. Las interacciones con los núcleos de estos átomos son despreciables ya que éstos ocupan un espacio mucho menor que la nube electrónica. Al interactuar con los electrones, la partícula alfa les cede parte de su energía produciendo la excitación o la ionización de los átomos. Si los electrones eyectados del átomo adquieren suficiente energía pueden producir nuevas ionizaciones. A estos electrones se les conoce como rayos delta y representan un medio indirecto de ionización (Knoll, 1999).

Por otra parte, debido a que son partículas muy másicas, su capacidad de penetración en la materia en general es muy pequeña (del orden de milímetros), aunque su alcance depende del poder de frenado del material en el que se encuentre. De esta manera, la detección de radiación alfa es relativamente sencilla pues pierden toda su energía en el volumen activo del detector, dando lugar a espectros con picos de energía muy definidos. Además, como la masa de las partículas alfa es mucho mayor que la de los electrones con los que colisiona, la trayectoria es prácticamente rectilínea.

Muchos de los isótopos radiactivos liberados en el incidente de Palomares emiten partículas alfa, de tal modo que la detección de éstas permite identificar la contaminación remanente. Los isótopos que se van a estudiar en este trabajo son ^{238}Pu , ^{239}Pu y ^{240}Pu , todos ellos emisores alfa. Los valores de sus periodos de semidesintegración y sus principales emisiones alfa con sus correspondientes intensidades se recogen en la Tabla 1.

Isótopo	$T_{1/2}$ (años)	E_{α} (MeV)	Intensidad (%)
^{238}Pu	87.7	5.499	70.91
		5.456	28.98
^{239}Pu	24110	5.157	73.3
		5.144	15.1
		5.106	11.5
^{240}Pu	6563	5.168	72.8
		5.124	27.1

Tabla 1. Principales emisiones alfa de los radionúclidos que se van a estudiar en este trabajo (Chu, Ekström y Firestone, 1999).

Los isótopos ^{239}Pu y ^{240}Pu tienen valores altos del periodo de semidesintegración por lo que los valores de la actividad no habrán variado mucho respecto a los valores en la fecha del accidente. No ocurre lo mismo con la actividad del ^{238}Pu . De esta manera el cociente de actividades $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$, magnitud que se describirá más adelante, será ligeramente distinto si lo medimos en la actualidad o en la fecha del accidente.

Por otra parte, las emisiones alfa del ^{239}Pu y ^{240}Pu son muy similares, por lo que al realizar espectrometría alfa no se puede diferenciar entre los dos isótopos ya que los picos aparecen solapados. Es por ello que se suelen dar las concentraciones de actividades de estos dos isótopos sumadas. Para determinar de manera independiente las concentraciones de ambos isótopos se utilizan técnicas como la espectrometría de masas con aceleradores (AMS).

2. OBJETIVOS Y METODOLOGÍA

El principal objetivo de este trabajo es el estudio del posible impacto que ha tenido el accidente ocurrido en Palomares en el medio marino circundante. Para analizar este posible trasvase de la contaminación liberada al mar, se va a medir la concentración de plutonio en muestras del medio marino, en concreto algas. Los isótopos a analizar son ^{238}Pu , ^{239}Pu y ^{240}Pu , todos ellos emisores alfa, por lo que la técnica de medida empleada será la espectrometría alfa con detectores de semiconductor. Previo a la adquisición del espectro alfa, las muestras de algas deben ser tratadas químicamente para purificar y extraer el plutonio y, posteriormente, adecuarlo al sistema de medida.

Otro objetivo es comprobar que la contaminación en esta zona es superior a la que correspondería si el origen de la contaminación fuesen únicamente las pruebas nucleares atmosféricas. Para ello se van a analizar muestras similares procedentes de otros puntos de la geografía española siguiendo el mismo procedimiento.

El último objetivo es medir la razón isotópica $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$, la cual toma distintos valores en función de la fuente de contaminación. De esta manera se puede comprobar el origen de los radioisótopos presentes en la muestra y asegurar la ausencia de otros posibles elementos interferentes.

3. DETERMINACIÓN DE ^{238}Pu Y $^{239+240}\text{Pu}$ POR ESPECTROMETRÍA ALFA

3.1. Espectrometría alfa

Los principales isótopos que se liberaron en Palomares y que son objeto de estudio de este trabajo son emisores alfa. La principal técnica radiométrica de espectrometría alfa son los detectores de semiconductor. Desde el desarrollo del primer detector de semiconductor a mediados del siglo XX hasta la actualidad, el uso de detectores de semiconductor, en concreto silicio, ha evolucionado consolidándose como la principal técnica radiométrica de espectrometría alfa. Los motivos son las diversas ventajas que presenta, entre las que destacan la abundancia de Si en la naturaleza, la alta producción de portadores de carga que lleva a una alta resolución de los espectros y la facilidad de adaptarlo a distintas configuraciones de tamaño y espesores. En la actualidad se utilizan otras técnicas como la espectrometría de masas por aceleradores (AMS) que permite distinguir por separado las concentraciones de algunos isótopos que no se pueden diferenciar en las técnicas de medida convencionales. Este es el caso de los isótopos de plutonio ^{239}Pu y ^{240}Pu cuyas emisiones alfa son muy similares.

Para alcanzar los objetivos que persigue este trabajo, los detectores de semiconductor nos ofrecen las condiciones adecuadas de medida.

3.1.1. Introducción. Fundamentos de los detectores de semiconductor

La estructura cristalina periódica de algunos materiales establece en ellos una estructura de bandas energéticas permitidas que pueden ocupar los electrones del sólido. La banda de energía en la que se encuentran los electrones de mayor energía se denomina banda de valencia, mientras que la banda inmediatamente superior se denomina banda de conducción. Estas dos bandas de energías permitidas se encuentran separadas por una región de energía prohibida, *gap* en inglés. La anchura de esta banda prohibida determina el carácter aislante o semiconductor del material. En un semiconductor, este *gap* es relativamente estrecho de manera que, por agitación térmica, algunos electrones pueden promocionar de la banda de conducción a la banda de valencia. En ausencia de agitación térmica, la configuración debe ser tal que la banda de conducción esté completamente llena y la banda de valencia esté completamente vacía.

En un semiconductor puro todos los electrones en la banda de valencia y huecos en la banda de conducción se producen por agitación térmica, siendo igual el número de electrones y

huecos. Sin embargo, los materiales reales contienen impurezas, es decir, un átomo distinto al del silicio ocupa su lugar, dando lugar a niveles permitidos en la banda prohibida. Las impurezas pueden ser de dos tipos, donadoras o aceptoras, en función de si tienen un exceso de electrones o un exceso de huecos. De esta manera se crean semiconductores de tipo p, si tienen un mayor número de huecos, y semiconductores de tipo n, si los portadores de carga mayoritarios son electrones.

El detector utilizado para la detección de partículas alfa es un detector de silicio que pertenece a la familia de detectores de semiconductor. Estos dispositivos están formados por la unión de un semiconductor de tipo p y otro de tipo n del mismo tipo de semiconductor (diodo de unión pn). Generalmente se utiliza silicio como semiconductor. La región tipo p y tipo n hacen referencia al tipo de portadores mayoritarios que presentan. La concentración de estos portadores se modifica mediante la adición al semiconductor de impurezas donadoras o aceptoras. En la unión pn se forma una zona exenta de portadores libres que recibe el nombre de zona de deplexión.

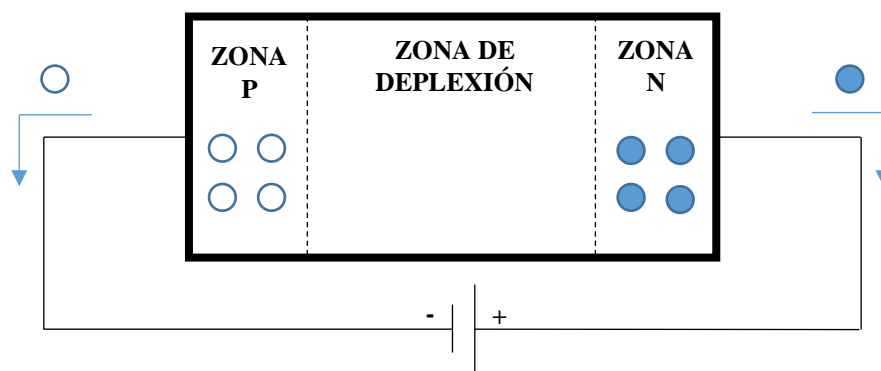


Figura 2. Esquema de una unión pn polarizada en inversa.

Cuando se utiliza este diodo de unión pn como detector se debe polarizar en inversa (aplicamos una tensión positiva en la zona n respecto a la zona p), con el objetivo de aumentar la anchura de la zona de deplexión, que es la zona efectiva para la detección de radiación. En esta situación el dispositivo se comporta como un aislante, no hay paso de corriente eléctrica. Al paso de la radiación ionizante, en nuestro caso partículas alfa, ésta deposita su energía en esta zona creando pares electrón-hueco. Estos portadores son recogidos en los electrodos correspondientes, generando un pulso o corriente eléctrica. De esta manera, la zona de deplexión es la zona útil para la detección de partículas y por ello el aumento de su anchura es necesario.

Para tener una zona de deplexión lo suficientemente ancha como para que la radiación incidente deposite toda su energía en esta región es necesario que el voltaje de polarización del detector sea lo suficientemente alto. También es necesario un adecuado voltaje de polarización para que las zonas n y p sean lo más pequeñas posible y que, de esta manera, las partículas alfa no pierdan parte de su energía en esta zona.

Los detectores de semiconductor se pueden clasificar en función del tipo de configuración que presenten, es decir, en función de cómo sea la unión pn del detector. De esta manera se distinguen detectores de unión difusa, de barrera de superficie o de implantación iónica, dentro de los cuales se encuentran los detectores PIPS (*Passivated Implanted Planar Silicon*). Estos últimos presentan varias ventajas y están reemplazando a los anteriores. Entre estas ventajas destaca la reducción de las corrientes de fuga y la mejora de la resolución en energía, además de ser dispositivos más resistentes ante posibles daños (Knoll, 1999).

Las partículas alfa son partículas pesadas y cargadas que interactúan principalmente por interacción coulombiana con los electrones de los átomos del medio en el que se encuentran, incluso si se trata del aire. Por ello, para evitar que las partículas alfa se frenen antes de llegar al detector al interactuar con el aire, es necesario realizar el montaje en condiciones de vacío entre la muestra y el detector. Además, las partículas alfa tienen un corto alcance, de tal modo que, si la zona de deplexión es suficientemente ancha, ceden toda su energía en esta zona y el pulso eléctrico producido es proporcional a la energía de la partícula alfa incidente.

Tras generar el pulso eléctrico, éste debe ser procesado por una cadena electrónica, la cual consta de los siguientes elementos:

- Fuente de tensión. Permite suministrar la tensión necesaria para polarizar la unión pn.
- Preamplificador. Transforma el pulso de corriente proporcional a la energía depositada que genera el detector en un pulso de voltaje.
- Amplificador. Su función es amplificar el pulso que proviene del preamplificador y modificar su forma, lo transforma en una señal gaussiana que posteriormente puede ser digitalizada.
- Convertidor analógico-digital (ADC). Transforma la señal analógica en un número digital proporcional a la amplitud del pulso analógico.

- Analizador multicanal (MCA). Este dispositivo posee una memoria interna dividida en canales, de tal modo que a cada señal digital se le asocia uno en función de la altura de esta. Cada uno de los canales cuenta con un contador que acumula el número de señales que le llegan con esa amplitud. Se obtiene un histograma que recibe el nombre de espectro. A cada canal le corresponde un rango de energía, habiendo una relación lineal entre canal y energía.

En la Figura 3 se muestra un histograma con las principales emisiones alfa de los isótopos que se van a analizar en este trabajo. Esta gráfica representa el espectro que se obtendría del MCA si la actividad de todos los isótopos fuese la misma. En los espectros reales los picos se ensanchan como consecuencia de las posibles pérdidas de energía de las partículas alfa, y sus alturas varían en función de su actividad.

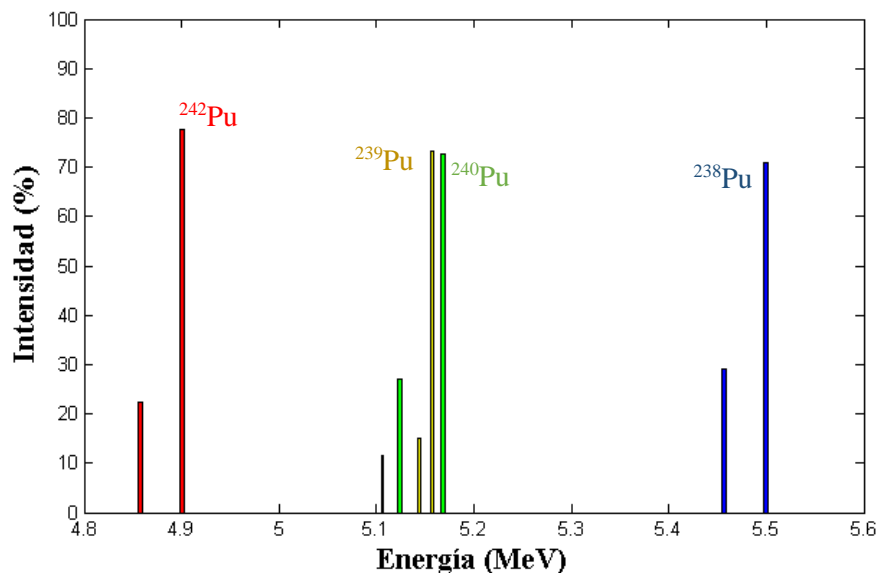


Figura 3. Emisiones alfa de los isótopos de plutonio ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu y el trazador ^{242}Pu . Se representa la intensidad de la emisión frente a la energía correspondiente.

La utilización de este tipo de detectores frente a otros como los detectores de centelleo o de ionización gaseosa se debe principalmente al bajo valor de la energía para producir un par electrón-hueco (3.6 eV para el silicio). Esto hace que partículas muy ionizantes puedan producir un mayor número de pares, disminuyendo las fluctuaciones estadísticas y obteniendo como resultado una mejor resolución en energía del detector. Otra de las ventajas es la buena eficiencia de detección. Esto es resultado de que el material activo del detector consigue frenar todas las partículas incidentes. Finalmente, la alta movilidad de electrones y huecos permite

recolectar los pares generados muy rápidamente, evitando fenómenos de recombinación y obteniendo una alta resolución en tiempo (Knoll, 1999).

3.1.2. Descripción del detector de espectrometría alfa

Los detectores alfa utilizados en este trabajo pertenecen a un sistema de espectrometría alfa desarrollado por Canberra, el modelo Alpha Analyst. Este equipo es un sistema compuesto de hasta 6 módulos independientes, cada uno de los cuales tiene dos espectrómetros alfa. Cada uno de estos espectrómetros consta de un detector de semiconductor PIPS, modelo A450-18AM, con 450 mm² de área activa. La resolución certificada por el fabricante es de 18 keV para la emisión alfa de 5.486 MeV del ²⁴¹Am a una distancia entre el detector y la muestra de 15 mm.

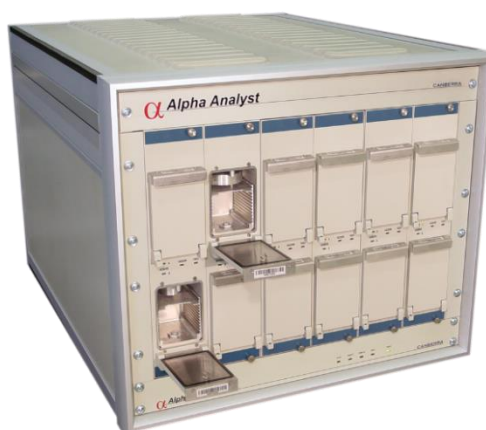


Figura 4. Equipo de espectrometría alfa, modelo Alpha Analyst (Fuente: <https://www.mirion.com>).

En nuestro caso, se dispone únicamente de 4 módulos, lo que equivale a 8 detectores PIPS (Passivated Implanted Planar Silicon detectors). Sólo se han utilizado 4 de estos detectores ya que los otros estaban estropeados o tenían una tasa de recuento de fondo muy alta (las celdas utilizadas son la 1B, 2B, 4A y 4B). Conectado a cada uno de estos módulos se encuentra una cadena electrónica independiente, necesaria para el tratamiento de la señal eléctrica y la adquisición de los espectros.

Como ya se ha explicado anteriormente, es necesario que los detectores trabajen en adecuadas condiciones de vacío, por lo que el sistema está conectado a una bomba de vacío. El vacío se realiza de manera independiente en cada uno de los cuatro módulos.

Los parámetros necesarios para la realización de las medidas son controlados a través de una unidad central (Controlador del sistema), la cual almacena y transfiere la información adquirida a un ordenador personal. A partir de este ordenador se mandan las órdenes al

detector, tales como la realización del vacío o la adquisición de los espectros en las cámaras deseadas.

La puesta a punto de las principales variables que intervienen en la configuración del detector se describen en Vioque, I. (2002). Dentro de esta puesta a punto hay que destacar la calibración del espectro en energía. Esta consiste en asignar a cada canal un valor de la energía para poder identificar elementos desconocidos. Para ello es necesario utilizar una muestra trazada con isótopos conocidos y de energías similares a las que posteriormente se quieren identificar. Tras adquirir el espectro de esta muestra, se asigna al canal de cada pico la energía de la emisión alfa correspondiente. Con estos puntos se calcula la recta de calibración por ajuste lineal. Así ya se habría obtenido la relación canal-energía necesaria para identificar muestras problema.

En la Figura 5 se muestra un espectro típico como los que se han obtenido en las muestras analizadas en este trabajo. Debido a los similares valores de las energías de emisión del ^{239}Pu y ^{240}Pu , los picos se solapan, no pudiéndose distinguir las energías de cada uno por separado. La pantalla que se muestra en la figura es la ventana de adquisición y análisis de datos. En la zona inferior de “Marker Info” se muestra la información relativa a la zona del espectro seleccionada entre los dos marcadores. Moviendo los marcadores podemos situarnos sobre las zonas de los distintos picos y obtener los valores del centroide del pico, el número de cuentas en el pico, su error relativo y la resolución en energía. Estos datos, junto con el tiempo de medida, son los necesarios para obtener los valores de actividad de los distintos isótopos.

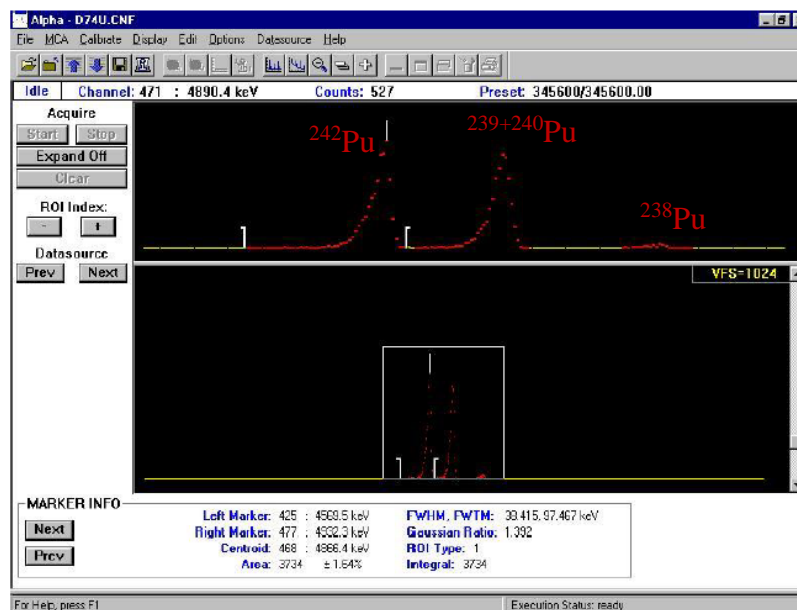


Figura 5. Espectro típico de una muestra de ^{238}Pu y $^{239+240}\text{Pu}$ trazada con ^{242}Pu .

3.1.3. Eficiencia de recuento

La eficiencia de recuento se define como el cociente entre el número de cuentas que registra el detector, es decir, el número de partículas que cuenta y el número de partículas emitidas por la muestra. Esta eficiencia absoluta se subdivide en el producto de otros factores.

- Eficiencia geométrica. Se define como la razón entre las partículas que llegan al detector y las que son emitidas por la muestra. Depende principalmente del ángulo sólido sustentado entre la muestra y el detector, el cual depende a su vez del tamaño de ambos y de la distancia entre ellos.
- Absorción. Debido a que las partículas alfa son muy interactuantes, puede que pierdan parte o toda su energía antes de llegar al detector. Se pueden dar fenómenos de autoabsorción si la muestra no es suficientemente fina. También hay absorción en el aire entre la muestra y el detector, cuyo efecto se puede minimizar haciendo vacío, y absorción en la ventana del detector. Todos estos efectos reducen el número de partículas que llegan al detector.
- Eficiencia intrínseca. Esta depende únicamente del propio detector. Relaciona las partículas que son contadas con el total de las partículas que llegan al detector. En el caso de las partículas alfa y, debido a su corto alcance, este valor se aproxima a la unidad.

En general estos factores no se pueden calcular por separado ya que unos dependen de otros. De esta manera el cálculo de la eficiencia absoluta se realiza de manera empírica según

$$\varepsilon = \frac{N}{AT}$$

siendo A (Bq) la actividad de una muestra conocida, N el número de cuentas netas registradas y T (s) el tiempo de medida (Knoll, 1999).

La incertidumbre asociada a la medida de la eficiencia σ_ε se calcula mediante la propagación cuadrática de errores a partir de los errores asociados a las variables de la expresión anterior, representados por σ . De esta manera,

$$\sigma_\varepsilon = \frac{N}{AT} \sqrt{\left(\frac{\sigma_N}{N}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_T}{T}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_A}{A}\right)^2}.$$

El factor geométrico depende del tamaño de la muestra y el detector, así como de la distancia que los separa. Realizando un estudio de la dependencia de la eficiencia de recuento con la distancia entre la muestra y el detector y, comparando con la variación teórica del factor geométrico con la distancia se obtiene que el factor que más contribuye a la eficiencia absoluta es el factor geométrico. Al aumentar la distancia, el ángulo sustentado entre la fuente y el detector disminuye. Esto hace que lleguen menos partículas al detector y, por tanto, disminuya la eficiencia geométrica. Por otra parte, al aumentar la distancia se produce un aumento de la resolución, pudiéndose distinguir emisiones alfa que no se distinguen a menor distancia (Vioque, 2002). En nuestro caso se estudian muestras ambientales de baja actividad por lo que es preferible tener una máxima eficiencia de recuento a pesar de que esto suponga un empeoramiento de la resolución en energía. La distancia elegida es la mínima posible, 1.5 mm.

Por otra parte, en las condiciones en las que opera el detector y en el rango de energías utilizado (4-6 MeV) la eficiencia de recuento es independiente de la energía.

Para determinar la eficiencia de recuento se ha utilizado una muestra radioactiva con características similares a las que vamos a analizar. La muestra utilizada contiene ^{233}U , ^{239}Pu y ^{241}Am , con una actividad total conocida de 73.0 ± 1.1 Bq. Las relaciones de actividad de los distintos isótopos son

$$\frac{^{239}\text{Pu}}{^{233}\text{U}} = 0.794 \pm 0.012 \quad \frac{^{241}\text{Am}}{^{233}\text{U}} = 0.955 \pm 0.014.$$

La eficiencia se ha calculado a partir del número de cuentas totales bajo los picos en un tiempo de 200 s y a partir de la actividad total dada. Se obtiene el valor que se muestra en la Tabla 2.

ϵ (%)	32.8 ± 1.0
----------------	----------------

Tabla 2. Eficiencia de recuento de los detectores.

El cálculo de las eficiencias de recuento se ha realizado para poder obtener el valor del rendimiento químico del procedimiento seguido. Sin embargo, como veremos más adelante, no habría sido necesario calcular la eficiencia si únicamente hubiésemos querido conocer las actividades de las muestras.

3.2. Preparación de la muestra. Procedimiento de extracción del Pu

La realización de una medida por espectrometría alfa de los isótopos de plutonio requiere de un proceso previo, cuyo objetivo es obtener una muestra final adaptada al método de medida. En este tratamiento de la matriz inicial se deben conseguir aislar los radioisótopos deseados, eliminando posibles contaminantes que puedan interferir en los resultados. Además, se debe acondicionar la muestra al uso del espectrómetro alfa, el cual requiere de muestras especialmente finas para evitar efectos de autoabsorción.

Dado que la motivación principal de este trabajo es analizar el posible impacto radiactivo del accidente en el medio marino, las muestras recogidas deben pertenecer a este medio. En nuestro caso se han recogido muestras de algas de la playa más cercana a la localidad. La descripción de las muestras recogidas se detallará más adelante en el apartado 4.1.

Previo a la descripción del procedimiento radioquímico que se ha seguido, se explica a continuación la importancia del uso de trazadores y su correcta homogeneización con las muestras, como un método de determinación del rendimiento químico y estimación de las pérdidas del plutonio de la matriz inicial.

3.2.1. Trazadores

Los procedimientos radioquímicos realizados para la extracción del plutonio implican inevitables pérdidas de la cantidad contenida en la matriz inicial. En la realización del proceso es importante cuantificar las pérdidas y para ello se hace uso de trazadores. Los trazadores suelen ser isótopos del mismo elemento que no se encuentran en la muestra original y que, por tanto, no interfieren en el proceso de medida. Al tratarse del mismo elemento químico, estos isótopos se comportarán durante todo el proceso casi de la misma manera que los isótopos que queremos detectar. De este modo, añadiendo una cantidad conocida del trazador se pueden estimar las pérdidas producidas de la muestra que se quiere medir.

Durante la realización de este trabajo se ha utilizado como trazador el ^{242}Pu . La elección de este isótopo frente a otros como el ^{236}Pu se ha realizado atendiendo a las energías de sus principales emisiones alfa y a su largo periodo de semidesintegración, además del hecho de no estar presente en las muestras a analizar. Las energías de las emisiones alfa del ^{242}Pu son 4.901 MeV (77.5%) y 4.857 MeV (22.4%). Comparándolas con las emisiones que se van a medir, 5.499 MeV correspondiente al ^{238}Pu y en torno a 5.15 MeV del $^{239+240}\text{Pu}$, se podría pensar en un posible solapamiento de la cola del pico del $^{239+240}\text{Pu}$ con los picos del trazador.

Sin embargo, las muestras que se van a medir son de baja actividad, ya que se trata de muestras ambientales poco contaminadas y así se observa en otros trabajos similares (Manjón *et al.*, 1995), por lo que el riesgo de solapamiento es menor. Por otra parte, el valor del periodo de semidesintegración, $3.73 \cdot 10^5$ años, garantiza que el trazador no esté contaminado por sus descendientes. En el caso del ^{236}Pu tenemos una semivida menor (2.86 años) lo cual se traduce en que podríamos contaminar los resultados con las emisiones alfa de los descendientes de este elemento. Además, las principales emisiones son de 5.767 MeV (69.3%) y 5.721 (30.6%), cuyas colas de baja energía podrían solapar con el pico del ^{238}Pu , produciendo una sobrestimación de la concentración de este isótopo.

Finalmente, cabe resaltar la importancia de una buena homogeneización del trazador con la muestra, para garantizar que las pérdidas de ambos sean las mismas. Para ello el trazador debe ser añadido al inicio del procedimiento, siendo homogeneizado con la ayuda de una solución ácida.

3.2.2. Descripción del procedimiento radioquímico

El procedimiento radioquímico utilizado en este trabajo para la extracción de los isótopos de plutonio se deriva del propuesto por Vioque, I. (2002).



Figura 6. Fotos del procedimiento de extracción del plutonio. De izquierda a derecha: a) Ataque ácido de la muestra y b) Columnas de intercambio aniónico.

Se pueden distinguir principalmente tres fases en el procedimiento. En primer lugar, un pretratamiento de la muestra con el objetivo de acondicionar la muestra inicial al procedimiento de extracción al que se va a someter. Posteriormente, un proceso de purificación del plutonio en el que se eliminan otros elementos radiactivos que puedan estar presentes. Y finalmente, electrodeposición, un procedimiento para adecuar la muestra al instrumento de medida. Estas tres fases se detallan a continuación.

Pretratamiento de la muestra inicial

El pretratamiento de la muestra permite preparar la muestra inicial, tal y como fue recogida, para los siguientes procedimientos.

En primer lugar, se lavan las algas recogidas de la playa para eliminar la posible arena que pueda contener y se dejan secar durante varios días para eliminar la mayor parte del agua que contienen. Una vez secada, la muestra es triturada y homogeneizada con una trituradora. En un recipiente adecuado para ser introducido en el horno, se toman 10 g de la muestra (peso seco). A continuación, se añade 1 ml del trazador ^{242}Pu y se homogeniza con la muestra añadiendo 15 ml de HCl 0.1 M. Posteriormente se deja secar la mezcla en una estufa.

Se somete ahora a la muestra a un proceso de calcinación para eliminar la materia orgánica. Se introduce la muestra en el horno a una temperatura de 600 °C durante 24 h aproximadamente.

Tras sacar la muestra del horno y dejar que se enfríe a temperatura ambiente, se pasa la muestra a un vaso de vidrio añadiendo HNO_3 8M y se pone a calentar en un agitador térmico. Durante este proceso se añaden algunos ml de H_2O_2 poco a poco durante una hora. Posteriormente se deja agitando durante 8 o 10 horas. Con este ataque ácido se consigue poner en disolución el plutonio y llevarlo a su estado de oxidación Pu^{3+} y Pu^{4+} .

Si la disolución obtenida no está transparente y se observan residuos sólidos no diluidos, se filtra la muestra utilizando un embudo Buchner con un filtro de 12 μm de tamaño de poro.

Se evapora la muestra hasta casi sequedad. Finalmente se añaden 15 ml de HNO_3 8M y una pizca (la punta de una cucharita) de NaNO_2 para estabilizar todo el plutonio en su estado de oxidación Pu^{4+} . Se calienta la matriz 10 min a 60 °C para facilitar el proceso y, posteriormente, se deja enfriar.

Purificación del plutonio

Para la purificación del plutonio de otros posibles radionúclidos emisores alfa que puedan interferir en las medidas, se utiliza un método conocido como intercambio iónico cromatográfico. Esta técnica consiste en la utilización de un polímero orgánico (resina) con propiedades extractantes para obtener los isótopos que se desean analizar a partir de la solución obtenida en la fase anterior.

Se utiliza una resina de intercambio aniónico (AG 1x4) la cual tiene la propiedad de absorber el Pu^{4+} que, tras eliminar los posibles interferentes, es extraído de la misma. Por este motivo es por el que se requiere de un proceso de oxidación previo. Esta es la técnica más utilizada para la separación del plutonio debido a que éste forma fácilmente complejos aniónicos en soluciones concentradas de HNO_3 .

Para llevar a cabo el intercambio aniónico se debe preparar una columna de 5 cm de alto y 1 cm de diámetro con 2.5 g de la resina AG 1x4 de Biorad, que previamente se ha diluido en varios ml de agua destilada (Figura 6). La columna es lavada con 25 ml de HNO_3 8M.

En estas condiciones se puede añadir la muestra a la columna, lavando el vaso dos veces con un poco de HNO_3 8M. Se hace pasar por la columna otros 30 ml de HNO_3 8M. En esta fracción líquida se encontraría todo el Am. Posteriormente se hace pasar 30 ml de HCl 9M por la columna, eliminando de esta manera la posible presencia de Th.

Finalmente se procede a la extracción del plutonio, para la cual es necesario preparar una disolución de NH_4I 0.1M y HCl 9M. Esta disolución es preparada en el instante añadiendo 0.43 g de NH_4I en 30 ml de HCl 9M, para evitar que se oxide. Se hace pasar esta disolución por la columna, consiguiendo eluir el Pu. Esta fracción debe ser recogida en un vaso a parte ya que es la que contiene el plutonio a analizar. A esta fracción recuperada se añaden entre 2 y 4 ml de HNO_3 concentrado (65%) para eliminar posibles restos de yodo. Tras añadir 1 ml de Na_2SO_4 0.3M se lleva la disolución hasta sequedad.

En estas condiciones la muestra está preparada para ser depositada por electrodeposición (Hallstadius, 1984; Vioque, 2002).

Electrodeposición

La electrodeposición constituye el último paso en nuestro procedimiento de extracción del plutonio. Esta técnica permite depositar el Pu ya aislado sobre una plancha de acero inoxidable de 25 mm de diámetro, obteniendo muestras suficientemente finas que proporcionan una mayor resolución de los picos de los espectros. Mediante la aplicación de una diferencia de potencial se hace pasar una corriente por un electrolito (disolución ácida con el Pu disuelto), consiguiendo depositar los cationes de plutonio sobre el cátodo (plancha de acero). La electrodeposición se realiza en celdas electrolíticas de plástico de 22 mm de diámetro interior (Figura 7) y como ánodo se utiliza un hilo de platino de 0.7 mm de diámetro, enrollado en espiral en el extremo.



Figura 7. Celdas electrolíticas conectadas en serie.

A la muestra seca tras la purificación, se le añaden 0.3 ml de H_2SO_4 concentrado (96%) y 4 ml de agua destilada. Añadiendo vapores de amoníaco, se lleva la muestra hasta un valor de pH de entre 2 y 2.5. El control del pH se realiza añadiendo unas gotas de azul de timol. Se debe conseguir un color rosa claro. Se podrían utilizar indicadores de pH de papel, pero esto podría implicar relevantes pérdidas de plutonio. Tras colocar la plancha en el cátodo de la celda, se pasa la muestra a la celda de electrólisis. Para pasar bien la muestra, se lava el vaso con 5 ml de H_2SO_4 1% en dos veces, añadiendo este lavado también a la celda. Se cubre la celda introduciendo el ánodo y quedando el extremo enrollado del mismo a una distancia de entre 2 y 5 mm del cátodo. Finalmente se enciende la fuente de tensión a 1.2 A y se mantiene durante 2 horas. Para evitar que, al cortar la corriente, el plutonio vuelva al electrolito se añaden 2 ml de amoníaco concentrado un minuto antes de terminar la electrodeposición. Se corta bruscamente la corriente mediante la extracción del ánodo y se vierte el electrolito. Finalmente se lava la plancheta con el plutonio depositado con agua destilada y se deja secar (Hallstadius, 1984). Una vez seca, la muestra está lista para ser introducida en el espectrómetro.

3.2.3. Rendimiento químico

La cuantificación de las pérdidas durante el procedimiento químico se realiza midiendo el rendimiento químico del proceso. Ello se realiza comparando la cantidad del isótopo trazador que permanece en la muestra con la que tenía inicialmente. Matemáticamente se puede obtener como

$$R = \frac{\dot{N}}{\varepsilon A_{242}}$$

donde \dot{N} (s^{-1}) es la tasa de recuento neta del ^{242}Pu , A_{242} (Bq) es la actividad, conocida, del ^{242}Pu que se ha añadido a la muestra y ε la eficiencia del detector.

La tasa de recuento neta \dot{N} se obtiene como la diferencia entre la tasa de recuento del pico del ^{242}Pu y la tasa de recuento del fondo.

$$\dot{N} = \dot{N}_{242} - \dot{N}_f = \frac{N_{242}}{T} - \frac{N_f}{T_f},$$

siendo N_{242} el número de cuentas bajo el pico del ^{242}Pu , N_f el número de cuentas de fondo, y T y T_f los tiempos respectivos de medida (expresados en s).

La incertidumbre asociada a la medida del rendimiento químico σ_R se ha calculado mediante la propagación cuadrática de errores, a partir de los errores asociados a las variables de la expresión anterior. De esta manera,

$$\sigma_R = \frac{\dot{N}}{\varepsilon A_{242}} \sqrt{\left(\frac{\sigma_{\dot{N}}}{\dot{N}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_\varepsilon}{\varepsilon}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{A_{242}}}{A_{242}}\right)^2},$$

$$\sigma_{\dot{N}} = \sqrt{\sigma_{\dot{N}_{242}}^2 + \sigma_{\dot{N}_f}^2} \quad \sigma_{N_i} = \frac{\sqrt{N_i}}{T_i},$$

donde aparecen, representados por σ , los errores asociados a las magnitudes de las que depende el rendimiento químico.

La actividad del trazador (A_{242}) se puede determinar a partir de los datos conocidos de la concentración de actividad (a_{242}) y la masa del trazador que se ha añadido (M_{242}).

$$A_{242} = M_{242} a_{242}$$

El cálculo de la incertidumbre asociada se ha realizado mediante la propagación cuadrática de errores.

$$\sigma_{A_{242}} = M_{242} a_{242} \sqrt{\left(\frac{\sigma_{a_{242}}}{a_{242}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{M_{242}}}{M_{242}}\right)^2}$$

siendo σ los errores asociados a las magnitudes que intervienen en la expresión. La contribución del error asociado a la masa del trazador es mínima en comparación con la contribución del otro término, por lo que puede despreciarse.

3.3. Cálculo de las concentraciones de actividad

El cálculo de las concentraciones de actividad se realiza aplicando la técnica denominada dilución isotópica. Este método parte de la hipótesis de que tanto el rendimiento químico como la eficiencia de recuento es la misma para el trazador como para los isótopos cuyas concentraciones de actividad queremos determinar. Esta suposición es válida debido a una correcta homogeneización del trazador con la muestra y a que la eficiencia depende principalmente del factor geométrico y es independiente de la energía (en el rango de energías en el que se encuentran las emisiones estudiadas).

De esta manera, las concentraciones de actividades de los isótopos ^{238}Pu y $^{239+240}\text{Pu}$ se puede obtener como

$$a_{238} = \frac{N_{238} A_{242}}{N_{242} M}$$
$$a_{239+240} = \frac{N_{239+240} A_{242}}{N_{242} M}$$

donde a_{238} y $a_{239+240}$ son las concentraciones de actividad de los isótopos ^{238}Pu y $^{239+240}\text{Pu}$ respectivamente, medidas en Bq/kg. En estas expresiones N_{238} , $N_{239+240}$ y N_{242} representan el número de cuentas neto en el pico del isótopo correspondiente, A_{242} la actividad del trazador añadido a la muestra (Bq) y M la masa de la muestra (kg).

La incertidumbre asociada al cálculo de estas medidas se realiza mediante la propagación cuadrática de los errores asociados a los parámetros que intervienen en las expresiones.

$$\sigma_{a_{238}} = \frac{N_{238} A_{242}}{N_{242} M} \sqrt{\left(\frac{\sigma_{N_{238}}}{N_{238}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{N_{242}}}{N_{242}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{A_{242}}}{A_{242}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_M}{M}\right)^2}$$
$$\sigma_{a_{239+240}} = \frac{N_{239+240} A_{242}}{N_{242} M} \sqrt{\left(\frac{\sigma_{N_{239+240}}}{N_{239+240}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{N_{242}}}{N_{242}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{A_{242}}}{A_{242}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_M}{M}\right)^2}$$

siendo los σ las incertidumbres asociadas a los errores de las magnitudes correspondientes.

Al realizar los cálculos se obtiene que la contribución que realiza el error asociado a la masa de la muestra es despreciable frente a los otros términos, por lo que podemos no tener en cuenta esta contribución.

Actividad mínima detectable.

En la medida de muestras ambientales de baja actividad es importante realizar un estudio del fondo para evitar que posibles contaminantes interfieran en la medida. Si la diferencia entre el número de cuentas totales y el número de cuentas de fondo es muy pequeña, esta diferencia puede no tener significado y estar asociada a una simple fluctuación estadística. Por ello es necesario establecer un límite en el valor mínimo de actividad que podemos detectar.

Las definiciones de estos límites son diversas en función del autor. En nuestro caso se ha escogido la definición de Currie, L. A. (1968) que define la actividad mínima detectable (AMD) como la mínima actividad de un isótopo radiactivo en una muestra que puede ser detectada por encima del fondo con una fiabilidad estadística del 95%. A partir de esta definición y ciertas aproximaciones se puede obtener una fórmula para la AMD (Bq).

$$AMD = \frac{2.71 + 4.65\sqrt{N_b}}{R \cdot \varepsilon \cdot T}$$

siendo N_b el número de cuentas de fondo en el rango del pico de interés, R el rendimiento químico del procedimiento, ε la eficiencia de recuento y T el tiempo de medida.

A partir del valor de la actividad mínima detectable se puede calcular el valor de la concentración de actividad mínima detectable (actividad mínima detectable por unidad de masa).

$$CAMD = \frac{AMD}{M}$$

siendo $CAMD$ (Bq/kg) la concentración de actividad mínima detectable y M (kg) la masa de la muestra tomada para la medida.

Los detectores utilizados en este trabajo son detectores reservados para la medida de muestras poco activas por lo que las cámaras están bastante limpias y al hacer una medida del fondo obtenemos que no hay cuentas ($N_b = 0$). Para una eficiencia de recuento del 32.8%, un rendimiento químico del 50% y un tiempo de medida típico de 604800 s (7 días) se obtiene un valor de la actividad mínima detectable de $2.7 \cdot 10^{-5}$ Bq. Si dividimos entre la masa típica de las muestras, 10 g, se obtiene el valor de la concentración mínima detectable: 2.7 mBq/kg. Este valor es suficientemente bajo para la medida de la actividad del $^{239+240}\text{Pu}$, sin embargo, puede ser un valor cercano al de la actividad del ^{238}Pu , lo que conlleva mayores incertidumbres en las medidas.

3.4. Cociente $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$

En la determinación de contaminación radiactiva de muestras ambientales resulta interesante el estudio de razones isotópicas, las cuales nos dan la proporción de un isótopo respecto a otro. Estos cocientes han sido medidos y estudiados en todo tipo de muestras y ubicaciones. Como resultado de estos estudios se obtienen valores constantes y diferentes en función de la fuente de contaminación. De este modo se puede utilizar la medida de estos cocientes como un método de validación y comprobación de la procedencia de la contaminación radiactiva ambiental.

En nuestro caso se va a medir el cociente de actividades del ^{238}Pu y $^{239+240}\text{Pu}$, el cual toma un valor de entre 0.015 y 0.03 para muestras contaminadas por el accidente ocurrido en Palomares. En la Tabla 3 se muestran los valores del cociente $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ procedentes del análisis de muestras contaminadas por distintas fuentes. Los cocientes medidos del fallout en ambos hemisferios son los obtenidos cuando el origen del plutonio son las pruebas nucleares atmosféricas y el accidente del SNAP-9A.

Fuente de Pu	$^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$
Global fallout (hemisferio norte)	0.024-0.029
Global fallout (hemisferio sur)	0.20
Palomares, España	0.015-0.03
Thule, Groenlandia	0.016
Chernobyl	0.5
Fukushima	1.77-1.92

Tabla 3. Razón isotópica de $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ de diferentes fuentes (Thakur, Khaing y Salminen-Paatero, 2017).

La determinación de este cociente se puede realizar mediante el análisis de todo tipo de muestras. Dado que en este trabajo se analizan muestras del medio marino, se han buscado trabajos similares con los que comparar. Manjón, G. *et al.* (1995) obtiene un valor medio del cociente de 0.024 ± 0.007 para medidas de algas *Fucus spiralis* en Palomares y un valor medio de 0.047 ± 0.013 en muestras de *F. spiralis* recogidas en playas de Andalucía no contaminadas por el accidente. Con el mismo procedimiento, Jiménez, M. C. (2013) obtiene un valor medio del cociente para el mismo tipo de algas en Palomares de 0.024 ± 0.005 . Otros autores obtienen

valores similares analizando mesoplancton: 0.021 ± 0.004 en el área de Palomares y 0.045 ± 0.012 en otras playas del Mediterráneo (Sanchez-Cabeza *et al.*, 2003).

A partir de dicho cociente isotópico se puede comprobar la ausencia o presencia de otros isótopos emisores alfa que pueden afectar en las medidas de los espectros. En concreto, la presencia de ^{241}Am o ^{228}Th interferirían en la medida de la actividad del ^{238}Pu y, en consecuencia, se obtendría un valor del cociente distinto del esperado. En la Tabla 4 se muestran las principales emisiones de estos dos isótopos, con valores próximos a la principal emisión del ^{238}Pu de 5.499 MeV (Tabla 1).

Isótopo	T _{1/2} (años)	E _α (MeV)	Intensidad (%)
^{228}Th	1,91	5.423	72.2
		5.340	27.2
^{241}Am	432.2	5.485	84.5
		5.442	13.0
		5.388	1.6

Tabla 4. Emisiones alfa de posibles contaminantes presentes en las muestras (Chu, Ekström y Firestone, 1999).

Finalmente, es importante tener en cuenta que el valor de la razón isotópica $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ varía con el paso de los años. Esto se debe a la gran diferencia que hay entre los periodos de semidesintegración entre los isótopos. El periodo de semidesintegración del ^{238}Pu es 87.7 años mientras que los del ^{239}Pu y ^{240}Pu son mucho mayores, 24110 y 6563 años respectivamente. De esta manera, mientras que la actividad del $^{239+240}\text{Pu}$ no habrá variado significativamente desde el accidente, la actividad del ^{238}Pu si ha disminuido. De esta manera el valor del cociente en la fecha del accidente es mayor que su valor actual. Por ello, para comparar los valores del cociente entre distintos autores deberemos situar los valores del cociente en la misma fecha. Hay que indicar que la variación de este cociente no es muy grande, se produce en las milésimas o en las centésimas.

4. ANÁLISIS DEL Pu OBTENIDO EN LAS MUESTRAS RECOGIDAS EN EL MEDIO MARINO DE PALOMARES

4.1. Muestreo

Como primer paso en el desarrollo del estudio propuesto se realizó una campaña de recogida de muestras. La planificación de la misma se realizó siguiendo el objetivo principal del trabajo, la determinación de la contaminación remanente en el entorno marino en el que ocurrió el accidente. Para ello nos trasladamos a la localidad de Palomares, lugar de estudio de este trabajo.

En primer lugar, se recogieron muestras de distintas especies de algas en la playa más cercana a la localidad, la playa de Quitapellejos (37° 14' 00.8'' N - 1° 47' 38.3'' W). Las especies recogidas son *Fucus spiralis*, *Posidonia oceánica* y *Enteromorpha intestinalis* (Figura 8). Debemos señalar aquí que, en el caso del alga *Posidonia oceánica*, las muestras analizadas contenían únicamente las hojas del alga y no las raíces.



Figura 8. Fotos de las muestras recogidas en la playa de Quitapellejos (Palomares). De izquierda a derecha: a) *Fucus spiralis*, b) *Posidonia oceánica* y c) *Enteromorpha intestinalis*.

Con el objetivo de comparar los resultados obtenidos en el entorno marino de Palomares con resultados de otras zonas que no se encuentren contaminadas por el incidente de Palomares, nos trasladamos también a otras playas de la costa andaluza. De este modo se recogieron muestras del alga *Fucus spiralis* en Huelva. En la Tabla 5 se muestran las especies de algas recogidas, así como la notación utilizada a partir de ahora para nombrar las muestras.

Ubicación	Especie	Símbolo
Palomares	<i>Fucus spiralis</i>	AFQ
	<i>Posidonia oceánica</i>	APQ
	<i>Enteromorpha intestinalis</i>	ARQ
Huelva	<i>Fucus spiralis</i>	AFH

Tabla 5. Muestras recogidas.

4.2. Actividades de los isótopos $^{239+240}\text{Pu}$ y ^{238}Pu

Una vez que las muestras han sido disueltas y el plutonio ha sido purificado, extraído y depositado en las finas láminas de acero, se realiza la medida de las concentraciones de actividad del ^{238}Pu y $^{239+240}\text{Pu}$ mediante espectrometría alfa. Estos valores se obtienen aplicando el método de dilución isotópica descrito en el apartado 3.3. Previo a ello y, dada la importancia ya mencionada de cuantificar las pérdidas, se calcula el valor del rendimiento químico del proceso a partir del trazador de ^{242}Pu .

El tiempo de recuento de cada una de las medidas en el detector alfa oscila entre 7 y 9 días. Estos tiempos elevados de medida han sido necesarios para obtener una resolución adecuada del pico del ^{238}Pu , debido a la baja actividad de este isótopo en las muestras.

En la Tabla 6 se muestran los valores de los rendimientos químicos obtenidos para cada muestra analizada. Los valores se encuentran en un rango de entre 10% y 76%, con un valor medio de 49.5% y una desviación estándar de 20%.

Muestra	R (%)	Muestra	R (%)
AFQ-1	46.7 ± 1.9	ARQ-1	58.2 ± 2.2
AFQ-2	37.7 ± 1.5	ARQ-2	59.9 ± 2.2
AFQ-3	16.8 ± 0.8	ARQ-3	56.4 ± 2.1
APQ-1	76 ± 3	AFH-1	58.1 ± 2.4
APQ-2	57.0 ± 2.2	AFH-2	9.8 ± 0.7
APQ-3	42.9 ± 1.7	AFH-3	74 ± 4

Tabla 6. Rendimiento químico de las muestras recogidas.

Debemos destacar el rendimiento de la muestra AFH-2, cuyo valor mínimo está asociado a un fallo durante el procedimiento de intercambio aniónico. Al hacer pasar esta muestra por la columna, la resina se despegó del fondo de ésta y quedó flotando por encima de la muestra. El motivo podría ser que la muestra estaba caliente cuando fue vertida. La solución aportada fue recuperar en un vaso de vidrio la muestra y, una vez hubo pasado toda la disolución y la resina estaba otra vez en el fondo, se la hizo pasar de nuevo por la columna. Esto conllevó importantes pérdidas del Pu contenido, lo cual se refleja en el valor del rendimiento químico.

Con el mismo procedimiento que hemos utilizado, Vioque, I. (2002), para muestras de sedimento lacustre, suelo y turba, obtiene rendimientos químicos en un rango de entre 21% y 85% con un valor medio de 52%. Comparando estos valores con los resultados de la Tabla 6, creemos que los valores del rendimiento químico obtenido son adecuados para una correcta medida.

En la Tabla 7 se muestran las concentraciones de actividad de los isótopos de plutonio, en mBq/kg, en las muestras de algas recogidas en la playa de Quitapellejos, Palomares. La concentración de actividad del $^{239+240}\text{Pu}$ toma valores de entre 40 y 400 mBq/kg, mientras que la del ^{238}Pu se sitúa entre 2 y 14 mBq/kg. El error relativo promedio de las medidas del $^{239+240}\text{Pu}$ es de 9%, mientras que, para el ^{238}Pu toma un valor de 36%. Este valor superior se debe a que, en el caso del ^{238}Pu , se están realizando medidas de muestras de muy baja actividad. Por ello ha sido necesario la utilización de detectores no muy contaminados y con el límite de detección bajo.

Muestra	$^{239+240}\text{Pu}$ (mBq/kg)	^{238}Pu (mBq/kg)
AFQ-1	304 ± 18	8 ± 3
AFQ-2	312 ± 18	8 ± 3
AFQ-3	370 ± 30	4 ± 3
ARQ-1	282 ± 15	8.1 ± 2.3
ARQ-2	292 ± 14	4.3 ± 1.5
ARQ-3	398 ± 19	14 ± 3
APQ-1	46 ± 5	2.6 ± 1.2
APQ-2	53 ± 6	2.2 ± 1.2
APQ-3	55 ± 7	4.4 ± 1.8

Tabla 7. Concentración de actividad de $^{239+240}\text{Pu}$ y ^{238}Pu (mBq/kg peso seco) en las algas recogidas en la playa de Quitapellejos.

Resulta destacable el hecho de que la cantidad de plutonio contenido en las muestras de *Posidonia Océánica* es un orden de magnitud menor que la contenida en los otros dos tipos de algas. Este resultado se puede asociar a la propia fisiología de la especie *P. oceánica*, hojas alargadas y cintiformes con, quizás, menor capacidad para absorber el plutonio. Otro motivo podría ser el hecho de que para la medida se tomaron únicamente las hojas del alga y no las raíces. La menor concentración de plutonio en *Posidonia oceánica* respecto a *Fucus spiralis* y *Enteromorpha intestinalis* puede estar relacionada también con el hábitat. Mientras que la *P. oceánica* se sitúa en zonas más profundas formando grandes praderas, la *F. spiralis* y *E. intestinalis* habitan en zonas más superficiales. De hecho, la *E. intestinalis* es un alga que se encontraba adherida a zonas rocosas de la playa. De este modo estos dos últimos tipos de alga han recibido una mayor concentración de plutonio procedente del accidente.

La concentración de actividad del ^{238}Pu en la especie *P. oceánica* es del orden de la concentración de actividad mínima detectable. Las incertidumbres en la medida son muy altas, dando valores poco precisos.

Los resultados obtenidos para las muestras recogidas en una playa alejada del lugar del incidente (Huelva) se muestran en la Tabla 8. Para el análisis de los resultados se ha desechado la muestra AFH-3 debido a la presencia de contaminantes que describiremos más adelante. Para estas muestras de *Fucus spiralis* recogidas en Huelva se obtienen valores de la concentración de actividad del $^{239+240}\text{Pu}$ de unos 200-240 mBq/kg. La concentración de ^{238}Pu toma valores de entre 14-25 mBq/kg, valores superiores a los encontrados en Palomares.

Muestra	$^{239+240}\text{Pu}$ (mBq/kg)	^{238}Pu (mBq/kg)
AFH-1	244 ± 16	14 ± 4
AFH-2	200 ± 30	12 ± 7
AFH-3	340 ± 30	87 ± 15

Tabla 8. Concentración de actividad de $^{239+240}\text{Pu}$ y ^{238}Pu (mBq/kg peso seco) en las algas recogidas en la playa de Huelva.

Debido a las bajas concentraciones de actividad que se están analizando principalmente en el caso del ^{238}Pu es conveniente comprobar la presencia o ausencia de otros elementos emisores alfa que puedan interferir en las medidas.

En primer lugar, se ha comprobado la ausencia de ^{232}Th en prácticamente todos los espectros. La ausencia de este isótopo se comprueba observando la zona del pico de su emisión

alfa, correspondiente a 4.01 MeV. Aunque esta energía es mucho menor que las energías de los isótopos ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$ y el trazador ^{242}Pu ; la presencia de este elemento indica un fallo en la descontaminación de Th en el proceso de purificación y extracción del plutonio de la muestra. En consecuencia, la muestra final contendrá también ^{228}Th cuya principal emisión alfa de 5.42 MeV interfiere en la medida del ^{238}Pu . Este análisis se ha realizado en todos los espectros, comprobando la ausencia de ^{232}Th a excepción del espectro de la muestra AFH-3 en el cual se han encontrado grandes cantidades de este isótopo. En el caso de la muestra AFH-3 se ha comprobado la presencia de todos los emisores alfa de la serie radiactiva del ^{232}Th , incluido el ^{228}Th . A partir de la segunda emisión del ^{228}Th (Tabla 4) y las probabilidades de emisión se ha estimado la cantidad de ^{228}Th para restar esta cantidad al número de cuentas en la zona del pico del ^{238}Pu y obtener así el valor de la concentración de actividad del ^{238}Pu . El valor obtenido es el que se muestra en la Tabla 8. A pesar de este intento de estimación, el resultado obtenido es muy superior a los obtenidos en las otras muestras, por lo que se ha tomado esta muestra como fallida y se ha obviado en el análisis de los resultados.

Se ha comprobado también la ausencia total de trazas de uranio en todos los espectros mediante el análisis de la zona correspondiente a la principal emisión del ^{238}U (4.198 MeV). A pesar de que este isótopo no interfiere en la medida de los elementos que se analizan en este trabajo, la presencia de ^{238}U indicaría la presencia de ^{234}U . Las emisiones del ^{234}U (4.774 MeV y 4.722 MeV) producirían una sobrestimación de la concentración del trazador y en consecuencia un rendimiento químico superior al real. Esto produciría una subestimación de las concentraciones de los isótopos de plutonio.

Finalmente se comprobó también la ausencia de polonio mediante la comprobación de la ausencia del pico a 5.304 MeV del ^{210}Po . Aunque hubiésemos encontrado trazas de este elemento su presencia no habría afectado a nuestras medidas ya que las energías no coinciden con las que estamos midiendo, a no ser que tuviésemos espectros de muy mala resolución.

Resultados de otros autores para muestras de algas se recogen en la Tabla 9. En las costas de Palomares se obtienen valores de la concentración de actividad del $^{239+240}\text{Pu}$ un orden de magnitud mayores a los valores obtenidos en este trabajo. Creemos que la concentración de plutonio en el medio marino ha disminuido con los años como consecuencia de una mejor homogeneización y dispersión en el mar.

Origen	Año	^{238}Pu (mBq/kg)	$^{239+240}\text{Pu}$ (mBq/kg)	$^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$	Referencia
Palomares	1988	26 ± 13	1080 ± 600	0.024 ± 0.013	Manjón, G. <i>et al.</i> (1995)
Palomares	1989	49 ± 5	2020 ± 20	0.024 ± 0.002	
Punta Palomas	1988	3 ± 2	120 ± 20	0.028 ± 0.014	
Isla Cristina	1989	2 ± 1	51 ± 9	0.041 ± 0.024	
Ayamonte	1988	7 ± 2	94 ± 15	0.072 ± 0.027	
Palomares	2002	21 ± 4	946 ± 38	0.022 ± 0.005	Jiménez, M. C. (2013)
Palomares	2002	20 ± 4	824 ± 33	0.025 ± 0.005	

Tabla 9. Concentraciones de actividad de $^{239+240}\text{Pu}$, ^{238}Pu (mBq/kg peso seco) y razón isotópica $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ de muestras de *Fucus spiralis* en Palomares y otras playas de Andalucía.

Al comparar los resultados del alga *F. spiralis*, se observa una clara diferencia entre la actividad del $^{239+240}\text{Pu}$ en algas de Palomares y algas recogidas en otras playas andaluzas. Mientras que en Palomares la concentración de actividad de este isótopo es de 280-400 mBq/kg, en la playa de Huelva se obtienen valores inferiores, de aproximadamente 200-240 mBq/kg. Esto refleja una distinta composición isotópica del plutonio contenido en las muestras de las dos playas, lo que es consecuencia de distinto origen de la contaminación transuránica. Se deduce en Palomares la presencia de una fuente de plutonio adicional a las pruebas nucleares atmosféricas. La misma conclusión se obtiene al analizar los datos de la Tabla 9 donde la diferencia entre Palomares y otras playas de la costa andaluza es de un orden de magnitud.

4.3. Cociente $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$

Tras calcular los valores de las concentraciones de actividad de los isótopos de plutonio, se calcula también el valor de la razón isotópica $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$. La importancia del estudio de este cociente radica en que actúa como una huella que revela el origen del plutonio presente en las muestras. El valor de este cociente varía, tomando valores muy distintos en función del origen de la contaminación (Tabla 3). Por otra parte, la desviación del valor del cociente respecto al valor esperado podría indicarnos la presencia de elementos interferentes que contaminan la medida de las concentraciones de actividad de los isótopos de plutonio.

Muestra	$^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$
AFQ-1	0.028 ± 0.009
AFQ-2	0.027 ± 0.009
AFQ-3	0.012 ± 0.007
ARQ-1	0.029 ± 0.008
ARQ-2	0.015 ± 0.005
ARQ-3	0.035 ± 0.008
APQ-1	0.06 ± 0.03
APQ-2	0.041 ± 0.024
APQ-3	0.08 ± 0.03
AFH-1	0.057 ± 0.015
AFH-2	0.06 ± 0.04
AFH-3	0.26 ± 0.05

Tabla 10. Razones isotópicas $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ de las muestras recogidas.

En la Tabla 10 se recogen los valores del cociente medidos en las muestras analizadas en este trabajo. En las muestras recogidas en la playa de Quitapellejos el cociente toma un valor medio de 0.036 ± 0.006 con una desviación estándar de 0.022. En contraposición, en Huelva, el cociente toma un valor medio en las muestras analizadas de 0.060 ± 0.020 . Este valor medio se ha calculado con las muestras AFH-1 y AFH-2, se ha suprimido el resultado de la muestra AFH-3 debido a los problemas de descontaminación de Th anteriormente comentados.

Dado que se han analizado tres especies distintas de algas se han calculado los valores medios del cociente isotópico para cada una de las especies por separado. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 11.

Origen	Especie	$^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$
Palomares	<i>F. spiralis</i>	0.022 ± 0.005
	<i>E. intestinalis</i>	0.026 ± 0.004
	<i>P. oceánica</i>	0.060 ± 0.020
Huelva	<i>F. spiralis</i>	0.060 ± 0.020

Tabla 11. Valores medios de la razón isotópica $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ para las distintas especies de alga recogidas.

A la vista de los resultados, se observa un valor del cociente medido en *P. oceánica* en Palomares claramente superior al medido en las otras dos especies. Los motivos de este valor superior pueden ser varios. En primer lugar, los valores de la actividad analizados en el apartado anterior, menores a los de las otras dos especies y, en el caso del ^{238}Pu , cercano al límite marcado por la AMD. Esto podría estar dificultando la medida del valor real del cociente. Otro motivo relacionado con éste podría ser que esta especie no ha recibido contaminación procedente del accidente debido a que puede proceder de zonas más lejanas a la costa ya que habita en el fondo del mar formando grandes praderas. Esta hipótesis estaría apoyada por el hecho de que el cociente para esta especie coincide con el valor del cociente medido en Huelva.

Teniendo esto en cuenta creemos que resulta más conveniente utilizar como valor del cociente $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ en Palomares el valor medio entre las muestras de *F. spiralis* y *E. intestinalis*, sin incluir los valores de *P. oceánica*. De este modo el valor obtenido del cociente en Palomares es de 0.024 ± 0.003 .

Sin embargo, para una mejor comparación de los cocientes isotópicos obtenidos en este trabajo con los de otros estudios, se han actualizado a fecha actual los cocientes encontrados en otros estudios, en concreto los encontrados en Manjón, G. *et al.* (1995). Esta corrección es necesaria debido a que la concentración del ^{238}Pu disminuye más rápidamente que la concentración de $^{239+240}\text{Pu}$ debido al valor de sus periodos de semidesintegración. Los valores se recogen en la Tabla 12 y se observa claramente cómo han disminuido.

Origen	$^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ (1988)	$^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ (2019)
Palomares	0.024 ± 0.013	0.019 ± 0.014
Palomares	0.024 ± 0.002	0.019 ± 0.002
Punta Palomas	0.028 ± 0.014	0.020 ± 0.013
Isla Cristina	0.041 ± 0.024	0.031 ± 0.016
Ayamonte	0.072 ± 0.027	0.058 ± 0.019

Tabla 12. Valores de la razón isotópica $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ (Manjón *et al.*, 1995) actualizados a la fecha actual (2019).

El valor medio del cociente corregido obtenido por Manjón, G. *et al.* (1995) es de 0.019 ± 0.007 . Este valor coincide con el obtenido en este trabajo de 0.024 ± 0.003 en las playas de

Palomares. En la Figura 9 se realiza una comparativa entre el valor esperado del cociente según el trabajo de Manjón, G. *et al.* (1995) y los valores obtenidos en este trabajo. Se observa claramente como los valores obtenidos para casi todas las muestras coinciden, dentro del margen de error, con el valor esperado. Las desviaciones más grandes las encontramos en las muestras de *Posidonia Oceánica* donde encontramos también las barras de error mayores. Estas desviaciones y estos errores mayores que el resto están asociados con el hecho, ya mencionado, de que la concentración de plutonio en este tipo de algas es mucho menor que la concentración en los otros dos tipos de algas analizados.

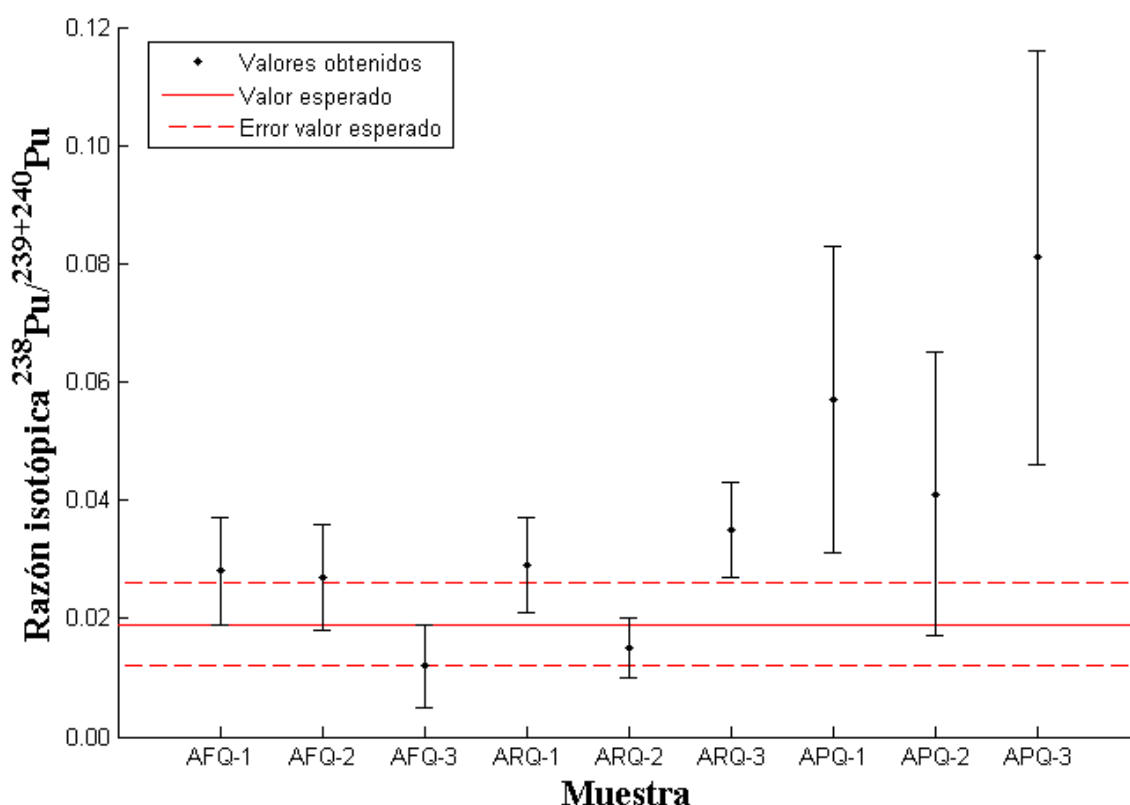


Figura 9. Valores obtenidos de la razón isotópica $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ con sus barras de error y el valor esperado encontrado en la literatura (Manjón *et al.*, 1995).

Por otra parte, en playas no contaminadas por el accidente de Palomares, el valor del cociente corregido obtenido por Manjón, G. *et al.* (1995) es de 0.036 ± 0.010 , valor que entra dentro de la incertidumbre del valor obtenido en este trabajo 0.060 ± 0.020 .

La técnica de espectrometría alfa utilizada en este trabajo no nos ha permitido diferenciar entre las actividades de ^{239}Pu y ^{240}Pu . Sin embargo, existen diferentes técnicas que han permitido a otros autores obtener las concentraciones de estos isótopos por separado y

determinar el cociente de actividades $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ cuyo valor puede resultar decisivo para determinar la fuente de contaminación. Mitchell, P. *et al.* (1997) da un valor medio de este cociente de 0.206 ± 0.011 para muestras de sedimentos de Palomares recogidos en 1991. Este valor se obtuvo a partir de una técnica de deconvolución en la cual el multiplete $^{239,240}\text{Pu}$ es separado en sus distintos picos mediante un ajuste por gaussianas modificadas realizado por un software (MicroSAMPO) (León Vitró *et al.*, 1996). Se obtuvo también la razón $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ con un valor medio de 0.0275 ± 0.0012 . Estos resultados permiten establecer la composición isotópica del plutonio procedente de las bombas que cayeron sobre Palomares.

4.4. Estudios análogos en otras zonas del mundo

En este último apartado de resultados se recogen algunos estudios similares realizados en otras zonas del mundo en las que las fuentes de contaminación son distintas.

Por las numerosas similitudes que presentan, es necesario mencionar el impacto que tuvo el accidente ocurrido en Thule dos años después del incidente de Palomares. Un estudio realizado en algas *Fucus disticus* recogidas en la bahía de Baffin muestra una actividad de 1.14 Bq/kg en la costa más cercana a la base aérea de Thule (Dahlgaard *et al.*, 2001). Sin embargo, muestras de agua y de la misma alga, recogidas en zonas más alejadas, dan actividades mucho menores. Se deduce entonces que el plutonio procedente del accidente no ha sufrido un transporte significativo al mar, siendo la principal fuente de la contaminación el fallout. A pesar de la similitud de este accidente con el ocurrido en Palomares, se observa un valor de la actividad del plutonio en algas un orden de magnitud mayor a la obtenida en este trabajo.

Tras el accidente de la planta nuclear de Chernobyl se realizaron numerosos estudios analizando el impacto radiactivo que tuvo en zonas cercanas. Carlson, L. y Holm, E. (1992) analizaron muestras de *Fucus vesiculosus* recogidas en la costa sueca del mar Báltico en 1986 y 1987, justo después del accidente. Los valores medios de la actividad del $^{239+240}\text{Pu}$ son 68 ± 8 y 56 ± 5 mBq/kg para las muestras de 1986 y 1987 respectivamente. La disminución de la concentración de actividad estaba reforzada por los valores de la actividad de un estudio previo en 1983 que dio un valor de la actividad de 170 ± 50 y 100 ± 30 mBq/kg en las costas este y oeste respectivamente. Esta disminución, similar a la observada en Palomares desde 1988 hasta la actualidad, se debe al transporte del plutonio del agua a los sedimentos. Como ya se ha comentado, la razón isotópica $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ sirve para identificar la fuente de

contaminación, por lo que su análisis podría mostrar si entre estas fuentes se encuentra el accidente de Chernobyl. Sin embargo, este cociente no varió significativamente tras el accidente, indicando que el impacto de la contaminación liberada en el medio marino no fue importante.

Ikäheimonen, T. *et al.* (1997) analizaron muestras recogidas en el océano Ártico entre 1993 y 1994 en los mares de Barents, de Pechora y Blanco. A pesar de que las actividades del plutonio en todas las muestras eran bajas, se observaron variaciones entre distintas especies y entre una misma especie recogida en puntos distintos. En *Fucus vesiculosus* la concentración de actividad de $^{239+240}\text{Pu}$ varía entre 230 mBq/kg en el mar de Barents y 35 mBq/kg en el mar Blanco. La concentración de ^{238}Pu no alcanza en ninguna de las muestras el límite de detección de 10 mBq/kg. Comparado con el estudio anterior mencionado en el mar Báltico, las actividades se encuentran en el mismo rango de valores.

Finalmente, Szufa, K. *et al.* (2018) recogen un estudio realizado en muestras biológicas en los medios marino y terrestre de la Antártida. Entre las muestras se encuentran las algas *Himantothallus grandifolius* e *Iridaea cordata* en las cuáles se obtuvo una actividad media del $^{239+240}\text{Pu}$ de 210 ± 120 mBq/kg, del mismo orden que las medidas en Palomares. La actividad media del ^{238}Pu analizado es de 32 ± 7 mBq/kg, dando un valor del cociente $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ de 0.123 ± 0.005 . El valor de este cociente es claramente superior al valor del cociente en el hemisferio norte y al valor del accidente de Palomares obtenido en este trabajo. El motivo es el accidente del generador SNAP-9A, el cual contaminó principalmente al hemisferio sur, alterando el valor del cociente $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$. En este trabajo se muestra también la diferencia del cociente medido en las algas respecto al valor superior del cociente en las muestras terrestres, 0.17 ± 0.03 . Esta diferencia es asociada por los autores al movimiento y mezcla de masas de agua de los océanos que puedan estar afectadas por distintas razones isotópicas.

En general, los valores de las actividades de $^{239+240}\text{Pu}$ y ^{238}Pu obtenidos para muestras de algas en estos trabajos son similares a los presentados en esta memoria. En las muestras de algas recogidas en Palomares se encuentran actividades típicas en un rango de entre 50 y 400 mBq/kg para $^{239+240}\text{Pu}$ y entre 2 y 14 mBq/kg para ^{238}Pu . Cabe destacar, como principal diferencia, el valor superior de la actividad de ^{238}Pu en la Antártida respecto a medidas en el hemisferio norte, donde la actividad en ocasiones no alcanza el límite de detección. Esto es consecuencia de la distinta composición isotópica del plutonio para las distintas fuentes de

este, lo cual se ve reflejado en los distintos valores de la razón isotópica $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$. Mientras que en este estudio se ha obtenido un valor medio del cociente en Palomares de 0.024 ± 0.003 , en la Antártida se encuentra un valor superior de 0.123 ± 0.005 .

5. CONCLUSIONES

En este último capítulo se detallan las principales conclusiones obtenidas en el estudio realizado, cuyo objetivo era determinar el posible trasvase de contaminación procedente del accidente al medio marino.

En primer lugar, el procedimiento radioquímico se ha realizado de manera satisfactoria en casi todas las muestras, a excepción de la muestra AFH-3 en la que no se ha producido la descontaminación total de isótopos de thorio. Esta conclusión se apoya en los valores obtenidos del rendimiento químico, los cuales se encuentran entre el 10% y el 76%, con un valor medio del 49.5%. Estos valores son parecidos a los encontrados en un procedimiento similar realizado por otro autor, que obtiene rendimientos químicos en un rango de entre 21% y 85% con un valor medio de 52% (Vioque, 2002).

La adquisición de los espectros mediante cámaras de detección con bajos niveles de contaminación ha permitido obtener todos los valores de las actividades por encima del límite de detección. Se ha detectado la presencia de los isótopos ^{238}Pu y $^{239+240}\text{Pu}$ en algas de la playa de Quitapellejos con valores de la actividad situados entre 50 y 400 mBq/kg. Los valores mínimos corresponden a la especie *Posidonia oceánica*, y los valores superiores a las especies *Fucus spiralis* y *Enteromorpha intestinalis*.

La actividad de las muestras de *F. spiralis* y *E. intestinalis* se sitúa entre 280 y 400 mBq/kg. Se ha comprobado que estos valores han disminuido respecto a estudios previos (Manjón *et al.*, 1995) en los que la actividad era del orden de 1000-2000 mBq/kg. Este hecho puede deberse a una mayor dispersión del plutonio en el mar con el paso de los años.

Se han recogido y analizado muestras de *F. spiralis* en la playa de Huelva, obteniéndose actividades de 200-240 mBq/kg, valores inferiores a las muestras de la misma especie en Palomares.

Los cocientes isotópicos $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ se han podido medir en todas las muestras. El valor medio medido en Palomares en muestras de *F. spiralis* y *E. intestinalis* es de 0.024 ± 0.003 . Este valor es claramente diferente al obtenido en Huelva, 0.060 ± 0.020 . Ambos resultados coinciden, dentro del margen de error, con los encontrados en otros trabajos similares (Manjón *et al.*, 1995). Esta diferencia indica que las fuentes de contaminación son distintas en los dos lugares. Es decir, mientras que en Huelva la contaminación procede únicamente de las pruebas

nucleares atmosféricas, en la costa de Palomares hay una fuente adicional de plutonio, el accidente ocurrido en 1966.

Cabe destacar de manera independiente los resultados obtenidos en las muestras de *Posidonia oceánica*. Los valores de la actividad, en torno a 50 mBq/kg, son mucho menores a los encontrados en las otras dos especies. Además, el valor del cociente $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ es 0.060 ± 0.020 , valor que coincide mejor con el obtenido en Huelva. La hipótesis que se plantea es que esta especie no ha recibido contaminación significativa del accidente debido a que puede proceder de zonas más profundas y alejadas de la costa.

Podemos concluir, en general, que se ha comprobado la influencia de la contaminación radiactiva del accidente de Palomares en el medio marino circundante. Para tener una idea más amplia de cómo se ha distribuido esta contaminación, en un futuro podría ampliarse el estudio analizando muestras de agua y otras especies de la biosfera marina, como peces o moluscos.

6. BIBLIOGRAFÍA

Carlson, L. y Holm, E. (1992) «Radioactivity in *Fucus vesiculosus* L. from the Baltic Sea following the Chernobyl accident», *Journal of Environmental Radioactivity*, 15, pp. 231-248.

Chu, S. Y., Ekström, L. P. y Firestone, R. B. (1999) *The Lund/LBNL Nuclear Data Search*. Disponible en: <http://nucleardata.nuclear.lu.se/toi/index.asp> (Accedido: 17 de junio de 2019).

Currie, L. A. (1968) «Limits for qualitative detection and quantitative determination. Application to radiochemistry», *Analytical Chemistry*, 40(3), pp. 586-593. doi: 10.1021/ac60259a007.

Dahlgaard, H. *et al.* (2001) «Plutonium in the marine environment at Thule, NW-Greenland after a nuclear weapons accident», *Radioactivity in the Environment*, 1(C), pp. 15-30. doi: 10.1016/S1569-4860(01)80004-8.

Hallstadius, L. (1984) «A method for the electrodeposition of actinides», *Nuclear Instruments and Methods In Physics Research*, 223(2-3), pp. 266-267. doi: 10.1016/0167-5087(84)90659-8.

Hardy, E. P., Krey, P. W. y Volchok, H. L. (1973) «Global Inventory and Distribution of Fallout Plutonium», *Nature*, 241, pp. 444-445. doi: 10.1038/nature01282.1.

Harley, J. H. (1980) «Plutonium in the Environment - A Review», *Journal of Radiation Research*, 21, pp. 83-104.

Ikäheimonen, T. K. *et al.* (1997) «Plutonium in fish, algae, and sediments in the Barents, Petshora and Kara Seas», *Science of the Total Environment*, 202, pp. 79-87. doi: 10.1016/S0048-9697(97)00106-X.

Jiménez, M. C. (2013) *Caracterización de partículas calientes mediante técnicas analíticas avanzadas*.

Knoll, G. F. (1999) *Radiation Detection and Measurement (Third edition)*.

León Vitró, L. *et al.* (1996) «Determination of the $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atom ratio in low activity environmental samples by alpha spectrometry and spectral deconvolution», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers,*

Detectors and Associated Equipment, 369(2-3), pp. 597-602. doi: 10.1016/S0168-9002(96)80059-3.

Manjón, G. *et al.* (1995) «The presence of man-made radionuclides in the marine environment in the South of Spain», *Journal of Environmental Radioactivity*, 28(2), pp. 171-189. doi: 10.1016/0140-6701(96)88155-0.

Mitchell, P. I. *et al.* (1997) «Perturbation in the $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ global fallout ratio in local sediments following the nuclear accidents at Thule (Greenland) and Palomares (Spain)», *Science of the Total Environment*, 202, pp. 147-153. doi: 10.1016/S0048-9697(97)00111-3.

OECD-NEA (2002) «Chernobyl: Assessment of Radiological and Health Impacts», *Mexico Hungary Korea*, pp. 1-29. Disponible en: <http://www.oecd-nea.org/rp/pubs/2003/3508-chernobyl.pdf>.

Perkins, R. W. y Thomas, C. W. (1980) «Worldwide fallout», en Hanson, W. C. (ed.) *Transuranic elements in the environment*. Technical Information Center/U. S. Department of Energy, pp. 53-82.

Sanchez-Cabeza, J. A. *et al.* (2003) «Concentrations of plutonium and americium in plankton from the western Mediterranean Sea», *Science of the Total Environment*, 311, pp. 233-245. doi: 10.1016/S0048-9697(03)00053-6.

Sancho, C. y García-Tenorio, R. (2019) «Radiological evaluation of the transuranic remaining contamination in Palomares (Spain): A historical review», *Journal of Environmental Radioactivity*. Elsevier, 203, pp. 55-70. doi: 10.1016/j.jenvrad.2019.02.015.

Seaborg, G. T. *et al.* (1946) «Radioactive Element 94 from Deuterons on Uranium», *Physical Review*, 69, p. 426.

Szufa, K. M. *et al.* (2018) «Variations of plutonium isotopic ratios in Antarctic ecosystems», *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. Springer International Publishing, 318(3), pp. 1511-1518. doi: 10.1007/s10967-018-6274-6.

Thakur, P., Khaing, H. y Salminen-Paatero, S. (2017) «Plutonium in the atmosphere: A global perspective», *Journal of Environmental Radioactivity*. Elsevier Ltd, 175-176, pp. 39-51. doi: 10.1016/j.jenvrad.2017.04.008.

Vioque, I. (2002) *Elementos tranuránidos en un sistema acuático continental europeo afectado por acidificación*.

Zheng, J. *et al.* (2012) «Isotopic evidence of plutonium release into the environment from the Fukushima DNPP accident», pp. 1-8. doi: 10.1038/srep00304.

Zheng, J., Tagami, K. y Uchida, S. (2013) «Release of plutonium isotopes from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident», *Environmental Science and Technology*, 47(17), pp. 9584-9595.