
Caracterización de radionucleidos naturales (^{210}Pb) y artificiales (^{137}Cs , ^{236}U , ^{239}Pu , ^{240}Pu y ^{241}Pu) en un testigo de sedimentos del Mar Negro

Antonio Jesús López Fuentes

Dirigido por:

Dr. Manuel García León¹

Dra. Elena Chamizo Calvo²



Trabajo de Fin de Máster

Máster en Física Nuclear por la US, USAL, UCM, UAM, UB y UGR

Facultad de Física, Universidad de Sevilla

¹Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear

²Centro Nacional de Aceleradores (CNA)

*A mis padres y Álvaro por su ayuda y apoyo incondicional
a lo largo de estos años de grado y máster.
A mis amigos por hacerme desconectar de vez en cuando.*

Agradecimientos

A mis tutores, el Dr. Manuel García León y la Dra. Elena Chamizo Calvo en primer lugar, por sus consejos, enseñanzas y atención que han hecho posible este trabajo, y también por introducirme en el mundo de la investigación dándome la oportunidad de seguir en él.

Al Dr. Juan Mantero Cabrera, que se ha comportado como un tercer tutor por su gran ayuda con respecto a la parte de espectrometría gamma, dándome consejos y enseñándome nuevos aspectos de la misma.

A la Dra. Mercedes López Lora y Victoria Lérica por sus consejos y enseñanzas en la parte de radioquímica, que han sido de gran ayuda en algo completamente nuevo para mí.

Al Dr. Tiberiu Bogdan Sava, del Instituto nacional para la Física e Ingeniería Nuclear Horia Hulubei (Bucarest, Rumanía), por habernos proporcionado las muestras que hemos analizado, y remitirnos información sobre la zona de muestreo.

Al proyecto PGC2018-094546-B-I00, del Ministerio de Ciencia de Innovación, por la financiación de las medidas.

Índice general

1. Introducción	1
2. Presencia de los radionucleidos de interés en el medio ambiente	3
2.1. Origen de los radionucleidos naturales de interés	3
2.2. Origen de los radionucleidos antropogénicos	4
3. Muestras utilizadas	10
3.1. Área de muestreo	10
3.2. Características de las muestras y su datación	11
4. Métodos de datación mediante ^{210}Pb	13
4.1. Fundamentos del método de datación por ^{210}Pb	13
4.1.1. Algunos modelos matemáticos	14
4.2. Marcadores cronológicos	16
5. Sistemas experimentales y metodología de medida	17
5.1. Espectrometría gamma	17
5.1.1. Calibración en energía	19
5.1.2. Calibración en eficiencia	22
5.1.3. Fondo que afecta al detector	27
5.2. Principales aspectos de la técnica de AMS y realización de medidas	28
5.2.1. Características generales de la técnica de AMS	28
5.2.2. Medida de actínidos por AMS	31
5.2.3. Caracterización del fondo en la medida de actínidos	34
5.2.4. Análisis de los datos para AMS	35

6. Preparación de muestras	39
6.1. Preparación para espectrometría gamma	39
6.2. Métodos radioquímicos para medidas de AMS	40
7. Resultados y discusión	48
7.1. Perfil de ^{210}Pb y datación con CIC y CRS	48
7.1.1. Perfil de actividades de ^{137}Cs	51
7.2. Perfiles de $^{239+240,241}\text{Pu}$ y relaciones isotópicas $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ y $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	55
7.3. Relación isotópica $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$	60
8. Resumen y conclusiones	63
Apéndices	65
A. Información adicional sobre las muestras y radionucleidos estudiados	66
A.1. Masas utilizadas de las muestras en cada una de las técnicas	66
B. Cálculo de errores	68
Bibliografía	72

Capítulo 1

Introducción

En este trabajo caracterizaremos la radioactividad natural (^{210}Pb) y artificial (^{137}Cs , ^{236}U , $^{239,240,241}\text{Pu}$) en un testigo de sedimentos del Mar Negro mediante dos técnicas, a saber, espectrometría gamma y espectrometría de masas con acelerador (AMS, por sus siglas en inglés *Accelerator Mass Spectrometry*). Para ello tendremos en cuenta dos efectos de contaminación radioactiva que han afectado a la zona, por un lado tenemos el fallout global debido a las pruebas de armamento nuclear a cielo abierto que se sucedieron entre los años 1945 y 1980, con un máximo en torno al año 1963 y, por otro lado, tenemos el accidente de la central en Chernóbil (actual Ucrania, antigua Unión Soviética) en 1986. También sabemos que existen en funcionamiento centrales de reprocesamiento de combustible nuclear repartidas entre los países que baña el Mar Negro, con lo que ello conlleva de posibles vertidos radioactivos por la zona.

Existen pocos estudios sobre la presencia de radionucleidos artificiales en la zona del Mar Negro. La mayor parte de ellos se han centrado en la determinación de ^{137}Cs mediante espectrometría gamma y de isótopos de Pu (^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$) y de ^{241}Am mediante espectrometría alfa. La espectrometría alfa no permite separar las emisiones del ^{239}Pu y del ^{240}Pu de manera independiente y, por tanto, no ofrece información sobre la relación isotópica $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, fundamental para conocer el origen del Pu. Con este estudio aportaremos los primeros valores sobre esta relación isotópica. Además, abordaremos por primera vez la determinación de ^{236}U en la región.

Comenzaremos en el Capítulo 2, comentando el origen de los radionucleidos que vamos a medir en este trabajo, tanto los de origen natural, como los antropogénicos. De estos últimos haremos unos breves apuntes de cómo se generan (i.e. fallout global, accidentes en

centrales nucleares, etc) y acabaremos explicando cómo podemos usarlos como trazadores para poder identificar la fuente de contaminación.

En el Capítulo 3 introduciremos la zona de muestreo, esta es, el Mar Negro. Hablaremos sobre el proceso de recogida del testigo y características generales y locales de dicho lugar que podrán ayudarnos a interpretar los resultados.

Pasamos, en el Capítulo 4, a describir el ciclo que sigue el radionucleido natural ^{210}Pb , siendo tal información indispensable para comprender cómo podremos utilizarlo para datar nuestro testigo. Para ello aplicaremos dos modelos físico-matemáticos ampliamente conocidos: CIC (*Constant Initial of Concentration*) y CRS (*Constant Rate of Supply*).

Describiremos las principales técnicas que utilizaremos para el análisis del testigo en el Capítulo 5. Destacaremos aspectos como la calibración en energía, en eficiencia y análisis de datos en cuanto a la técnica de espectrometría gamma se refiere. En el caso de AMS, hablaremos sobre sus fundamentos de forma muy breve, describiremos el proceso de medida de actínidos, y comentaremos el proceso de análisis de datos.

En el Capítulo 6 veremos los métodos de preparación de muestras para cada una de las técnicas, esto es, almacenamiento al vacío en placas petri para espectrometría gamma, y los métodos radioquímicos necesarios para la extracción de actínidos en la técnica de AMS.

Los resultados obtenidos se presentarán en el Capítulo 7. Aquí discutiremos los perfiles de concentración en actividades de los distintos radionucleidos con la bibliografía que tenemos disponible relativa a la zona del Mar Negro y con estudios de la misma índole hechos en otros lugares del mundo.

Finalmente, en el Capítulo 8, haremos un resumen del trabajo realizado acabando con una conclusión final respecto a futuras perspectivas sobre el estudio de la radioactividad debida a radionucleidos de origen artificial en la zona del Mar Negro, puesto que hoy día, aún hay muy poca información sobre esta zona, estando lejos de ser caracterizada.

Capítulo 2

Presencia de los radionucleidos de interés en el medio ambiente

En este capítulo describiremos las características esenciales de los radionucleidos que son motivo de estudio en este trabajo, comentando, principalmente, su origen y el interés de su medida.

2.1. Origen de los radionucleidos naturales de interés

Los radionucleidos de origen natural que nos vamos a centrar en medir en este trabajo se corresponden con el ^{210}Pb , ^{214}Pb y ^{214}Bi , todos ellos pertenecientes a la cadena natural del ^{238}U , que podemos ver en la Figura 2.1, donde también se especifican sus períodos de semidesintegración. De forma resumida (en el Capítulo 5 y 6 se hará una descripción más detallada), queremos medir el ^{210}Pb mediante espectrometría gamma para intentar datar el testigo de sedimentos que vamos a estudiar, esto es, asociaremos a cada estrato del sedimento estudiado (10 en total) una edad. Nos interesará un tipo específico de ^{210}Pb y para poder determinarlo necesitaremos también medir los radionucleidos ^{214}Pb y ^{214}Bi .

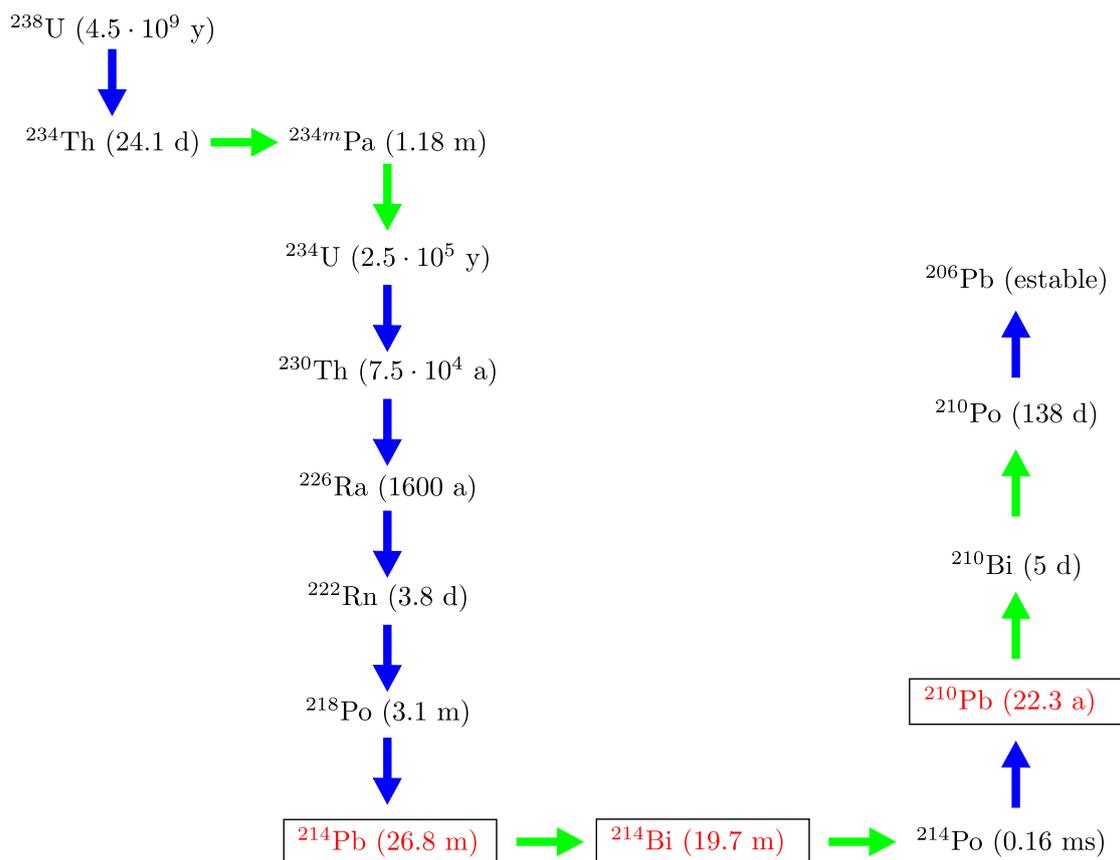


Figura 2.1: Serie natural del ^{238}U , donde podemos ver recuadrados los elementos de interés para la medida de ^{210}Pb mediante la técnica de espectrometría gamma, junto con sus períodos de semidesintegración. Las flechas azules indican desintegración α , mientras que las verdes, desintegración β^- . Fuente: Esquema basado en el presente en las diapositivas del Prof. Manuel García León de la parte de datación de la asignatura Física Aplicada I.

2.2. Origen de los radionucleidos antropogénicos

De forma general, el origen de los radionucleidos artificiales de interés que vamos a medir en este trabajo, siendo estos ^{137}Cs , ^{236}U , $^{239,240,241}\text{Pu}$, se encuentra, principalmente, en los ensayos nucleares a cielo abierto, con máxima actividad en torno al año 1963, que tuvieron como consecuencia la liberación al medio ambiente a escala mundial de componentes y derivados del combustible nuclear. En la Figura 2.2 podemos ver, tanto la potencia detonada por año, como el número de detonaciones llevadas a cabo durante el citado período de pruebas nucleares.

Dichos sucesos tuvieron como consecuencia la liberación de ciertas cantidades (véase la Tabla 2.1) de radionucleidos artificiales al medio ambiente (entre ellos los que hemos mencionado en el párrafo anterior), y que se extendieron a lo largo de todo el planeta suce-

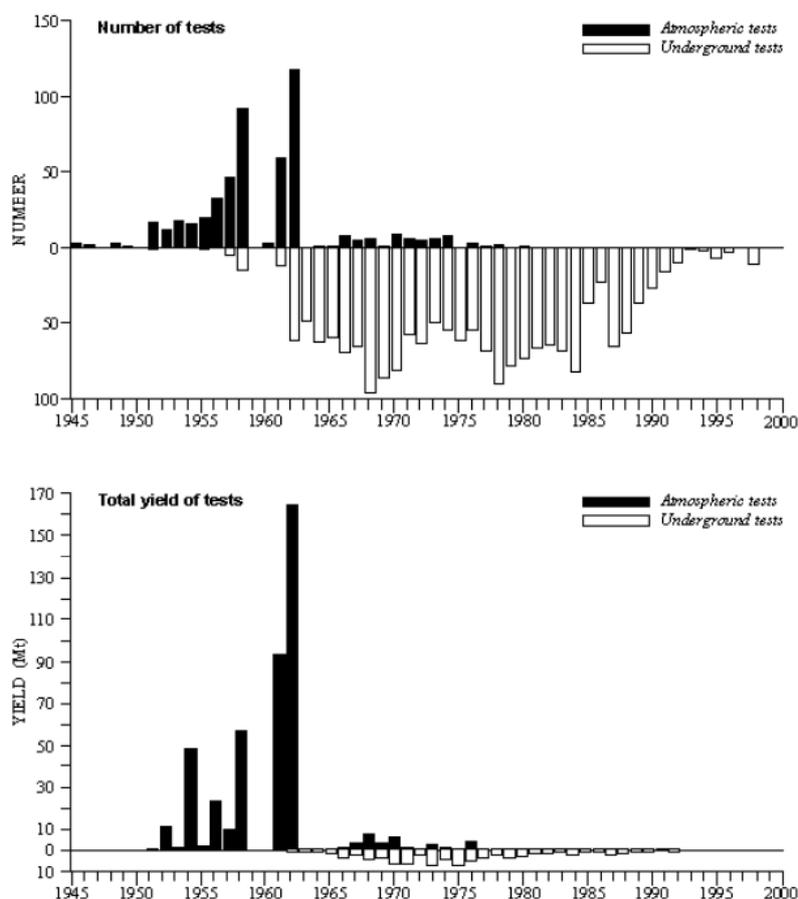


Figura 2.2: Arriba vemos el número de pruebas nucleares, atmosféricas y subterráneas, realizadas cada año. Abajo tenemos la potencia liberada por año en dichas pruebas [1].

diéndose los procesos de fallout propiamente dichos. En la Figura 2.3 vemos los principales lugares donde se llevaron a cabo los test nucleares según la potencia implicada.

La segunda razón de la existencia de radionucleidos en el medio viene dada por accidentes nucleares, y por vertidos controlados de centrales de reprocesamiento de combustible nuclear como las de Sellafield (Reino Unido) y La Hague (Francia). El accidente nuclear que ha podido afectar a la zona de estudio es el que tuvo lugar en la central de Chernóbil en abril de 1986, pues se liberaron componentes del núcleo del reactor a la atmósfera directamente. Sin olvidar, por otro lado, los posibles efectos de vertidos debido a las plantas de reprocesamiento que operan en torno al Mar Negro [2, 3].

Se estima que, en total, entre unos 1000-2000 PBq ($1 \text{ PBq} = 10^{15} \text{ Bq}$) [4] fueron liberados en el accidente de Chernóbil (véase la Tabla 2.1 para información específica de las cantidades liberadas en este accidente). Esta radioactividad se distribuyó esencialmente por el norte y centro de Europa, con patrones dependientes de las propiedades físico-químicas de los residuos emitidos y de las condiciones climatológicas del momento.

Nuclear Explosions since 1945

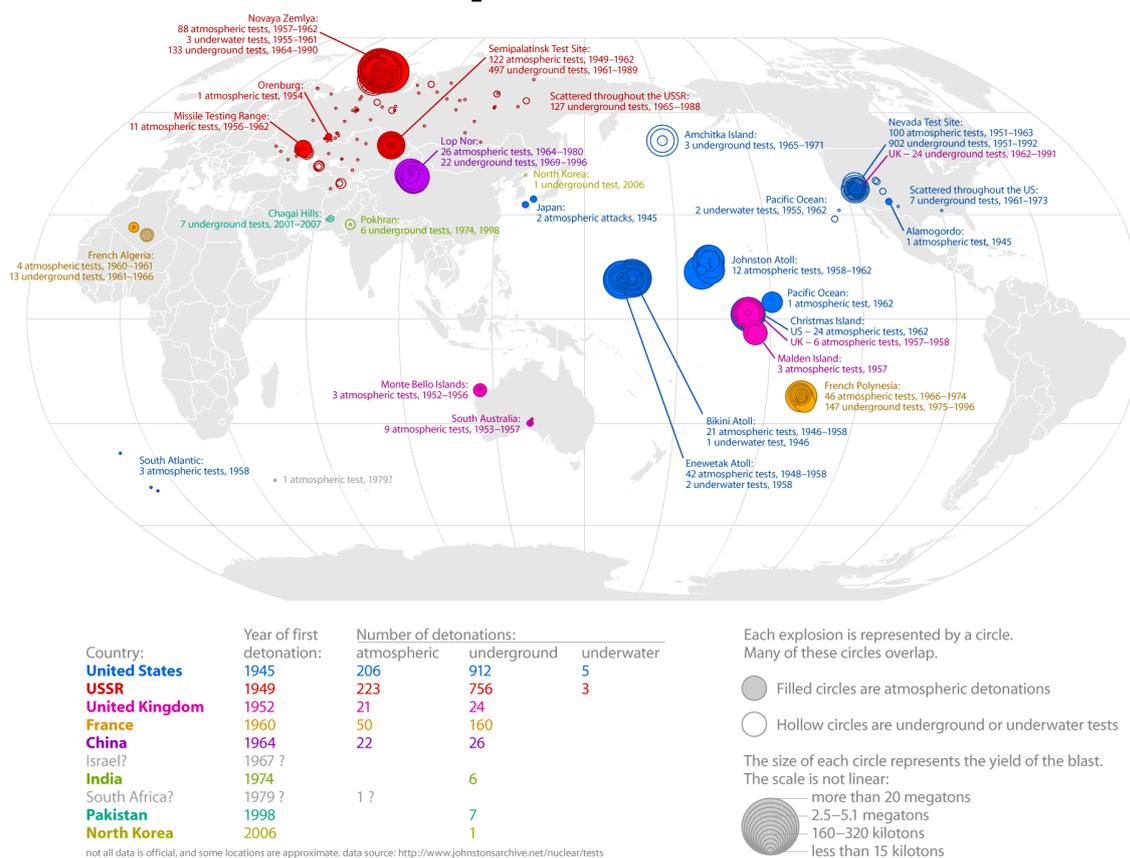


Figura 2.3: Zonas donde tuvieron lugar los test nucleares en torno a los años sesenta que propiciaron el fenómeno de fallout global. Fuente: http://cdn0.vox-cdn.com/uploads/chorus_asset/file/2315426/nuclear_explosions_since_1945.0.png

Por ejemplo, el ^{137}Cs , al ser más volátil, habría alcanzado distancias mayores, mientras que los actínidos se habrían depositado en zonas más cercanas a la central. Los residuos derivados de las pruebas nucleares de mayor potencia, se habrían distribuido a escala global entre los hemisferios Norte y Sur.

Pasamos a describir cómo se producen los radionucleidos de interés que mediremos (se puede consultar un cuadro resumen en la Tabla 2.2):

- ^{239}Pu . Este radionucleido es utilizado ampliamente en armamento nuclear y como combustible de centrales nucleares. Su producción comienza con la captura neutrónica por parte del ^{238}U , dando lugar a ^{239}U y, después de dos desintegraciones β^- , teniendo como intermediario el ^{239}Np , se produce ^{239}Pu .

Elemento	Fallout		Chernobyl	
	Actividad (PBq)	Masa (kg)	Actividad (PBq)	Masa (kg)
^{137}Cs	258.3	77.4	38	118
^{239}Pu	6.52	2827.2	0.024	104
^{240}Pu	4.35	515.6	0.03	357
^{241}Pu	9.5	2.48	5.1	13
^{236}U	87	1150		

Tabla 2.1: Actividades y masas de los elementos que se van a tratar en este trabajo liberados en Chernóbil y en los test de armamento nuclear con un máximo en 1963 [4, 5, 6]. Los valores para el ^{137}Cs y ^{241}Pu han sido corregidos a 2018, año de recogida de las muestras.

- $^{240,241}\text{Pu}$. El ^{240}Pu es producido mediante captura neutrónica por parte del ^{239}Pu y, a su vez, mediante el mismo procedimiento, se obtiene ^{241}Pu a partir de ^{240}Pu .
- ^{236}U y ^{137}Cs . Ambos radionucleidos provienen del ^{235}U , muy utilizado como combustible de centrales y en armamento. Dicho elemento, al absorber un neutrón, se desintegra experimentando fisión o captura neutrónica simple, dando lugar a ^{236}U en este último caso. Si ocurre lo primero, uno de los posibles productos de fisión es el ^{137}Cs . Otras dos formas de producción de ^{236}U es, por un lado, la desintegración α del ^{240}Pu ($I = 1$) y, por otro, neutrones rápidos ($E > 1$ MeV) que propician la reacción $^{238}\text{U}(n, 3n)^{236}\text{U}$.

La medida directa de radionucleidos antropogénicos nos aporta información sobre la existencia de contaminación, sin embargo, queda ver de dónde proviene ésta. Una forma de poder identificar el origen de los radionucleidos lo encontramos en la medida de las relaciones isotópicas como $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ y $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$, que son las que se van a medir en este trabajo.

Centrándonos en primer lugar en el caso de los isótopos de Pu, hemos comentado que el ^{239}Pu es usado tanto en armamento, como en centrales nucleares y de reprocesamiento, y que a partir de tal radionucleido surge el ^{240}Pu (y a partir de éste tendríamos ^{241}Pu). Luego las relaciones $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ y $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ dependen de la composición del combustible nuclear y de su historia de irradiación. Por ejemplo, cálculos de fallout global en diversas zonas del Hemisferio Norte han llevado a un valor promedio de 0.180 ± 0.014 (71-30 N)

Elemento	$T_{1/2}$ (años)	Reacción que lo produce	Origen
^{137}Cs	30.08	Producto de fisión del ^{235}U	
^{239}Pu	24110	$^{238}\text{U}(n, \gamma)^{239}\text{U} \rightarrow ^{239}\text{U}(\beta^-) \rightarrow ^{239}\text{Np}(\beta^-) \rightarrow ^{239}\text{Pu}$	
^{240}Pu	6561	$^{239}\text{Pu}(n, \gamma)^{240}\text{Pu}$	Reactores (neutrones
^{241}Pu	14.329	$^{240}\text{Pu}(n, \gamma)^{241}\text{Pu}$	térmicos) y bombas
^{236}U	$2.342 \cdot 10^7$	$^{235}\text{U}(n, \gamma)^{236}\text{U}$ $^{238}\text{U}(n, 3n)^{236}\text{U}$ $^{240}\text{Pu}(\alpha)^{236}\text{U}$	nucleares (neutrones rápidos)

Tabla 2.2: Períodos de semidesintegración $T_{1/2}$, y formación de los radionucleidos de origen antropogénico que vamos a medir en este trabajo. Información recogida de [7].

[8] para la relación $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, y en cuanto a Chernóbil se ha medido un valor para la misma relación de 0.408 ± 0.003 [9] en una zona afectada por el accidente. Así, las relaciones de Pu resultan muy útiles a la hora de identificar y justificar el origen de la contaminación debido, también, a su comportamiento químico. En un medio acuoso, el Pu se asocia esencialmente a las partículas en suspensión, incorporándose finalmente la sedimento. Por tanto, su presencia en un estrato en particular puede relacionarse con un evento en particular de contaminación.

Según lo anterior, si, por ejemplo, medimos valores considerablemente más altos que relativo al fallout global, estaríamos viendo contaminación de otras fuentes como podrían ser, en la zona del Mar Negro, Chernóbil o posibles vertidos de las plantas de reprocesamiento y lo mismo se aplica a la relación $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ (En el Capítulo 7 daremos más detalles sobre valores característicos según la fuente de contaminación con el motivo de comparar nuestros resultados).

En cuanto al ^{236}U y ^{137}Cs , sus comportamientos son distintos al de isótopos de plutonio, en tanto que presentan una mayor solubilidad en agua marina, lo que hace difícil identificar fuentes de contaminación utilizando estos dos radionucleidos. No obstante, suelen producir también marcadores cronológicos en testigos sedimentarios que pueden usarse para datación [10]. Por otro lado, hay presente cierta cantidad de ^{236}U en el medio

ambiente de forma natural (unos pocos kg [11]), mientras que ^{238}U también es de origen natural. En la corteza terrestre tenemos un valor general de la relación isotópica $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ del orden de 10^{-12} [12], luego encontrar valores más altos que éste será indicativo de la existencia de contaminación debida a ^{236}U antropogénico.

En definitiva, en base a los datos que podemos ver en la Figura 2.2 y sabiendo cómo se producen los radionucleidos de interés, podemos adelantar que, en principio, esperaríamos ver un pico de actividad debido al fallout global, que se correspondería con el comienzo de los años 1960, si es que el testigo no ha sido afectado por otras fuentes de contaminación. En ese pico deberían obtenerse las relaciones isotópicas de Pu esperadas para esta fuente de contaminación. Si se observase una tendencia diferente en la señal de Pu, habría que valorar:

- i) La influencia de otras posibles fuentes de contaminación al Mar Negro
- ii) Una falta de coherencia temporal en la señal preservada en el testigo de sedimento
- iii) Una combinación de ambos efectos

Capítulo 3

Muestras utilizadas

En esta parte haremos una breve descripción del Mar Negro, la región de la que procede el testigo de sedimento que vamos a estudiar. Comentaremos sus principales características, así como las posibles vías de contaminación radioactiva que ha podido sufrir este lugar. Por último, hablaremos de la necesidad de hacer datación sobre las muestras estudiadas y las ventajas que esto nos puede brindar.

3.1. Área de muestreo

Las muestras fueron recogidas en el año 2018 en el Mar Negro, exactamente, en las coordenadas $43^{\circ}44'930''\text{N}$, $31^{\circ}02'405''\text{E}$ a una profundidad de 1499 m y con código MN200. Teniendo en cuenta un mapa en profundidad del lugar, como el que podemos ver en la Figura 3.1, vemos que la recogida de muestras se hizo alrededor de una pendiente marina, zonas con alta probabilidad de removilización de sedimentos.

Una característica reseñable del Mar Negro es la existencia de una zona anóxica. Dicha zona limita la vida animal y, por tanto, reduce los efectos de bioturbación (movilización de sedimentos debido a seres vivos), asimismo, también afecta el comportamiento geoquímico de ciertos elementos y comprende las zonas más profundas del Mar Negro [2, 3]. El uranio, por ejemplo, estaría presente en la columna de agua en formas más reducidas y, por tanto, con mayor tendencia a asociarse a partículas que en zonas más oxigenadas [13].

Otro factor a tener en cuenta a la hora de interpretar los resultados y discernir entre ciertas fuentes de contaminación es ver los posibles caminos de llegada de ésta hasta el Mar Negro, en este caso. Por vía aérea tenemos el fenómeno de fallout global y Chernóbil



Figura 3.1: Perfil en profundidad del Mar Negro. El punto amarillo indica la zona donde se han recogido las muestras que se analizan en este trabajo. Fuente: <https://blogcatedranaval.com>

que hemos descrito en el capítulo anterior, mientras que por vía fluvial nos fijaremos en el río Dniéper y Danubio, pues ambos ríos portan contaminación procedente del accidente de Chernóbil [2]. Por último, se sabe plantas de reprocesamiento funcionales operando en torno a la zona del Mar Negro [2].

Todos estos datos habrá que tenerlos en cuenta a la hora de interpretar los resultados obtenidos.

3.2. Características de las muestras y su datación

El proceso de recogida de las muestras comienza con un dispositivo llamado *corer* (véase la Figura 3.2), que es un cilindro de dimensiones conocidas que se introduce en el suelo hasta la profundidad deseada. Lo que se recoge es, por tanto, barro del fondo acuático. Posteriormente, la columna de material se congela, y es en ese momento cuando se empieza a cortar dando lugar a un conjunto de muestras con una profundidad asociada, según el tipo de resolución que queramos. Se finaliza, una vez descongeladas las muestras, con un secado para después moler cada una de ellas dejándolas lo más homogéneas posibles.

Las diez muestras de sedimentos que llegaron a nosotros venían ya divididas según la profundidad de recogida. La resolución con la que hemos contado ha sido de 0.5 cm, es decir, los cortes para obtener cada una de las muestras se han hecho cada 5 mm.



Figura 3.2: Recogida de sedimentos mediante el uso de un *corer*.

La profundidad de cada una ellas, así como la masas que recibimos se pueden ver en el Apéndice A, Tabla [A.1](#).

Otro aspecto que nos puede ayudar a la hora de estudiar los resultados que obtengamos a partir de las medidas, es hacer una datación sobre las muestras. Esto, usualmente, permite asignar a cada profundidad una edad y, por tanto, ayudar a identificar fuentes de contaminación que sean conocidas como Chernóbil en 1986 o el fallout global en torno a 1963. Sin embargo, debido a la problemática que hemos indicado anteriormente respecto al punto de recogida, la interpretación de la información que obtengamos mediante los métodos de datación se puede complicar considerablemente.

Capítulo 4

Métodos de datación mediante ^{210}Pb

En este capítulo vamos a presentar la técnica de datación basada en ^{210}Pb , que se pretende aplicar en este trabajo. El objetivo es la construcción del perfil de actividades de ^{210}Pb , necesario para llevar a cabo la datación. Veremos que es necesario la aplicación de una serie de modelos físico-matemáticos para conseguir una relación entre la profundidad del sedimento y la edad. También utilizaremos los perfiles de ^{137}Cs e isótopos de Pu como marcadores cronológicos, pues conocemos las posibles fuentes que han afectado al Mar Negro. En este sentido, utilizamos la información que nos brinda los perfiles de ^{137}Cs y Pu como complemento a la datación por ^{210}Pb .

4.1. Fundamentos del método de datación por ^{210}Pb

El ^{210}Pb ($T_{1/2}=22.2$ años) es un radionucleido que forma parte de la cadena natural del ^{238}U (véase la Figura 2.1) y el valor de su período de semidesintegración hace que sea útil para datar muestras de hasta unos 150 años [14, 15]. Para comprender la utilidad de este elemento como trazador en datación tenemos primero que fijarnos en el concepto de equilibrio secular y, concretamente, en el ^{222}Rn , también miembro de la cadena del ^{238}U .

Focalizamos nuestra atención sobre el ^{222}Rn , que suponemos en un principio que se encuentra en equilibrio secular con el resto de elementos de la cadena. Sin embargo, la especie mencionada anteriormente es un gas noble y, por tanto, parte de él puede emanar hasta salir a la superficie, donde comenzará a decaer con su semivida según

$$A(t) = A(0)e^{-\lambda t}, \quad \lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}. \quad (4.1)$$

Uno de los productos es el ^{210}Pb (véase la Figura 4.1), que, al no ser volátil, se asocia con

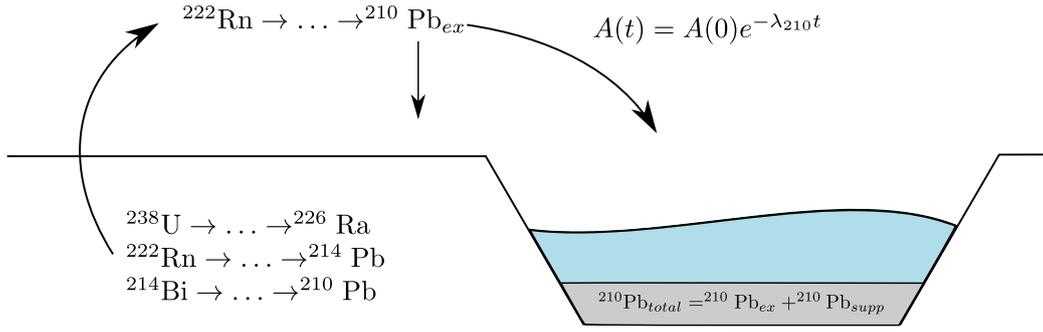


Figura 4.1: Esquema del ciclo que sigue el ^{210}Pb .

aerosoles y precipita con éstos formando las distintas capas de sedimento. Por otro lado, el ^{238}U naturalmente presente en el sedimento decae a ^{226}Ra que, a su vez, produce ^{210}Pb . Este ^{210}Pb *in situ* estaría en equilibrio secular con el ^{238}U . Diferenciamos en este caso dos tipos de ^{210}Pb , el *supported* $^{210}\text{Pb}_{sup}$, que queda en el suelo decayendo con el período de semidesintegración del ^{238}U , y el que decae con su propio período de semidesintegración llamado en exceso o *unsupported*, $^{210}\text{Pb}_{ex}$. Este último caería a la superficie acuática emigrando por la columna de agua hasta depositarse en el sedimento, al crecer éste, cada capa queda marcada por una cierta cantidad de $^{210}\text{Pb}_{ex}$.

Es el $^{210}\text{Pb}_{ex}$, que decae con su propio período de semidesintegración el que nos vale para hacer datación, sin embargo, la actividad de ^{210}Pb medida se corresponderá con la suma de ambas fracciones

$$^{210}\text{Pb} = ^{210}\text{Pb}_{ex} + ^{210}\text{Pb}_{sup}. \quad (4.2)$$

El método que vamos a seguir en este trabajo para el cálculo del $^{210}\text{Pb}_{sup}$ es utilizar el fenómeno de equilibrio secular, pues bajo esta condición las actividades del $^{210}\text{Pb}_{sup}$ y ^{226}Ra son iguales, sin embargo, aquí utilizaremos ciertas emisiones de otros dos radionucleidos, que también pertenecen a la misma cadena radioactiva, también en equilibrio secular con los anteriores, estos son, el ^{214}Pb y ^{214}Bi (véase la Figura 2.1), debido a su facilidad de medida por sus cortos períodos de semidesintegración (véase el Capítulo 5). Para la estimación de edades de las distintas capas del sedimento, nos apoyaremos en dos modelos físico-matemáticos que pasamos a describir a continuación.

4.1.1. Algunos modelos matemáticos

En esta sección vamos a desarrollar modelos físico-matemáticos que nos permitirán relacionar la profundidad de la capa de sedimento con la edad en la que éste fue formado.

Expondremos dos de ellos: CIC (*Constant Initial Concentration*) y CRS (*Constant Rate of Supply*), que son los más ampliamente utilizados en la literatura.

Modelo CIC

Este modelo [14] parte de la hipótesis de que la concentración en actividad inicial para cada una de las capas de sedimento tienen el mismo valor en el momento de su formación, es decir, si llamamos $C_{i,0}$ a la concentración en actividad de la capa i de la columna de sedimento en el momento de su formación, bajo esta hipótesis tenemos que $C_{i,0} = C_0 \forall i$. Por tanto, una vez transcurrido un tiempo t , la actividad de $^{210}\text{Pb}_{ex}$ medida en cada capa será

$$C_i(t) = C_0 e^{-\lambda_{210} t_i} = C_0 e^{-(\lambda_{210}/r) \cdot z_i}, \quad (4.3)$$

donde z es la profundidad y r la tasa de sedimentación (espesor de materia acumulada por unidad de tiempo). Despejando el tiempo llegamos a

$$t_i(z_i) = \lambda_{210}^{-1} \ln \left[\frac{C_0}{C_i(z_i)} \right]. \quad (4.4)$$

Este tiempo, $t(z)$ es el que nos dice cuándo se formó el estrato de sedimento i . De esta forma podemos asociar una edad a cada una de las capas de sedimento. Sin embargo, queda ver cómo podemos obtener C_0 . El método que se se ha seguido aquí consiste en tener en cuenta (4.3) y aplicarle el logaritmo neperiano obteniendo

$$\ln C(z_i) = \ln C_0 - \frac{\lambda_{210}}{r} z_i, \quad (4.5)$$

donde z es conocido y $C(z)$ puede ser medido experimentalmente. Podemos hacer, en definitiva, un ajuste lineal con el que obtener $\ln C_0$ y aplicar (4.4).

Como dijimos en un principio, la hipótesis que permite desarrollar este modelo hace que tengamos muy en cuenta el tipo de zona de donde procede el testigo, pues lugares con alta actividad natural o artificial (entendiendo esto como fenómenos que puedan favorecer la movilización de sedimentos) pueden llevar a dificultades en la interpretación de la información que sacamos con este modelo.

Modelo CRS

El segundo modelo que vamos a describir [14, 15, 16] parte de la hipótesis donde consideramos constante la aportación de $^{210}\text{Pb}_{ex}$ al medio. Es decir, el flujo de actividad por unidad de área y tiempo P de $^{210}\text{Pb}_{ex}$ es constante.

Comenzamos calculando la actividad acumulada (expresada en actividad por unidad de superficie) hasta una cierta profundidad z , formada en un tiempo t según

$$A_z = \int_0^t dt P e^{-\lambda_{210}t} = \frac{P}{\lambda_{210}} [1 - e^{-\lambda_{210}t}]. \quad (4.6)$$

Ahora calculamos la actividad acumulada total $A(\infty)$

$$A(\infty) = \int_0^{\infty} dt P e^{-\lambda_{210}t} = \frac{P}{\lambda_{210}}. \quad (4.7)$$

Lo siguiente que hacemos es combinar (4.6) y (4.7) teniendo en cuenta que, por hipótesis, P es constante llegando a

$$A(\infty) = \frac{A_z}{[1 - e^{-\lambda_{210}t}]}, \quad (4.8)$$

de donde, finalmente, despejamos el tiempo t de formación de la capa de sedimento

$$t = \frac{1}{\lambda_{210}} \ln \left[\frac{A(\infty)}{A(\infty) - A_z} \right], \quad (4.9)$$

obteniendo una relación entre el tiempo de formación de la capa y la actividad.

4.2. Marcadores cronológicos

Como comentamos al principio de este capítulo, es posible apoyarse en los perfiles de Pu y ^{137}Cs para poder identificar fuentes de contaminación, suponiendo que el testigo no ha sido perturbado y que, por tanto, no ha habido mezcla de estratos. Recordemos que estos radionucleidos tienen un origen antropogénico y su presencia se debe a las acciones humanas. En la Figura 2.2 veíamos, en torno al año 1963, el pico de actividad nuclear debido a pruebas armamentísticas que se llevaron a cabo a cielo abierto en diferentes regiones del mundo (Figura 2.3). Los radionucleidos liberados se distribuyeron por todo el planeta por lo que en una zona donde no ha habido fuentes locales o regionales de contaminación esperaríamos encontrar un máximo que asociaríamos a ese fallout global. Este máximo podríamos usarlo para corroborar nuestro modelo de datación pudiéndolo ubicar en el tiempo y corroborando con la datación que obtenemos a partir del ^{210}Pb . Así, en el caso de que hubiese contaminación asociada a Chernóbil, deberíamos esperar un segundo pico de actividad, aparte del relativo al fallout. Este segundo máximo sería superior o inferior al del global fallout dependiendo de la influencia que haya tenido el accidente nuclear sobre la región.

Capítulo 5

Sistemas experimentales y metodología de medida

En este capítulo se hará una breve descripción de los sistemas experimentales y metodología que se ha utilizado para poder llevar a cabo las medidas. Comenzaremos justificando la necesidad de utilizar las técnicas de espectrometría gamma y AMS según los radionucleidos que queramos medir, continuando con las descripciones generales del sistema de medida y cómo procederemos en cada caso. Asimismo, también daremos detalles sobre el análisis de datos realizado en ambas técnicas.

5.1. Espectrometría gamma

De los radionucleidos artificiales de interés mencionados en el Capítulo 2 mediremos el ^{137}Cs y el ^{210}Pb mediante espectrometría gamma. El porqué de utilizar dicha técnica lo encontramos en los esquemas de desintegración de los citados radionucleidos. En la Figura 5.1 y 5.2 podemos observar los esquemas relativos al ^{137}Cs , ^{210}Pb y ^{214}Bi , encontrándose estos dos últimos en equilibrio secular con el ^{226}Ra . Estudiaremos las emisiones de 661.7 keV ($I = 85.10\%$) para el Cs y la de 46.5 keV ($I = 4.25\%$) para el ^{210}Pb . En el caso del ^{214}Pb y ^{214}Bi , solo nos fijaremos en las emisiones más probables (véase la Figura 5.2) que mostramos en la Tabla 5.1.

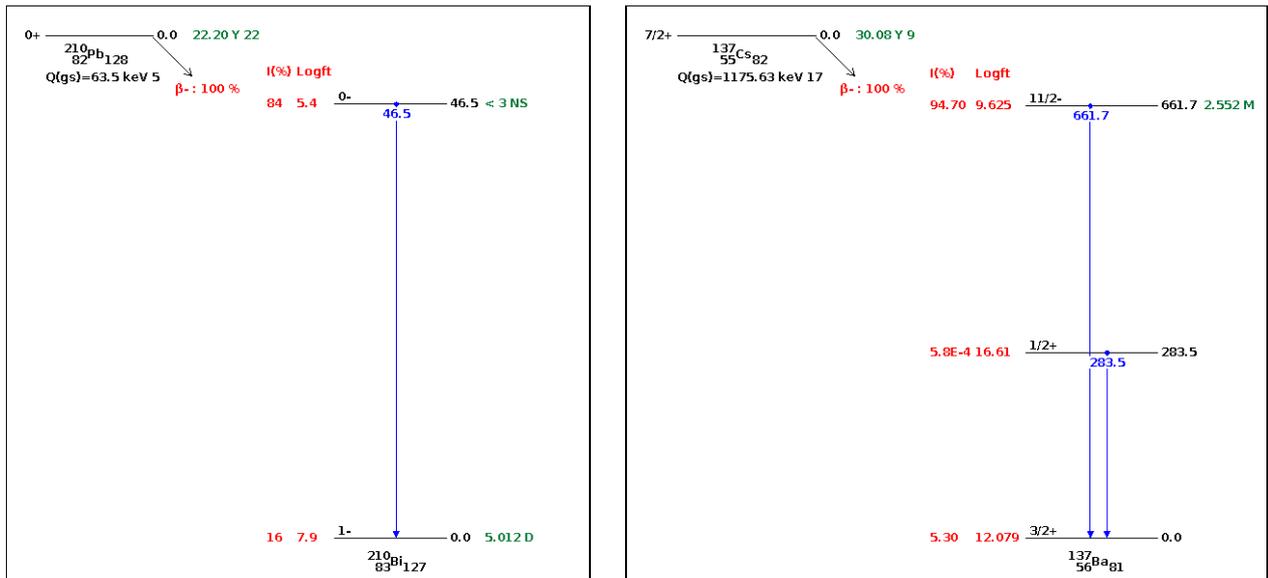


Figura 5.1: A la izquierda, el esquema de desintegración del ^{210}Pb y a la derecha el de ^{137}Cs . Fuente: <https://www.nndc.bnl.gov/nudat2/>

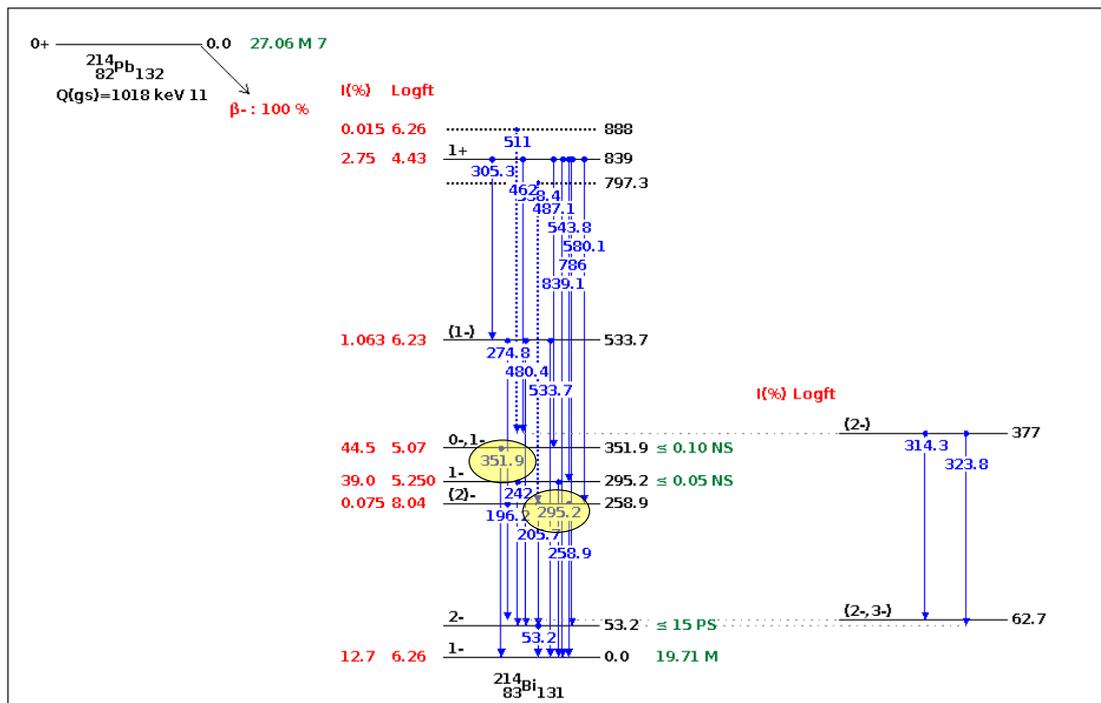


Figura 5.2: Esquema de desintegración del ^{214}Bi . Fuente: <https://www.nndc.bnl.gov/nudat2/>

Las medidas de espectrometría gamma fueron hechas en el laboratorio de espectrometría gamma de la Facultad de Física utilizando un detector HPGe (XtRa) (del inglés *High Purity Germanium*) de tipo P [17, 18], esto es, un detector de semiconductor, ampliamente utilizados para este tipo de aplicaciones por su gran resolución en energía, además, es un espectrómetro de bajo fondo y, por ello, orientado a la determinación de muy pequeñas

Elemento	Energía (keV)	Intensidad (%)
^{137}Cs	661.657	85.10
^{210}Pb	46.539	4.25
^{214}Pb	295.223	18.42
	351.932	35.60
^{214}Bi	609.320	45.49
	1120.294	14.92
	1764.491	15.30

Tabla 5.1: Emisiones de interés para la técnica de espectrometría gamma. Fuente: <https://www.nndc.bnl.gov/nudat2/>

actividades, encontrándose blindado. Dicho blindaje consiste en una cobertura de plomo y cobre como podemos ver en la Figura 5.9 (más adelante daremos más detalles sobre el blindaje). En general, a la hora de trabajar con un detector y poder sacar información de las medidas que hagamos, esto es, hacer un buen análisis de datos, es necesario proceder a realizar una calibración en energía y en eficiencia, y minimizar y caracterizar lo mejor posible el fondo ambiental que afecta. Todo ello nos permitirá calcular la concentración en actividad A según la conocida ecuación

$$A = \frac{N'}{t \varepsilon I m}, \quad (5.1)$$

donde $N' = N - N_f(t/t_f)$ son las cuentas netas de la emisión (restado el fondo N_f , medido en un tiempo t_f), t el tiempo de adquisición del espectro de la muestra, ε es la eficiencia del fotopico (picos de aspecto gaussiano que podemos ver en los espectros como consecuencia de la deposición de energía por parte de los fotones en el detector), I la intensidad de la emisión, y m la masa de la muestra utilizada en la medida. Son todos estos aspectos los que pasamos a describir a continuación.

5.1.1. Calibración en energía

El primer paso para comenzar el análisis de datos en espectrometría gamma es construir una calibración en energías para tener una relación entre los canales, Ch (8192 en nuestro caso) y la energía, E , con la que podamos identificar las emisiones de cada uno de los picos y, en última instancia, al elemento que corresponden. Para este procedimiento

Elemento	Energía (keV)	Canal en XtRa
^{133}Ba	53.61 ± 0.01	83.80 ± 0.09
	80.997 ± 0.001	167.15 ± 0.04
	276.398 ± 0.002	752.38 ± 0.06
	302.853 ± 0.001	831.57 ± 0.04
	356.017 ± 0.002	990.71 ± 0.03
	383.851 ± 0.003	1074.15 ± 0.05
^{137}Cs	661.657 ± 0.003	1905.93 ± 0.03
^{60}Co	1173.237 ± 0.004	3437.78 ± 0.03
	1332.501 ± 0.005	3914.72 ± 0.03

Tabla 5.2: Emisiones utilizadas para la calibración en energía del detector HPGe (XtRa). Datos proporcionados por el Dr. Juan Mantero.

utilizamos las fuentes puntuales de emisiones conocidas que vemos en la Tabla 5.2.

Aquí mostraremos dos tipos de ajustes hechos para conseguir la calibración, uno lineal y otro cuadrático según

$$E = a \cdot Ch + b, \quad (5.2)$$

$$E = \alpha \cdot Ch^2 + \beta \cdot Ch + \gamma. \quad (5.3)$$

La mejor opción sería hacer un ajuste cuadrático, sin embargo, en ocasiones uno lineal es suficiente. Veremos cómo discernir entre ellos dos atendiendo a los residuos de los datos de ajuste, pues estos nos darán una medida de la calidad de cada una de las interpolaciones, calculados según

$$\frac{E_{teo} - E_{ajuste}}{E_{teo}} \cdot 100, \quad (5.4)$$

donde E_{teo} es la energía de las emisiones en la Tabla 5.2 y E_{ajuste} la calculada con los dos ajustes que hacemos.

Los valores de los distintos parámetros de ajuste, fruto de representar la energía frente al canal correspondiente (datos de la Tabla 5.2), los podemos ver en la Tabla 5.3.

En cuanto a los residuos, nos fijamos en la Figura 5.3 y comprobamos que el ajuste cuadrático es algo mejor que el lineal, si tenemos en cuenta que para los dos primeros puntos la diferencia no supera el 1.5 %, al contrario de lo que ocurre en el caso lineal llegando al 3.5 %. Sin embargo, el coeficiente α es muy pequeño en comparación a los demás,

Ajuste lineal	$a = 0.333956 \pm 0.000005$ (keV/Ch)
	$b = 25.157 \pm 0.009$ (keV)
Ajuste cuadrático	$\alpha = (6.3 \pm 0.8) \cdot 10^{-9}$ (keV/Ch ²)
	$\beta = 0.33395 \pm 0.00001$ (keV/Ch)
	$\gamma = 25.170 \pm 0.012$ (keV)

Tabla 5.3: Valores de los distintos coeficientes de la calibración en energía, tanto para el ajuste lineal, como cuadrático. Dichos ajustes se han calculado utilizando el programa informático MATLAB.

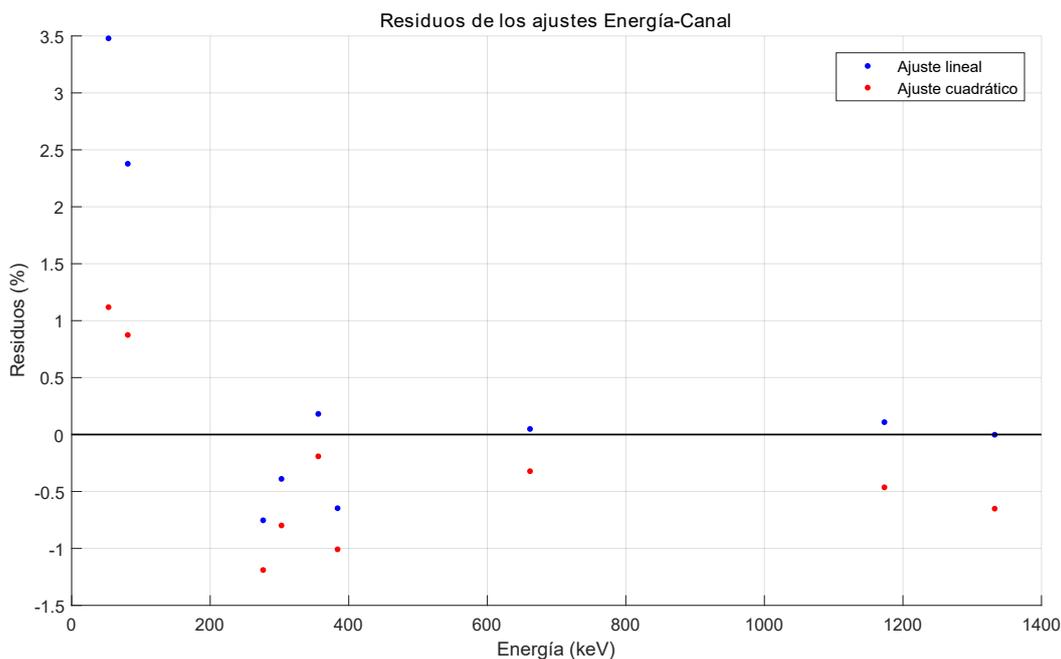


Figura 5.3: Residuos de los ajustes para la calibración en energía, tanto para el ajuste lineal, como el cuadrático en el caso del detector HPGe (XtRa).

lo que hace que podamos utilizar la calibración lineal sin ningún tipo de preocupación.

Una vez llevada a cabo la calibración en energía podremos identificar las emisiones correspondientes que vemos en los espectros. Esta información nos basta para poder determinar las cuentas netas correspondientes a cada fotopico. Para la integración de los fotopicos utilizamos el programa informático Genie 2000 integrado en los equipos del laboratorio de espectrometría gamma, que nos permite identificar de forma individual cada una de las emisiones, hacer un ajuste gaussiano e integrar para obtener las cuentas netas sobre los espectros obtenidos. Todos los espectros que hemos analizado tienen el mismo aspecto, lo que es de esperar, pues analizamos muestras ambientales. En todos ellos se han comprobado que estén las emisiones características de muestras ambientales, esto es,

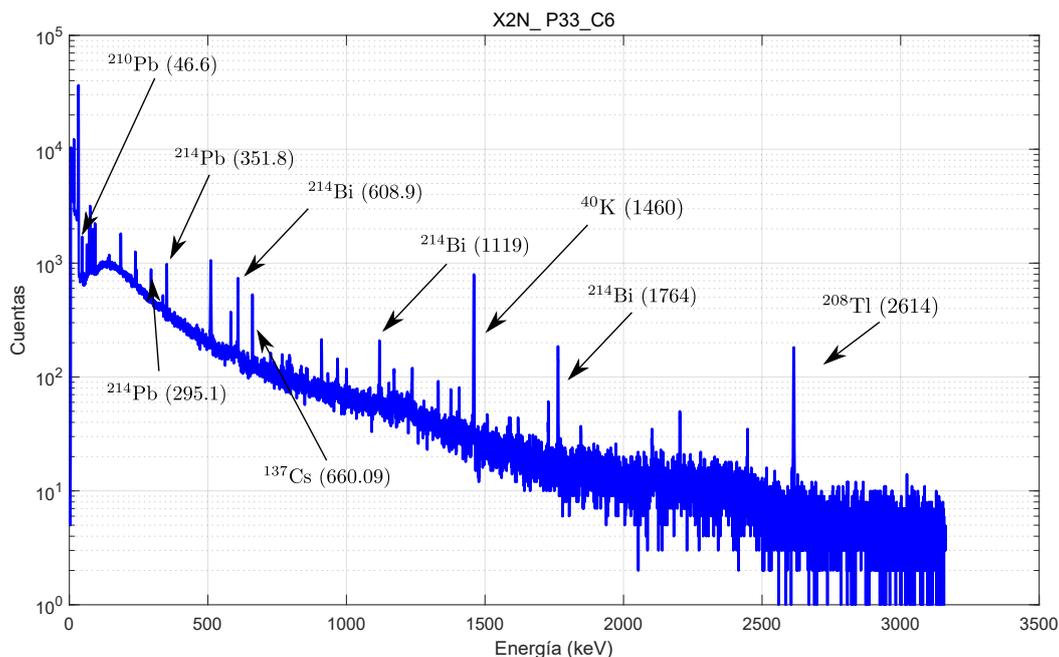


Figura 5.4: Espectro medido en el HPGe (XtRa) para la muestra C6 junto con las principales emisiones que se estudian en este trabajo, pertenecientes a la cadena del ^{238}U . También mostramos la emisión de ^{40}K y la de ^{208}Tl perteneciente a la cadena de ^{232}Th . Las energías que aparecen están en keV.

debidas a las cadenas naturales del ^{238}U y ^{232}Th , y la emisión de ^{40}K . Un ejemplo del tipo de espectros que medimos lo vemos en la Figura 5.4. El tiempo de adquisición, por otro lado, nos lo da el programa con el que grabamos el espectro (Analizador Multicanal).

5.1.2. Calibración en eficiencia

La calibración en eficiencia será fundamental a la hora de calcular las concentraciones en actividad de los radionucleidos y así obtener su perfil de actividades. Además, este parámetro nos informa sobre las emisiones procedentes de la muestra que realmente llegan al detector, depositando toda su energía en el volumen activo del mismo (fotopico), y no se pierden por el camino, o en la propia muestra, dándonos información sobre las posibilidades que tenemos de medir en un cierto rango de energías. Un ejemplo de curva de eficiencia la podemos ver en la Figura 5.5, donde observamos una bajada de eficiencia tanto a bajas, como a altas energías. La subdenominación XtRa (eXtended Range) hace posible ensanchar la curva de eficiencia permitiendo así una mejor medida de emisiones de bajas energías debido a una ventana delgada de carbon-epoxy [19].

La calibración la construimos utilizando una muestra patrón que contenga radionucleidos que emitan en el rango de energía en el que lo hacen nuestras muestras. La muestra

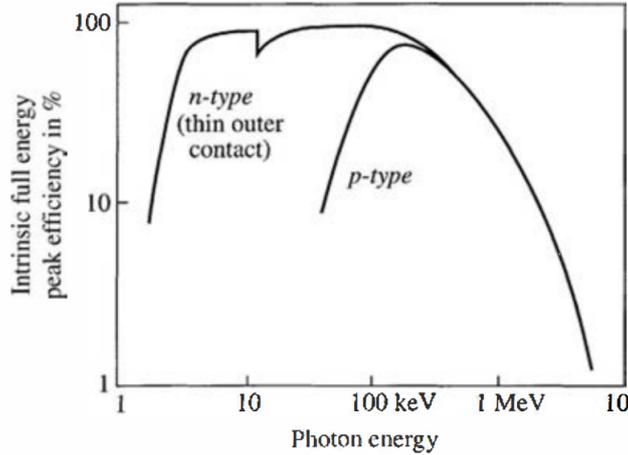


Figura 5.5: Curva de eficiencia típica de un detector HPGe, en nuestro caso el cristal de Ge es de tipo P. Fuente: [17].

patrón utilizada, IAEA_U, y suministrada por la Agencia Internacional de la Energía Atómica (siglas en inglés IAEA), contiene mineral de uranio más polvo de sílice (óxido de silicio), permitiendo emular sedimentos y ofreciéndonos un rango de energías desde los 45.6 keV, emisión del ^{210}Pb (bajas energías). Además, hay que llevar a cabo una calibración en eficiencia para cada una de las geometrías que vayamos a utilizar, P33 y P5mL. La primera denominación hace referencia a una petri de volumen 10 mL (diámetro de 33 mm), mientras que la segunda a un volumen de 5 mL. Para el cálculo de la eficiencia, en el caso de cada emisión, utilizamos la ecuación

$$\varepsilon_p = \frac{N'_p}{t_p I m_p A_p(0) e^{-\lambda\tau}}, \quad (5.5)$$

donde $A_p(0)$ y τ (diferencia entre el tiempo de referencia de la muestra patrón y la obtención del espectro) son parámetros conocidos, pues el patrón está caracterizado [19]. Finalmente, para conseguir la calibración en eficiencia representamos $\ln \varepsilon$ vs. $\ln E$ y con dicha curva podremos hacer una interpolación a la emisión que necesitemos y aplicar (5.1).

Lo descrito anteriormente se correspondería con el proceso general de obtención de una curva de eficiencia, sin embargo, a la hora de dar resultados de la mejor calidad posible hay que tener en cuenta una serie de correcciones debido a ciertos fenómenos que pueden afectar a la eficiencia. En este trabajo se han llevado a cabo correcciones debido al fenómeno de autoabsorción.

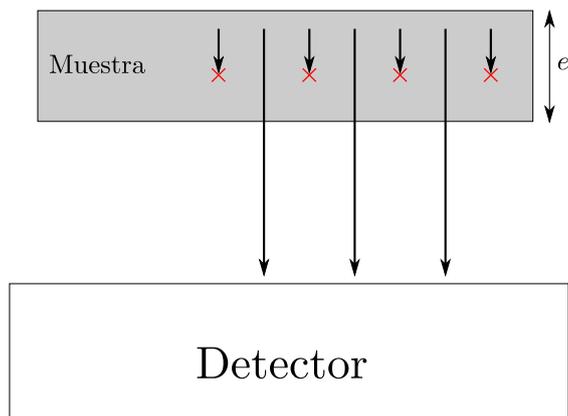


Figura 5.6: Representación del efecto de autoabsorción donde esquematizamos la posible atenuación de ciertas emisiones procedentes de la muestra.

Corrección por autoabsorción

El efecto de autoabsorción [19] (véase la Figura 5.6) lo vemos en muestras que poseen un cierto volumen y, por tanto, existe la posibilidad de que fotones procedentes de dichas muestras se absorban en la misma, no pudiendo llegar al detector, afectando a la eficiencia del mismo. Este fenómeno adquiere importancia a bajas energías, como ocurre con la emisión de 46.5 keV del ^{210}Pb .

Para poder cuantificar el efecto definimos el llamado factor de autoabsorción f según la expresión [19]

$$\varepsilon_m = f\varepsilon_p, \quad (5.6)$$

con ε_m la eficiencia de la muestra y ε_p la eficiencia de una muestra patrón. Es decir, veremos las correcciones a la curva de eficiencia al utilizar nuestras muestras reales y la muestra patrón IAEA_U en las mismas condiciones y con las mismas geometrías. Luego, si hay alguna diferencia, esto es, f no se acerca a la unidad, serán debido a la composición y densidad.

El método que vamos a utilizar para el cálculo de f es el de transmisión directa descrito en [19], y que consiste en situar un conjunto de fuentes puntuales (^{210}Pb , ^{57}Co , ^{133}Ba , ^{137}Cs y ^{60}Co) en el rango de energías en que trabajamos, colocadas encima de las muestras para obtener sus espectros de transmisión (véase la Figura 5.9). En el caso que nos ocupa, hemos hecho el experimento con las dos geometrías, P5mL y P33, utilizando para la primera la muestra C1 y, para la segunda, la muestra C8, así como el patrón IAEA_U también en ambas geometrías. Finalmente, para el cálculo experimental de f

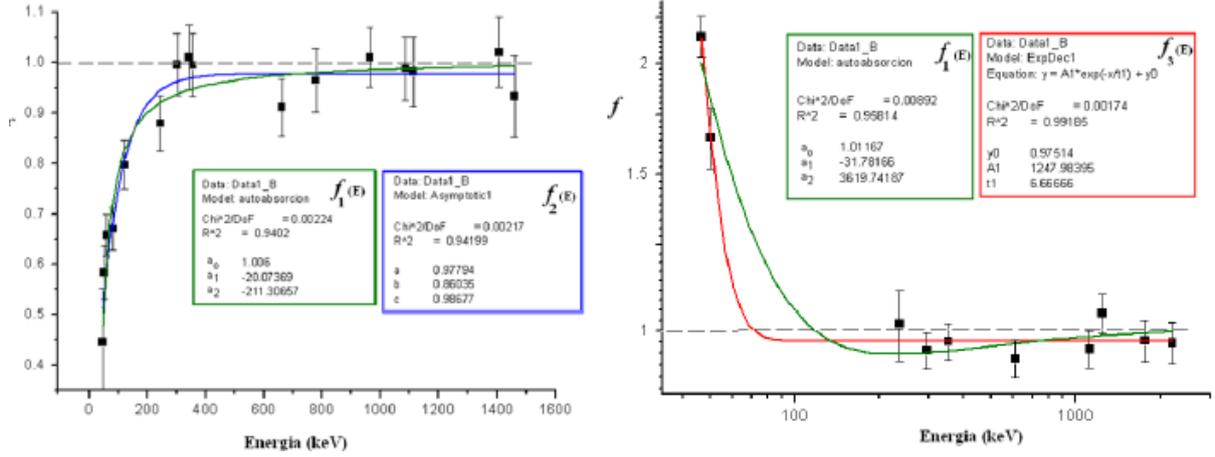


Figura 5.7: Posibles comportamientos, de carácter asintótico, que puede presentar el coeficiente de auto-absorción f . Fuente: [19].

aplicamos [19]

$$f = \frac{1 - R/P}{\ln(P/R)}, \quad (5.7)$$

donde R es la tasa de cuentas debida al conjunto muestra más fuentes, y P es la tasa del conjunto patrón más fuentes. Hay dos tipos de comportamientos que puede presentar f dependiendo de la relación muestra-patrón y que podemos visualizar en la Figura 5.7. Nos concentraremos en el cálculo de f para el ^{210}Pb , pues para el resto de radionucleidos, éste es cercano a la unidad.

Introduciendo (5.6) en (5.1) encontramos

$$A_m = \frac{N'_m}{t_m \varepsilon_m I m_m} = \frac{N'_m}{t_m f \varepsilon_p I m_m}, \quad (5.8)$$

donde los subíndices m y p hacen referencia a las muestras y al patrón, respectivamente. Si dividimos ahora (5.8) con su homólogo para el patrón, esto es, calculamos A_m/A_p , nos quedaría

$$A_m = f^{-1} \frac{N'_m t_p m_p}{N'_p t_m m_m} \cdot A_p, \quad (5.9)$$

de esta forma podemos obtener la concentración de actividad de los radionucleidos naturales de interés sin tener que usar ni la I (tabulada y que añade una pequeña incertidumbre), ni procesos de interpolación en curvas de eficiencia que incrementan la incertidumbre final combinada [20].

Los valores que hemos obtenido para f usando (5.7) en el caso de la emisión de interés del ^{210}Pb los mostramos en la Tabla 5.4, donde también incluimos la emisión del ^{137}Cs como comprobación del método seguido, pues para este último el valor de f debe ser cercano a la unidad.

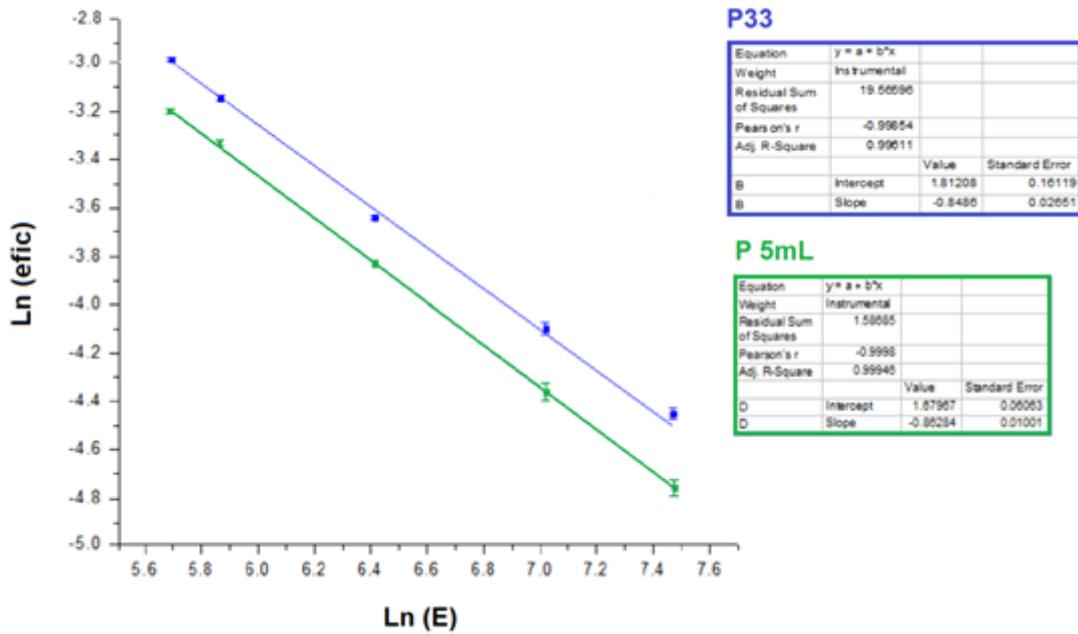


Figura 5.8: Ajustes para la obtención de las curvas de eficiencia en el caso de las dos geometrías utilizadas, P5mL y P33. Fuente: Imagen cedida por el Dr. Juan Mantero.

Elemento	Coeficiente $f \pm 0.014$	
	P33	P5mL
^{210}Pb	1.062	1.03
^{137}Cs	1.031	1.037

Tabla 5.4: Coeficientes de autoabsorción para cada una de las geometrías usadas, P33 y P5mL y para los elementos ^{210}Pb y ^{137}Cs

A tenor de los resultados obtenidos para f establecemos que no es necesaria una corrección debida al efecto de autoabsorción, tomando f como la unidad a la hora de utilizar (5.9).

Por otro lado, a la hora de aplicar (5.9), recordemos que solo nos referimos a los radionucleidos naturales y es que, debido a que el ^{137}Cs no se encuentra en el patrón utilizado, tal procedimiento indicado más arriba no es posible. En este caso sí tenemos que recurrir a la calibración en eficiencia de la que hablábamos en un principio e interpolar para calcular $\varepsilon(^{137}\text{Cs})$ y usar (5.1). El procedimiento a seguir es, como comentamos, calcular las eficiencias de fotopico de las emisiones del patrón y representar $\ln \varepsilon$ vs. $\ln E$, pero tan solo lo haremos en el rango de altas energías, donde la curva de eficiencia presenta un

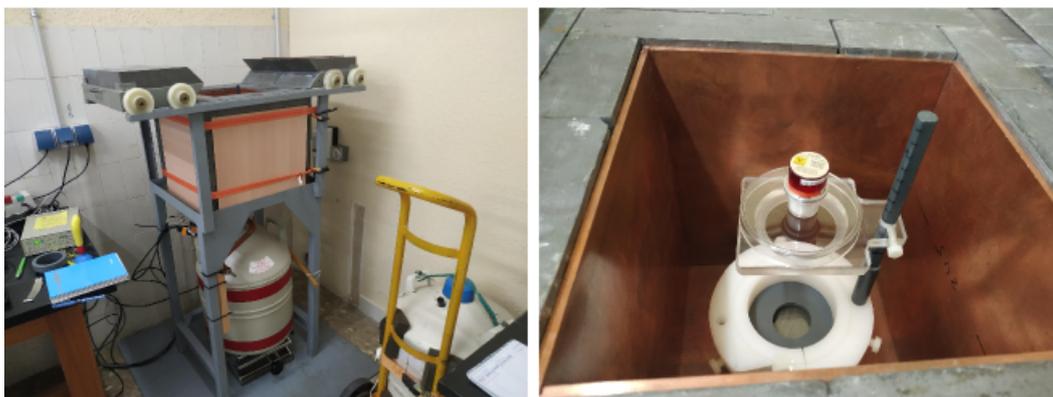


Figura 5.9: A la izquierda vemos el montaje del detector HPGe (XtRa) utilizado y a la derecha el montaje para la medida del coeficiente de autoabsorción, con una muestra y fuentes puntuales encima.

comportamiento lineal, pues ya hemos visto que no es necesario interpolar para el caso del ^{210}Pb . A la hora de producir la curva de eficiencia es necesario contar también con la corrección por suma en coincidencia que fue realizada por el Dr. Juan Mantero. En la Figura 5.8 encontramos las curvas para cada una de las geometrías utilizadas de donde obtenemos los siguientes valores para $\varepsilon(^{137}\text{Cs})$:

	P33	P5mL
$\varepsilon(^{137}\text{Cs})$	0.0247 ± 0.0020	0.0198 ± 0.0007

Tabla 5.5: Valores de la eficiencia de fotopico para el ^{137}Cs para las dos geometrías utilizadas.

Finalmente, aplicando (5.1) obtenemos la concentración en actividad para el ^{137}Cs y así su perfil de actividades.

5.1.3. Fondo que afecta al detector

Las fuentes de fondo, a la hora de medir radiación, han de ser controladas, esto es, conocer cuáles nos pueden afectar y de qué manera para poder tomar las medidas oportunas que nos permitan atenuarla lo máximo posible.

Las principales fuentes de fondo que tenemos que considerar son las siguientes [19]:

- **Radiactividad γ natural.** Debida a las cadenas de desintegración del ^{238}U y ^{232}Th , además de la emisión de ^{40}K y la radiación cósmica. Tiene especial atención aquella procedente de la cadena del ^{238}U , pues nosotros pretendemos medir emisiones procedentes de dicha cadena. Esta radiación la podemos frenar en gran medida con un

blindaje de Pb que recubre el detector, fundamentalmente por su alto Z .

- **Radiación procedente del propio blindaje.** Hay cierta contaminación intrínseca dentro del blindaje de Pb generada debido a la emisión gamma del ^{210}Pb que, precisamente, queremos medir en nuestras muestras, además de sus rayos X característicos. Para paliar esto, otro blindaje de Cu (véase la Figura 5.9), sin contaminación intrínseca, se coloca entre el de Pb y el detector. Éste permitirá atenuar las emisiones debidas al ^{210}Pb , así como los rayos X característicos del mismo producidos por el efecto de fluorescencia de rayos X, provocado por la interacción de los muones con el Pb.

Cuantificaremos el fondo con la medida de su espectro, esto es, utilizando el detector sin ningún tipo de emisor en su interior. A partir del espectro que obtengamos podremos integrar las cuentas netas de las emisiones que nos interesen y poder averiguar N_f para poder corregir las cuentas netas que midamos a partir de nuestras muestras y patrones.

5.2. Principales aspectos de la técnica de AMS y realización de medidas

En esta sección hablaremos, en primer lugar, de la composición general de un dispositivo de AMS dando una descripción de cada una de las partes. Finalmente, haremos una exposición de cómo llevar a cabo las medidas de los actínidos de interés (puesta a punto, caracterización de fondo, etc) y cómo proceder en el análisis de datos.

5.2.1. Características generales de la técnica de AMS

Los actínidos que queremos medir (^{236}U , $^{239,240,241}\text{Pu}$) en las muestras ambientales poseen períodos de semidesintegración muy altos, salvo en el caso del ^{241}Pu , (véase la Tabla 2.2) y concentraciones muy pequeñas en dichos tipos de muestras, lo que implica, según

$$A = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} N, \quad (5.10)$$

que tengan actividades muy bajas. Esto hace inviable el uso de técnicas de recuento de la actividad para su determinación en muestras naturales en la mayoría de los casos. Por

ejemplo, para una concentración típica de 10^7 átomos/g de ^{236}U en sedimentos, tendríamos una actividad de 296 mBq/g. En el caso de los isótopos mayoritarios del Pu, ^{239}Pu y ^{240}Pu , las actividades podrían llegar a ser abordadas por espectrometría alfa pero, como comentamos en la introducción, esta técnica no permite separar las emisiones de ambos. El caso del ^{241}Pu es excepcional debido a su bajo periodo de semidesintegración, y podría determinarse a partir de su emisión β^- , no obstante, las técnicas MS permiten caracterizarlo junto con los anteriores, simplificando su medida de forma significativa. Aquí entran en juego las técnicas de espectrometría de masas (MS por sus siglas en inglés *Mass Spectrometry*), con las que podemos cuantificar directamente la cantidad de radionucleido N de interés presente en la muestra. Dichas técnicas tienen en cuenta la dependencia de las trayectorias de los iones en presencia de un campo eléctrico \mathcal{E} o magnético \mathcal{B} con la masa m , energía E y carga q y así seleccionar aquellos que queramos medir.

Sin embargo, esta técnica también tiene sus limitaciones. Debido a que medimos muestras ambientales y, por tanto, las cantidades de radionucleidos son muy bajas siendo necesario eliminar el mayor fondo posible a lo largo de la medida. Parte de este fondo consiste en los llamados interferentes moleculares, que son iones con las mismas relaciones E/q y m/q que queremos medir. Aquí es donde entra en juego la técnica de AMS que supera esta limitación introduciendo un acelerador tipo tándem en cuyo interior es posible eliminar parte de dicho fondo molecular. Nosotros utilizaremos un sistema de AMS de baja energía, SARA (por sus siglas en inglés *Spanish Accelerator for Radionuclide Analysis*), presente en el CNA y cuyo terminal de aceleración proporciona un voltaje máximo de 1 MV (se asocia un voltaje de 1 MV a bajas energías debido a que, tradicionalmente, se comenzó a trabajar con terminales que proporcionaban en torno a 2.5 MV y superior).

Pasamos a describir a continuación las distintas partes del dispositivo de AMS que se ha utilizado, apoyándonos en el esquema del mismo presentado en la Figura 5.10.

En general, en AMS distinguimos tres partes diferenciadas, a saber, una zona de baja energía, el acelerador y una zona de alta energía. En la primera zona es donde tiene lugar, por un lado, la transformación de la muestra en un haz de iones con una unidad de carga negativa (X^-). A diferencia de la espectrometría gamma, en este caso las muestras serán sometidas previamente a un procedimiento químico y los elementos problema (U o Pu en nuestro caso) aislados y adaptados a su medida en el acelerador. Esto ocurre en la fuente de iones mediante el proceso de *sputtering* con Cs^+ . Por otro lado, tenemos una primera

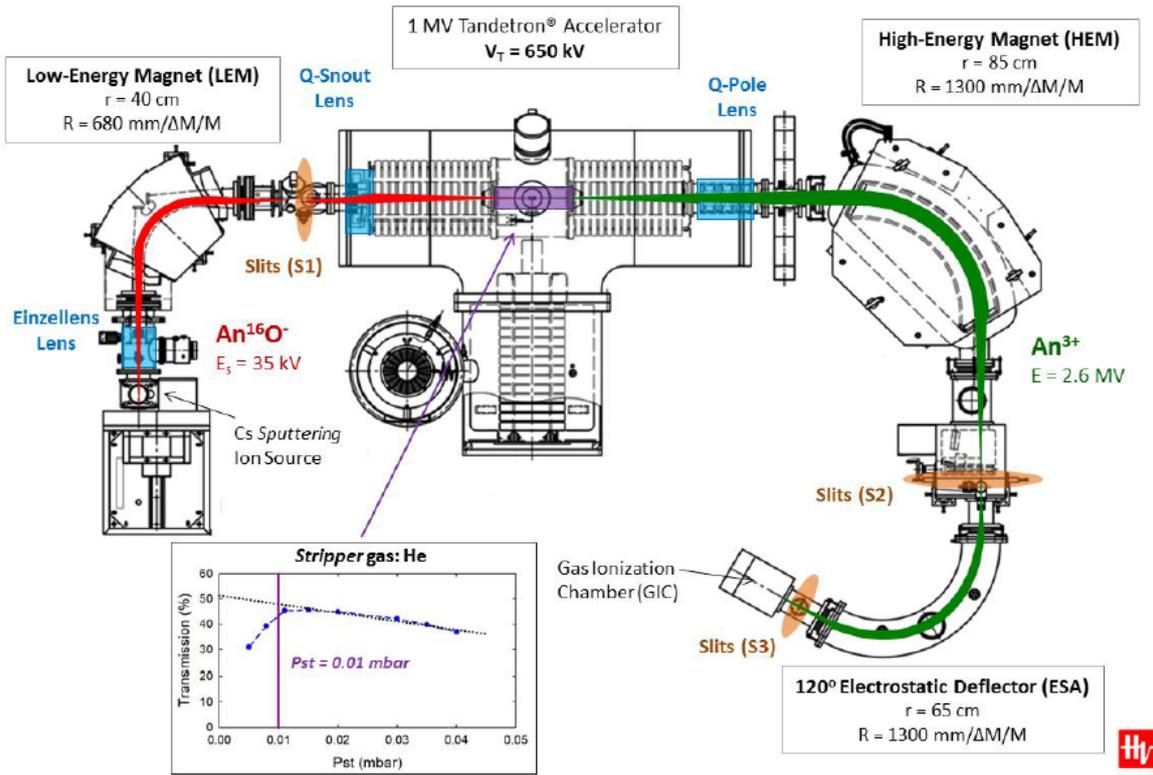


Figura 5.10: Esquema de SARA, el dispositivo de AMS para la medida de los radionucleidos en este trabajo, donde se muestran sus principales partes. Fuente: [21]

selección, por parte de un deflector magnético (LEM, por sus siglas en inglés *Low Energy Magnet*), de una fracción del haz formado, seleccionando la masa de interés según

$$r = \frac{1}{\mathcal{B}} \sqrt{\frac{2mV_0}{q}}, \quad (5.11)$$

es decir, cada anión viene caracterizado con una relación m/q (masa-carga) donde, para un valor determinado del campo magnético aplicado \mathcal{B} (perpendicular a la trayectoria del haz), seguirá una trayectoria curva determinada de radio r . Como $q = 1$, eliminaríamos este parámetro de la ecuación. Los iones que superan este primer filtro cinemático entran en el acelerador. En el acelerador, se ven atraídos hacia su terminal que se encuentra a un potencial positivo, y cambian de polaridad al interactuar con un gas a baja presión o *stripper* (He en el caso de SARA). Como consecuencia de dicha interacción las moléculas que componen el haz pierden electrones poblando fundamentalmente los estados de carga altos (2+, 3+, 4+ y 5+) [22, 21]. En esta situación gran parte de las moléculas se vuelven inestables y se disocian. Finalmente, el haz, ahora formado por cationes, experimenta una nueva aceleración, esta vez por repulsión, que lo lleva a la zona de alta energía.

Llegamos a la última zona de alta energía, donde volvemos a tener una nueva selección

del haz por parte de otro deflector magnético (HEM o por sus siglas en inglés *High Energy Magnet*), concretamente la selección del estado de carga 3+ [22], y también un deflector electrostático (ESA o por sus siglas en inglés *Electrostatic Deflector*), que se encargará de eliminar aquellas componentes del haz que, al interactuar con el gas residual de *stripping* (entendemos por gas residual al He que escapa, debido a que éste es un gas muy ligero que puede emanar fuera de la zona de *stripping* a la de aceleración) a la salida del acelerador y provocando una dispersión en energía del haz, pudiendo simular las trayectorias de los elementos problema, pasando el HEM como si fueran éstos. Así, además de una selección basada en la relación masa-carga m/q , tendremos otra según la relación energía-carga E/q . Sin embargo, todavía tenemos interferentes con la misma relación m/q que pueden afectar al proceso de medida y la última discriminación hay que hacerla en el sistema de detección, pues el haz no sale del ESA únicamente compuesto de los radionucleidos de interés. Dicho sistema consiste en una cámara de ionización (CI) con una ventana de nitruro de silicio de 30 nm de espesor en nuestro caso, lo suficientemente delgada para que las pérdidas de energía de los iones de interés no sean significativas y, a la vez, mantener la diferencia de presión entre el interior de la cámara de ionización, normalmente a decenas de mbares de presión, y la línea del haz, a alto vacío ($< 10^{-6}$ mbar).

Además de las distintas partes explicadas anteriormente destacamos los dispositivos llamados cámaras de Faraday (FC por sus siglas en inglés *Faraday Cup*) y las lentes electrostáticas que existen en el sistema y que permiten transportar el haz desde la fuente de iones hasta el detector con la máxima eficiencia (Figura 5.10). Los primeros permiten medir la corriente asociada al haz en el caso de isótopos mayoritarios como el ^{238}U con un 99.27% de abundancia isotópica y los segundos permiten controlar la anchura del haz. Veremos más adelante cómo intervienen estos dos aparatos en la medida de los radionucleidos de interés.

5.2.2. Medida de actínidos por AMS

La puesta en marcha de SARA para la medida de los actínidos que nos interesan ($^{239,240,241}\text{Pu}$ y ^{236}U) es bien conocida, pues ya se han hecho medidas con ellos previamente [1, 22, 21]. Aquí mencionaremos, de forma general, los aspectos más importantes del procedimiento y cómo podemos cuantificar el fondo en este tipo de medidas.

En primer lugar consideramos los procesos de sintonización, que se llevan a cabo para

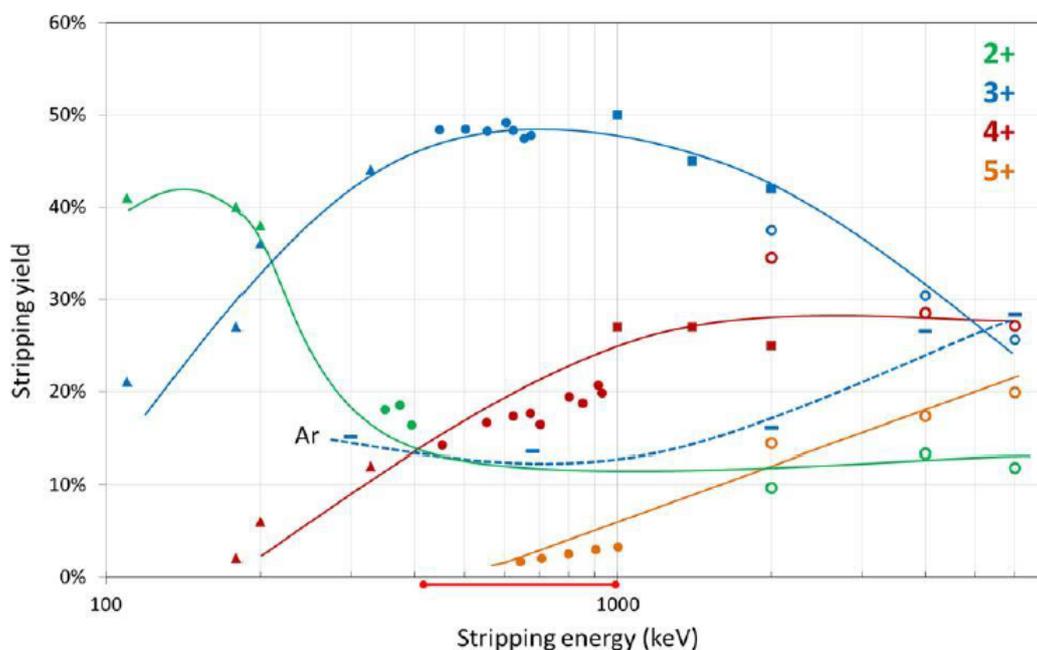


Figura 5.11: Resultados de eficiencia de *stripping* para distintos estados de carga obtenidos por distintas instalaciones de AMS. Los círculos se corresponden con los resultados producidos por SARA. Fuente: [22]

cada uno de los radionucleidos de interés. Consisten en determinar los parámetros del sistema que inyectarían cada una de las masas de interés en el detector. Ya que durante la medida rutinaria de una muestra problema se hace necesario alternar entre los diferentes radionucleidos en pulsos de varios segundos de duración, se busca cambiar solo dispositivos electrostáticos, que, a diferencia de los magnéticos, no están afectados por histéresis. En nuestro caso, sería la cámara que contiene el LEM y cuyo potencial puede modificarse (sistema conocido como Bouncer), el voltaje del terminal y el ESA.

Los actínidos se extraen de las muestras problema o cátodos y salen en forma de iones monóxido (e.g. Pu^{16}O^-) [21] y tras el *sputtering* de Cs^+ son analizados en el LEM donde, como ya hemos comentado, se hace una primera selección de la masa que queremos analizar (e.g. 255 u en el caso de $^{239}\text{Pu}^{16}\text{O}^-$ o 256 u en el caso de $^{240}\text{Pu}^{16}\text{O}^-$), según el actínido que nos interese medir. Tras experimentar el proceso de *stripping* en He en el terminal de aceleración normalmente a un potencial de 650 kV, se selecciona el estado de carga 3+ de la variedad de estados poblados (Figura 5.11) con el HEM. Dicho estado de carga es el más poblado y el que nos permitirá eliminar la mayor parte del fondo molecular, pues gran parte de las moléculas se disocian en el mismo. En el ESA, como indicamos anteriormente, nos permitirá eliminar aquellos interferentes producidos mediante la interacción con el gas residual de la segunda zona de aceleración. Dicha interacción puede provocar

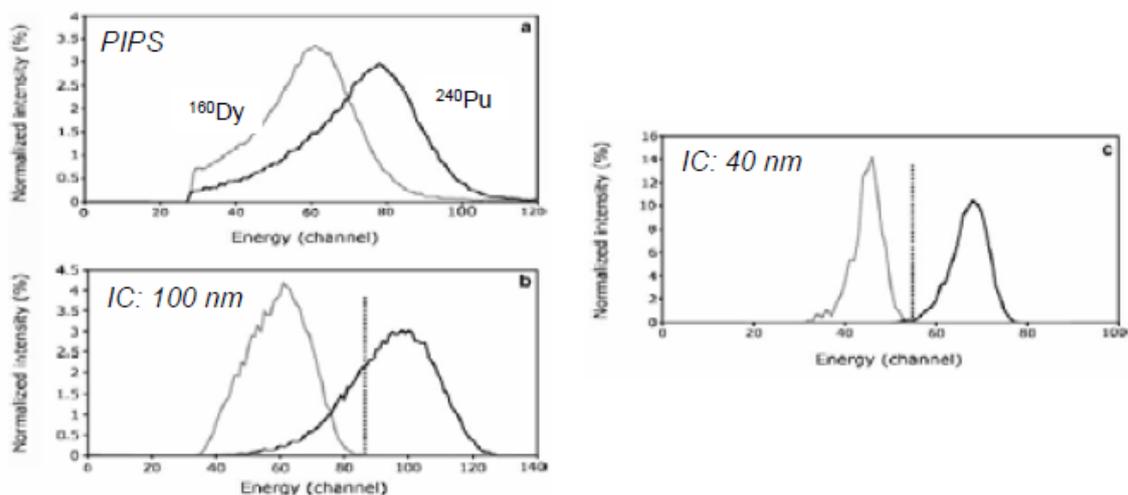


Figura 5.12: Comparación entre la eficacia de una CI y un detector de semiconductor de silicio PIPS en la medida de $^{240}\text{Pu}^{3+}$ a 1.3 MeV. Fuente: [1]

intercambios de carga que se traduzcan en una dispersión en energías del haz y así, determinados componentes pasen la selección que hacemos en el HEM. El ESA permitirá llevar a cabo una selección mediante la relación E/q poniendo solución a este hecho. Aún así, interferentes con la misma relación m/q (e.g. $^{160}\text{Dy}^{2+}$ en el caso del $^{240}\text{Pu}^{3+}$) y también debido a procesos dispersivos que pueden ocurrir a la salida del ESA pueden llegar al detector [1], además de los radionucleidos de interés teniendo una última discriminación de interferentes en el detector.

La utilización de una cámara de ionización gaseosa (CI) frente a otro tipo de detectores como los de semiconductor ha sido evaluada previamente [1]. En la Figura 5.12 vemos una comparación de los espectros adquiridos durante la medida de ^{240}Pu . Se observa que el pico asociado al ^{160}Dy (i.e. que llegaría al detector en el estado de carga 2+ y superaría los filtros por tener la misma relación m/q que el $^{240}\text{Pu}^{3+}$) se discrimina del de Pu en las CI. además, estos detectores tienen la ventaja añadida de no sufrir daños por irradiación, a diferencia de los detectores de semiconductor [1].

Uno de los cocientes que queremos calcular es $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$, para lo que es necesario la medida de ^{238}U , radioisótopo de U más abundante. En sedimentos, la concentración de este radioisótopo es del orden de varios $\mu\text{g}/\text{g}$. Si se procesan varios g de muestra, el cátodo de U suele contener varios μg de este radionucleido, y las corrientes de $^{238}\text{U}^{3+}$ en la zona de alta energía pueden cuantificarse en una FC, como comentamos más arriba.

5.2.3. Caracterización del fondo en la medida de actínidos

Concentraciones muy pequeñas son las que tenemos intención de medir en las muestras ambientales que vamos a tratar, así que minimizar el fondo de ^{236}U e isótopos de Pu asociado a la medida por AMS es fundamental para alcanzar bajos límites de detección. Pues en este caso, a diferencia de lo que ocurre en espectrometría gamma, el fondo consistiría en la generación de cuentas asociadas al Pu o U, que en realidad provienen de interferentes.

En el caso del ^{239}Pu , los fragmentos moleculares de ^{238}U que alcanzan el detector durante su medida por procesos dispersivos, pueden generar efectos significativos de fondo. En la zona de bajas energías podemos evitarnos que algunas moléculas, un 0.39% más ligeras que los isótopos de Pu mencionados, entren al acelerador mediante el control de las aperturas o *slits* [1] (Figura 5.10), aunque siempre en compromiso con la transmisión. No obstante, existirán siempre iones moleculares de $^{238}\text{U}^1\text{H}^{16}\text{O}^-$ que superen este filtro por tener prácticamente la misma masa que el $^{239}\text{Pu}^{16}\text{O}^-$. Por el contrario, con respecto a la medida del ^{240}Pu y ^{241}Pu , al existir una mayor diferencia relativa en masa respecto del ^{238}U , es posible hacer las medidas en condiciones de máxima transmisión (i.e. *slits* S1 ajustadas al tamaño del haz, ± 2 mm) [21].

Por otro lado, los procesos radioquímicos que vamos a realizar y describir en el Capítulo 6 para la separación de actínidos, también tendrán gran importancia para eliminar gran parte del fondo de U en el caso de Pu, sin embargo, puede haber cierta contaminación química en el proceso. Podemos hacer un control de dicha contaminación mediante el uso de blancos químicos que, como su propio nombre indica, no contendrán ningún tipo de matriz como sedimentos, y a los que se les aplica los mismos procedimientos radioquímicos para separar actínidos que a las muestras problema, comparándolas.

Pasamos a describir los problemas de fondo a la hora de medir ^{236}U . En general, apreciamos que las mayores contribuciones al fondo vienen por parte de iones de masas cercanas a la problema (e.g. $^{235}\text{U}^{16}\text{O}^-$ y $^{238}\text{U}^{16}\text{O}^-$) e isóbaros (e.g. $^{235}\text{U}^1\text{H}^{16}\text{O}^-$ y $^{238}\text{U}^{14}\text{N}^-$). Destacamos en la zona de baja energía el anión $^{235}\text{U}^{16}\text{O}^-$, que puede ser controlado ajustando los *slits* a $(-2, 1)$ mm, siendo ésta la mejor opción entre transmisión del haz y eliminación de fondo [22]. En la zona de aceleración encontramos problemas de fondo debido a fragmentos moleculares del ^{235}U que experimentan dispersión. Dicho fondo debido a este último radionucleido puede ser cuantificado analizando la relación

“ ^{239}Pu ”/ ^{238}U , mientras que los problemas de fondo asociados al ^{238}U los cuantificaremos calculando $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ en dos muestras de referencia, como indicaremos en el apartado de análisis de datos, pues aquí el procedimiento radioquímico no nos permitirá eliminar los isótopos de U problemáticos por ser uno de ellos, ^{236}U , el que queremos analizar.

5.2.4. Análisis de los datos para AMS

Al medir en SARA consideramos una serie de cátodos correspondientes a las muestras problema, los blancos químicos, óxidos de hierro (blancos instrumentales) y muestras de referencia que nos ayudarán a corregir el fondo. Todas ellas se medirán unos segundos (e.g. 20 s para el ^{239}Pu y 30 s para el ^{240}Pu), completándose un ciclo. Asimismo, la secuencia se repetirá cinco veces, lo que llamamos paso [1]. El resultado de la medida son las cuentas totales acumuladas para todos los actínidos (^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{242}Pu y ^{236}U) durante un tiempo t en el detector para cada masa a las que aplicaremos distintas correcciones de fondo según detallaremos más adelante. En la Figura 5.13 podemos ver un ejemplo de la forma de espectros obtenidos para el caso del ^{239}Pu y ^{240}Pu . Por otro lado, la corriente de ^{238}U la medimos directamente mediante la cámara de Faraday. Vamos a explicar únicamente el cálculo de la relación isotópica $^{239}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$ y cómo obtener el perfil de ^{239}Pu (aunque lo que después exponemos en resultados es el perfil suma $^{239+240}\text{Pu}$, que es lo que se suele utilizar). En el resto de casos el procedimiento sería análogo.

Con las cuentas de ambos isótopos, ^{239}Pu y ^{242}Pu , y sus tiempos de medida tenemos la relación isotópica $^{239}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$ sin más que dividir las c.p.s (cuentas por segundo). Sin embargo, no es esta la relación final, antes hay que aplicar una corrección debido al error instrumental. Esto lo hacemos considerando tres muestras que contengan isótopos de Pu en concentraciones abundantes y que conocemos como estándares. De dichos estándares mediremos las relaciones isotópicas y obtendremos una final, valor promedio de las anteriores, que junto con el valor nominal calculamos el coeficiente de corrección r según $\text{nominal}/\langle \text{STDA} \rangle$. Es decir, esta corrección se basa en ver las diferencias entre el valor nominal bien caracterizado [23] y el valor utilizado mediante muestras preparadas de Pu en SARA. Generalmente la diferencia entre ambos valores no es muy alta, como podemos ver en la Tabla 5.6, y ésta se debe a la estabilidad de SARA a la hora de la medida (i.e. que proporcione corrientes estables).

	$^{239}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$	$^{239}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$
STDA 1	0.58 ± 0.05	0.284 ± 0.023
STDA 2	0.59 ± 0.03	0.28 ± 0.04
STDA 3	0.57 ± 0.05	0.32 ± 0.05
$\langle \text{STDA} \rangle$	0.58 ± 0.013	0.292 ± 0.021
nominal	0.53 ± 0.01	0.28 ± 0.01
r	0.92 ± 0.03	0.96 ± 0.08

Tabla 5.6: Valores de los estándares medidos y valor nominal para el cálculo del coeficiente de corrección para las relaciones $^{239}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$ y $^{240}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$.

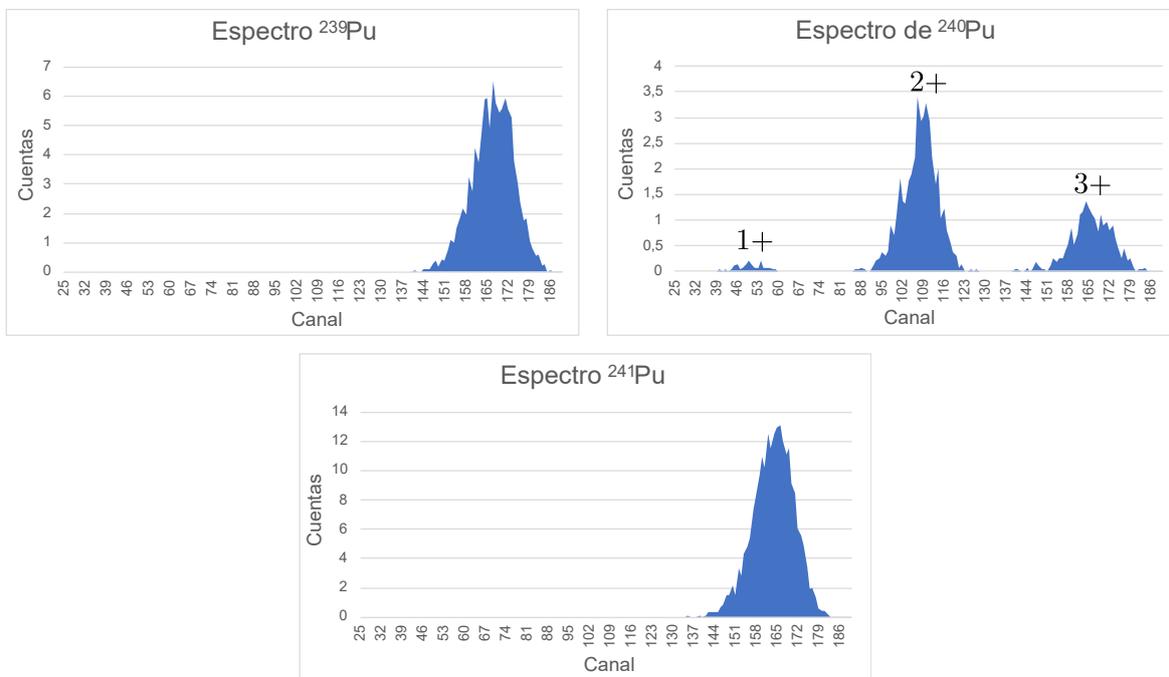


Figura 5.13: Ejemplos de espectros de ^{239}Pu , ^{240}Pu y ^{241}Pu obtenidos con la cámara de ionización. Vemos, en el caso de ^{240}Pu , que también llegan al detector los estados 1+ y 2+, pues 3 es divisor de la masa 240.

El valor final de la relación $^{239}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$, lo calculamos según

$$\left(^{239}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}\right)_{real} = r \cdot \left(^{239}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}\right)_{medido}. \quad (5.12)$$

El siguiente paso es el cálculo del perfil de concentración en actividad del ^{239}Pu partiendo de la relación real. Por un lado, conocemos las masas de trazador añadidas a las muestras antes del procedimiento radioquímico (véase la Tabla A.2) y, por otro lado, también conocemos la concentración en actividad de la solución de trazador utilizada: (19.15 ± 0.12) mBq/g [24]. Con estos dos datos podemos calcular las actividades en Bq de ^{242}Pu para cada una de las diez muestras. Usando ahora que $A = \lambda_{242}N$ tendremos los átomos de ^{242}Pu . Debido a que la relación, $^{239}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$, que hemos calculado es atómica, podemos sacar los átomos de ^{239}Pu y, por tanto, la actividad. Finalmente, dividiendo por la masa (véase la Tabla A.1), tenemos las concentraciones en actividad para poder construir el perfil. Con los restantes isótopos de Pu, ^{240}Pu y ^{241}Pu el procedimiento es análogo, pudiendo calcular los átomos en cada caso y construir las relaciones $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ y $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$.

En cuanto al caso de la relación $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$, para los átomos de ^{236}U seguimos lo descrito anteriormente y, en cuanto al caso del ^{238}U , los calculamos directamente a través de la corriente que obtenemos de dicho elemento para cada muestra. Sabiendo que dicho isótopo llega a la FC con estado de carga 3+ y que la carga elemental es $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ C podemos calcular fácilmente las c.p.s del ^{238}U . Asimismo, al valor final (substrayendo las contribuciones de fondo, expresión 5.15), hay que hacerle una corrección debido al error instrumental del dispositivo de AMS, en analogía a como se hizo en el caso de los isótopos de Pu. En este caso utilizamos dos estándares (véase la Tabla 5.7). Tenemos así la relación final según

$$\left(^{236}\text{U}/^{238}\text{U}\right)_{real} = r \cdot \left(^{236}\text{U}/^{238}\text{U}\right)_{corregido}, \quad (5.13)$$

que aplicamos a cada una de las muestras.

Finalmente, hablaremos de las correcciones necesarias debidas al fondo que hay que llevar a cabo. En ambos casos, para el Pu y U, se harán correcciones de fondo viendo las medidas de estos radionucleidos en muestras de óxido de hierro sin ninguna traza de los mismos. Las c.p.s que se midan en éstas serán sustraídas a las que se medirán en las muestras.

Por otro lado, en el caso del cálculo de la relación isotópica $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$, llevaremos a cabo otras dos correcciones por fondo debidas, como comentamos anteriormente, a inter-

	$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$
STDA 1	$(3.68 \pm 0.16) \cdot 10^{-8}$
STDA 2	$(3.46 \pm 0.12) \cdot 10^{-8}$
$\langle \text{STDA} \rangle$	$(3.57 \pm 0.16) \cdot 10^{-8}$
nominal	$(3.50 \pm 0.07) \cdot 10^{-8}$
r	0.98 ± 0.05

Tabla 5.7: Valores de los estándares medidos y valor nominal para el cálculo del coeficiente de corrección para las relación $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$.

ferentes que contienen ^{235}U y ^{238}U . En cuanto al primero, el objetivo es el cálculo de la relación isotópica $^{236}\text{U}/^{235}\text{U}$ que contribuye al fondo. Esto lo hacemos midiendo la relación “ ^{239}Pu ”/ ^{238}U de una muestra de Pu que no contiene U. Nótese que los elementos de la relación anterior tienen la misma diferencia en masa que la relación $^{236}\text{U}/^{235}\text{U}$, luego supondremos que ambas relaciones nos darán la misma corrección de fondo. Finalmente la relación “ ^{239}Pu ”/ ^{238}U puede ser traducida a $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$, que es la que vamos a medir, teniendo directamente la corrección de fondo debida a ^{235}U para la medida. Dicha traducción la hacemos teniendo en cuenta la abundancia isotópica del ^{235}U , que es un 0.724 %, luego

$$\alpha = \frac{^{239}\text{Pu}}{^{238}\text{U}} = \frac{^{236}\text{U}}{^{235}\text{U}} = \frac{^{236}\text{U}}{^{238}\text{U} \cdot 0.7204} \quad \longrightarrow \quad \frac{^{236}\text{U}}{^{238}\text{U}} = 0.7204 \% \cdot \alpha. \quad (5.14)$$

Esto nos cuantificara los efectos de la cola de bajas energías por parte del ^{235}U que afectan al ^{236}U .

Para el segundo interferente, el ^{238}U , parte del fondo lo podemos eliminar utilizando los *slits* y el resto utilizando dos tipos de muestras de uranio de cantidades conocidas (KKU y MM) y medimos directamente el cociente $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$, obteniendo valores del orden de 10^{-10} , que nos cuantificarán los efectos de la cola de bajas energías por parte del ^{238}U que afecta al ^{236}U .

Así, tenemos que la corrección por fondo para el caso del ^{236}U viene dada por

$$\left(\frac{^{236}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right)_{\text{corregido}} = \left(\frac{^{236}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right)_{\text{medido}} - \left(\frac{^{236}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right)_{\text{hierro}} - \left(\frac{^{236}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right)_{\text{KKU,MM}} - 0.7204 \% \cdot \alpha \quad (5.15)$$

Capítulo 6

Preparación de muestras

En este Capítulo llevaremos a cabo una descripción del método de preparación de las muestras para cada una de las técnicas utilizadas. En primer lugar se pusieron las muestras a punto para espectrometría gamma, pues ésta es una técnica no destructiva, al contrario que ocurre con AMS.

6.1. Preparación para espectrometría gamma

Las muestras de sedimentos fueron adaptadas para su medida mediante espectrometría gamma por el Dr. Juan Mantero. Consistió en poner parte de la masa de cada muestra (véase la Tabla A.1 para ver las masas utilizadas aquí) en placas petri de 10 mL (P33), a excepción de la C1 y C3, para las que se usaron petris de 5 mL (P5mL). Cada una de las petris se llenaron por completo y, posteriormente se sellaron en vacío para poder mantener el equilibrio secular. De hecho, antes de comenzar las medidas se almacenaron tres semanas mientras se alcanzaba el equilibrio secular del $^{214}\text{Pb} - ^{214}\text{Bi}$ con el ^{226}Ra (tres semanas serían seis veces el período de semidesintegración del ^{222}Rn).



Figura 6.1: Muestras preparadas para espectrometría gamma.

6.2. Métodos radioquímicos para medidas de AMS

Las muestras, para su medida por AMS, se prepararon en el laboratorio de radioquímica en el CNA. Se seguirán los procedimientos radioquímicos desarrollados en [1, 25, 26] pero adaptados a sedimentos. El objetivo es la separación última de los isótopos de Pu y ^{236}U . A continuación, pasamos a detallar cada una de las fases llevadas a cabo durante el procedimiento.

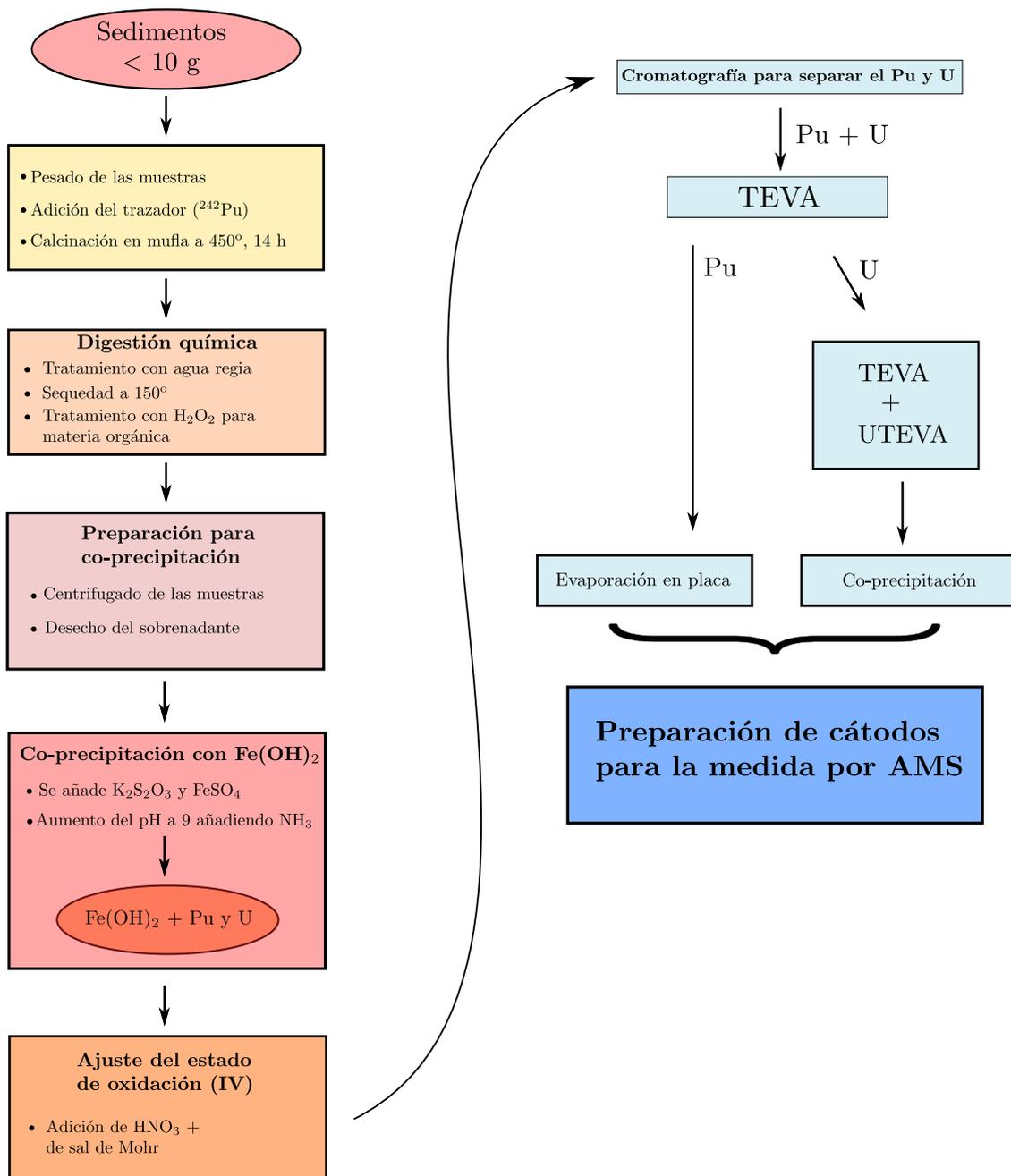


Figura 6.2: Esquema de las etapas del procedimiento que vamos a seguir para separar el Pu y el U y adaptarlos a su medida por AMS.

Trazado y calcinación

El primer paso que seguimos fue la preparación de crisoles de cerámica a los cuales, en primer lugar, se les añade una cantidad conocida de trazador que contiene ^{242}Pu y la muestra problema, anotándose las masas correspondientes (véase la Tabla A.1). Dicho trazador tendrá los mismos comportamientos que el resto de isótopos de Pu, lo que nos permitirá cuantificar posibles pérdidas de los mismos al poder, asimismo, controlar las pérdidas de ^{242}Pu , en tanto que añadimos cantidades conocidas. A continuación, los crisoles se introducen en un horno tipo mufla a 450° durante unas 14 horas (calcinación), para eliminar los elementos volátiles y la materia orgánica.

En el caso del ^{236}U , mediremos directamente la relación isotópica $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$.

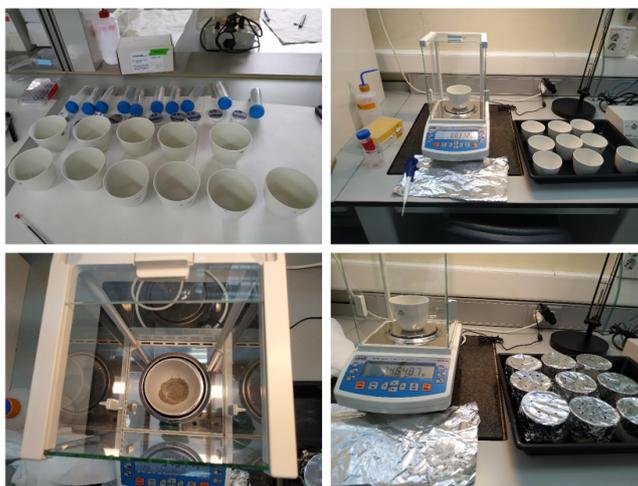


Figura 6.3: Pesado de las muestras para la parte de calcinación. Los sedimentos se vierten en crisoles a los que previamente se les añaden el trazador de ^{242}Pu .

Digestión química

Después de la calcinación lo que hacemos es verter el sedimento en vasos de precipitado. Paralelamente preparamos otros dos vasos adicionales (blancos) a los que le añadiremos la misma cantidad de trazador que a las muestras, y a los que le aplicaremos también los mismos procedimientos. Estos blancos nos darán idea de los niveles de contaminación introducidos durante el procedimiento químico.

Con la calcinación, sin embargo, no acabamos con todos los restos de materia orgánica, por lo que seguimos con una digestión química a base de agua regia ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$), tras lo cual las muestras se llevan a casi sequedad en una placa calefactora. El siguiente paso es un tratamiento con ácido nítrico (HNO_3). La última parte de la digestión la protagoniza

6.2. MÉTODOS RADIOQUÍMICOS PARA MEDIDAS DE AMS

el agua oxigenada (H_2O_2), que iremos añadiendo a lo largo de unas tres horas. La materia orgánica residual reacciona con el H_2O_2 , luego tras el tiempo indicado, no deberíamos observar reacción.

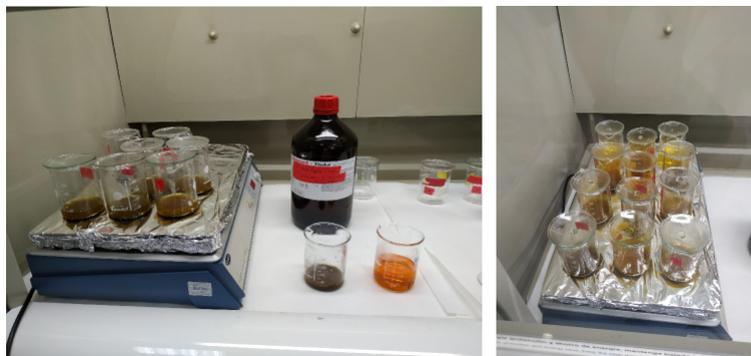


Figura 6.4: Proceso de digestión de las muestras utilizando HNO_3+HCl , HNO_3 y H_2O_2 .

Una vez acabado el procedimiento de digestión, pasamos a preparar las muestras para la fase de coprecipitación con $Fe(II)$. Procederemos a separar la parte sólida de la líquida (sobrenadante), donde asumimos que se encontrarán en disolución los radionucleidos de interés, por centrifugación (véase la Figura 6.5).

Separado el sedimento del sobrenadante, las muestras en sus respectivos recipientes se llevan sequedad. Se comienza entonces un nuevo tratamiento HNO_3 3M, con el objetivo de diluir lo que teníamos. Esta solución la filtraremos para eliminar cualquier traza de soluto que pudiese quedar. Asumimos que los radionucleidos se encuentran en la disolución.

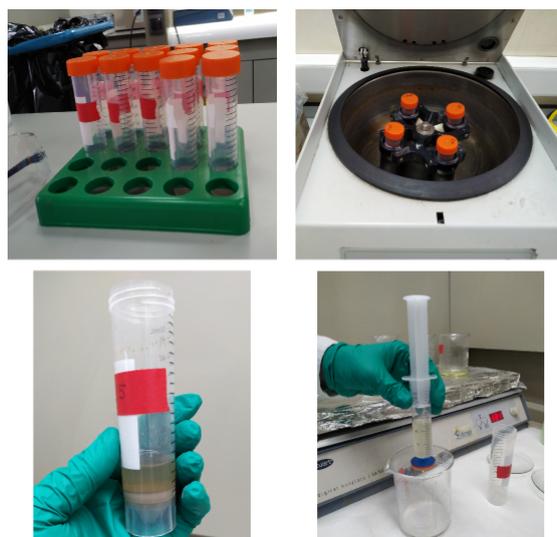


Figura 6.5: Centrifugado de las muestras una vez finalizada la digestión, que nos permite separar la parte sólida, que desecharemos, del sobrenadante. Después de lo anterior, hacemos un filtrado para eliminar el soluto restante.

Coprecipitación con $\text{Fe}(\text{OH})_2$

Es el $\text{Fe}(\text{OH})_2$ el que buscamos concentrar de la disolución resultante de la digestión. Para ello, trasvasamos las muestras a vasos de precipitado de 500 mL y diluimos la muestra con agua MQ (agua destilada) hasta ese volumen. Añadimos entonces trisulfato de potasio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$) y sales de sulfato de hierro (FeSO_4). Se sube el pH a 9 con amoníaco (NH_3) y se forman flóculos de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ que finalmente decantan formando el precipitado que aparece en la Figura 6.6.

De nuevo procedemos a la centrifugación para separar de forma eficaz el precipitado. Antes de empezar con la parte de resinas, tenemos que llevar a los Pu al estado de oxidación IV, esto mejora la retención Pu en separación cromatográfica. Para ello disolvemos el precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ con HNO_3 1M y, a continuación, añadir 200 mg de sal de Mohr. Finalmente, para conseguir el estado de oxidación deseado se vuelve a tratar con HNO_3 concentrado.

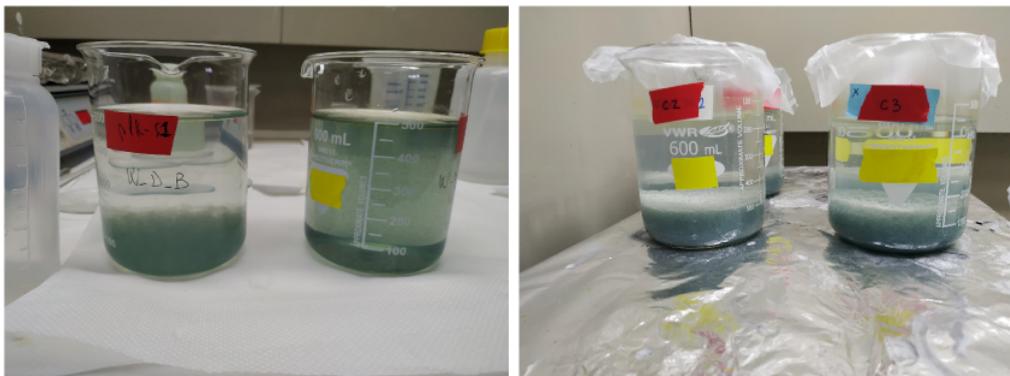


Figura 6.6: Proceso de precipitación del hierro mediante subida del pH añadiendo amoníaco. Junto con el hierro precipitado se encuentran los radionucleidos de interés.

Extracción de los isótopos del U y del Pu

Llegamos a la fase final de la radioquímica donde utilizaremos dos tipos de resinas para separar las fracciones de U y Pu.

El montaje, en cada caso, consiste en la utilización de unos embudos cubiertos en su interior por papel de filtro, para evitar el paso de residuos solidos a las resinas. Dichos embudos se colocan sobre las jeringas en las que verteremos las disoluciones. A éstas acoplamos una resina TEVA[®] para Pu (en el caso el Pu, también se usará un prefiltro que permitirá eliminar posible residuos de materia orgánica), y TEVA[®] más UTEVA[®] para el uranio (en la Figura 6.8 mostramos las gráficas que nos indican el grado de captación

de actínidos en función de la concentración de HNO_3 , mayor k' , mayor retención). Finalmente, utilizamos una válvula para poder controlar el paso de la disolución a la cubeta que contiene a las muestras, en las que se aplicará vacío para controlar la velocidad de paso de las disoluciones por las resinas.

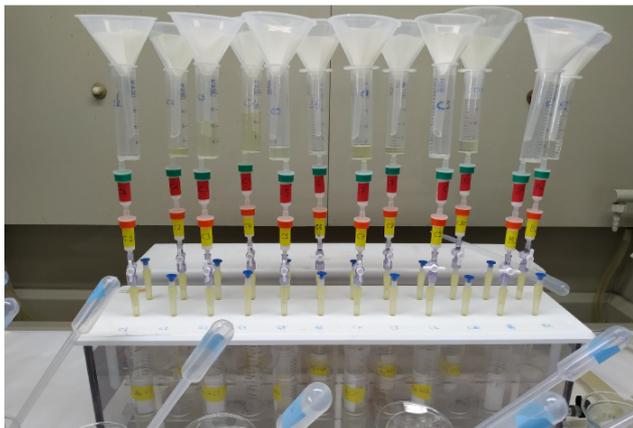


Figura 6.7: Montaje de extracción de los radionucleidos de interés utilizando resinas: TEVA y UTEVA.

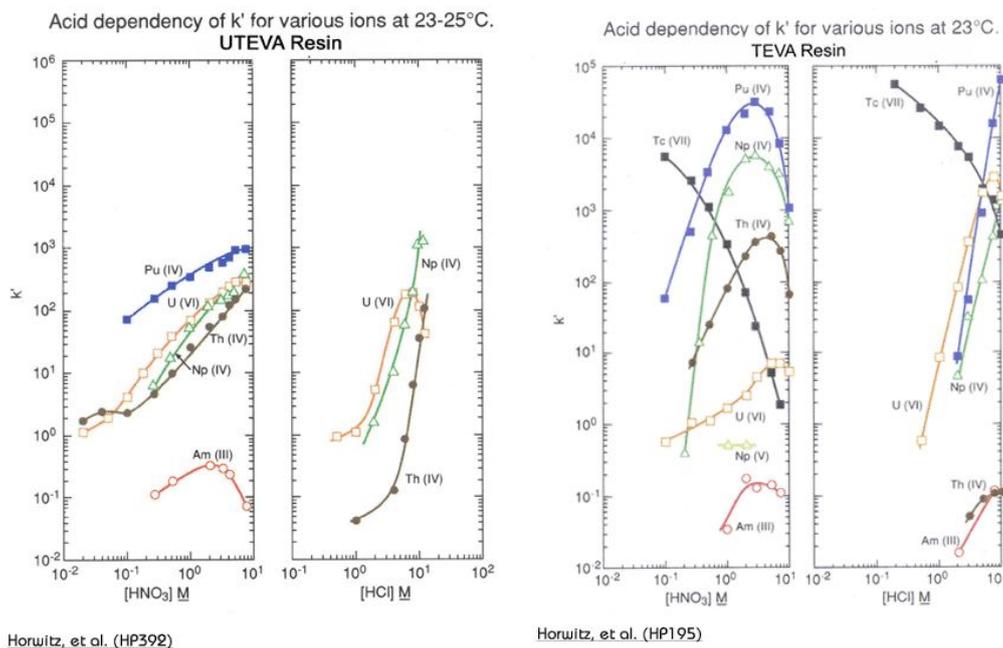


Figura 6.8: Concentraciones, en molaridad, de HNO_3 que hacen que la resina retenga a los actínidos, en el caso de las resinas TEVA® y UTEVA®. Fuente: <https://www.eichrom.com/>

En primer lugar, utilizaremos una resina TEVA® para separar el Pu, colocada como muestra el esquema de la Figura 6.9. Antes de verter directamente las muestras hay que hacer un proceso de acondicionamiento, primero con 10 mL de agua MQ y 20 mL de HNO_3 3M, que es, en esencia, la composición de las disoluciones de cada una de las muestras.

El Pu se quedará retenido en la resina mientras que el U formará parte del eluato, que reservaremos. El Pu se extrae finalmente con una disolución de HF y HNO₃.

Extracción del U

El montaje sigue siendo idéntico al de la Figura 6.7 (de hecho, tal montaje es el relativo a la extracción del uranio). La diferencia es que aquí usamos, primero una resina TEVA[®], que conectamos a una UTEVA[®]. Aquí la resina TEVA[®] se encargará de retener las trazas de ²³²Th que pudiesen quedar, para estudiar la posibilidad de medir el ²³³U en un futuro. En la resina UTEVA[®] se retendrá el U. Éste se extraerá finalmente con una disolución de HNO₃ y agua destilada.

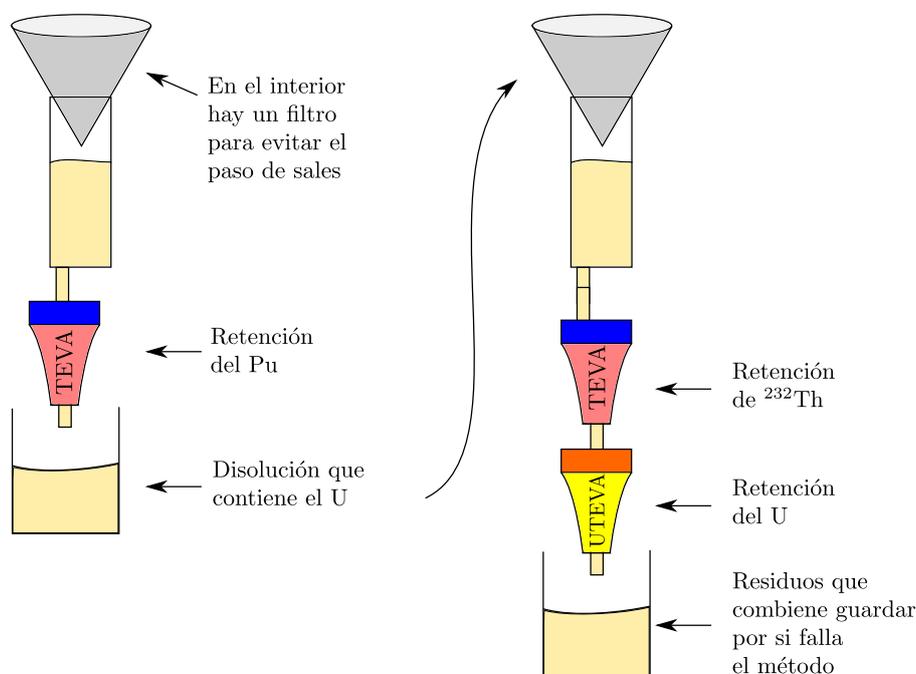


Figura 6.9: A la izquierda, montaje experimental usado para la purificación del Pu. A la derecha, montaje para la separación del U.

Preparación de los cátodos para AMS

Las fracciones de Pu y de U se tratarán de forma diferente para preparar los cátodos por reminiscencias de métodos anteriores. A la que porta el conjunto Pu se le añade 1 mg de Fe(III) y se lleva directamente a sequedad en tubos de teflón de 20 ml (véase la imagen izquierda de la Figura 6.10). El Fe seco, portador del Pu, se transfiere a un crisol cerámico de 5 mL y se oxida en horno mufla a 650° durante una hora. Para el uranio actuamos de forma distinta, añadiendo 1 mg de Fe(III) de una disolución certificada y

coprecipitandolo con $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y forzando una coprecipitación aumentando el pH con NH_3 en torno a 9. Como en este caso no hemos usado prefiltro, lavaremos el coprecipitado con etanol para eliminar los restos de materia orgánica. Seguidamente llevamos a sequedad y, por último, se introduce el material en un crisol de cuarzo de 2 mL que se lleva a una mufia a 650° durante una hora. Paralelamente a la coprecipitación, aquí prepararemos otros dos blancos para controlar las fuentes de contaminación asociadas a esta última etapa del procedimiento.

Finalmente llegamos a la etapa de prensado, donde preparamos la muestra para su medida por AMS. Para el caso del Pu, añadimos 3 mg de polvo de niobio (Nb). Lo mismo hacemos con el U, pero en este caso sólo añadimos 1 mg. Finalmente, mezclamos el polvo de Nb con la muestra (véase la imagen derecha de la Figura 6.10). El Nb le confiere conductividades térmica y eléctrica a la muestra, fundamentales para obtener buenas corrientes en la fuente de *sputtering* con Cs^+ .



Figura 6.10: A la izquierda tubo de teflón que contiene el Fe seco portador de la fracción de Pu. A la derecha, la muestra resultante junto con el polvo de Nb, preparados para la mezcla.

Para el prensado de la muestra resultante disponemos de un soporte donde acomodamos el cátodo para verter el polvo y llevarlo al dispositivo de prensado. Llamamos cátodo al dispositivo que vemos en las imágenes de abajo de la Figura 6.11.

6.2. MÉTODOS RADIOQUÍMICOS PARA MEDIDAS DE AMS

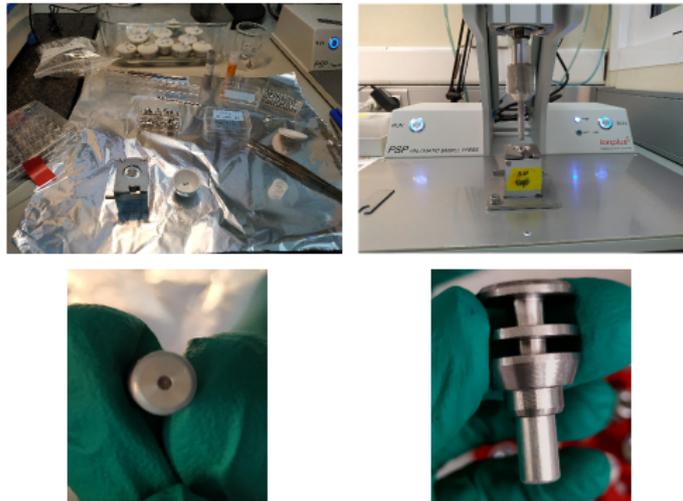


Figura 6.11: En las imágenes de arriba vemos los materiales necesarios para el procedimiento de prensado a la izquierda, mientras que a la derecha tenemos la prensa junto con el soporte donde se vierte la muestra. En las imágenes de abajo tenemos el resultado final del prensado a la izquierda, y a la derecha el cátodo final que introducimos en el portamuestras de SARA.

El último paso es llevar los cátodos hasta el portamuestras de SARA con espacio para hasta 200 cátodos (véase la Figura 6.12).



Figura 6.12: Portamuestras de SARA con capacidad para 200 muestras.

Capítulo 7

Resultados y discusión

En este capítulo presentaremos los resultados obtenidos utilizando las dos técnicas descritas en el Capítulo 5, haciendo una discusión de los mismos en base a las características de la zona, descritas en el Capítulo 3, y de la bibliografía de la que disponemos, que se limita a pocas referencias, pues la zona del Mar Negro está lejos de ser caracterizada, habiendo muy pocos datos sobre contaminación por radionucleidos artificiales en general y ningún dato con respecto a ^{236}U en sedimentos, siendo la información que demos sobre el mismo totalmente novedosa. Sí que encontramos medidas de isótopos de Pu (^{238}Pu y $^{239+240}\text{Pu}$) pero llevadas a cabo mediante la técnica de espectroscopia alfa, y no por AMS en el caso de sedimentos.

7.1. Perfil de ^{210}Pb y datación con CIC y CRS

Para construir el perfil de ^{210}Pb necesitamos las concentraciones en actividad de los elementos ^{210}Pb , ^{214}Pb y ^{214}Bi , que calculamos según (5.9). A partir de los dos últimos conseguimos el $^{210}\text{Pb}_{supp}$ que restamos al primero para determinar la concentración en actividad del $^{210}\text{Pb}_{ex}$. En la Figura 7.1 podemos ver los perfiles en concentración de actividades tanto del $^{210}\text{Pb}_{ex}$, como del $^{210}\text{Pb}_{supp}$ y los comportamientos que esperábamos debido a que el primero decae con su propia semivida, es decir, la curva posee un comportamiento que puede representarse con una exponencial. Es el primer punto del perfil, por otro lado, el que se aleja de dicho comportamiento, debido a posibles motivos que provoquen la movilización de sedimentos, algo que suele ser frecuente, debido a la situación de interfase en la que se encontraba el punto de recogida (pendiente marina), sin olvidar los

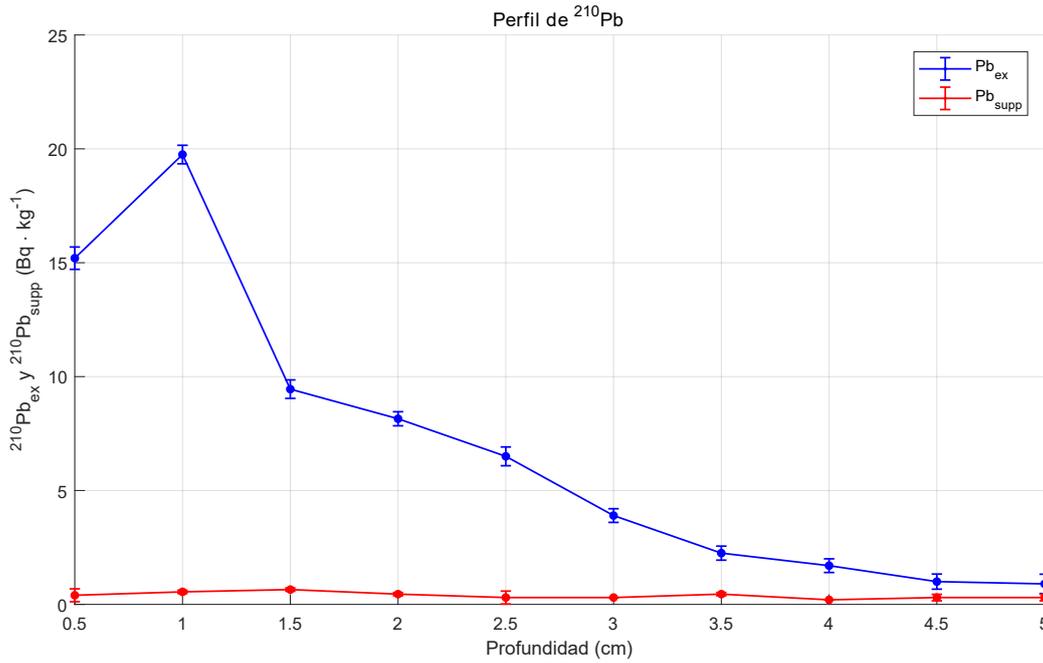


Figura 7.1: Perfil de $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ y $^{210}\text{Pb}_{\text{supp}}$ del testigo de sedimentos del Mar Negro analizado.

posibles efectos de bioturbación.

Es el hecho de que el perfil de $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ se pueda representar por una exponencial, lo que hace que podamos aplicar los modelos que nos permitirán intentar datar el sedimento. Para tener una relación entre la profundidad y la edad consideramos CIC y CRS.

Comenzando por el modelo CIC, lo primero que hacemos es un ajuste lineal según (4.5), donde representamos $\ln C(z)$ frente a z , sacrificando el punto superficial relativo a C_1 . Dicho ajuste lo vemos en la Figura 7.2 y de él sacamos los siguientes valores

$$\ln C_0 = 3.64 \pm 0.13, \quad (7.1)$$

$$\lambda/r = 0.776 \pm 0.015, \quad (7.2)$$

que utilizamos para aplicar (4.4).

En la Figura 7.3 vemos los resultados finales de aplicar CIC, esto es, tenemos una relación entre la profundidad de cada una de las muestras y la edad en años, siendo ésta el momento de formación de la capa de sedimento correspondiente. Los resultados obtenidos son, en principio, razonables, pues vemos que a mayor profundidad, la capa de sedimento es más antigua. Haremos una comparación final, sin embargo, cuando veamos los resultados que nos da CRS, complementado con el ^{137}Cs e isótopos de Pu.

Para el modelo CRS aplicamos la ecuación (4.9), donde tendremos que calcular $A(\infty)$ y A_z , actividades por unidad de superficie en este caso. $A(\infty)$ sería la actividad acumulada

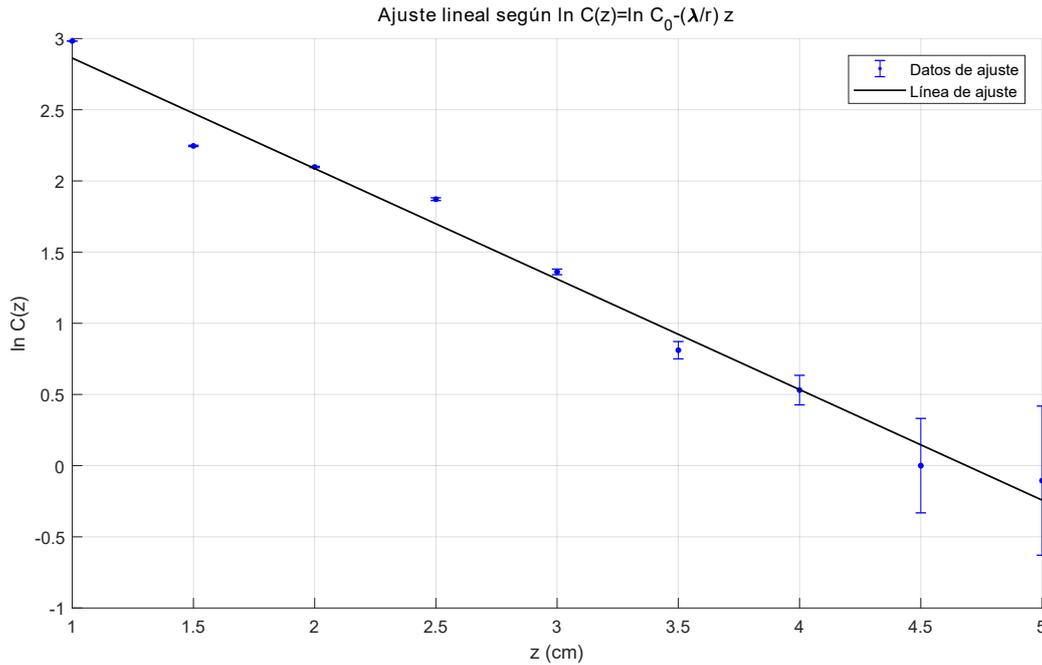


Figura 7.2: Ajuste lineal para la aplicación del modelo CIC ($r^2 = 0.98$).

de toda la columna de sedimento y se calcula sumando las actividades de $^{210}\text{Pb}_{ex}$ de todas las muestras, divididas previamente por la sección del *corer* que se usó en la recogida ($S = 78.54 \text{ cm}^2$). Por último, A_z es la actividad acumulada respecto de la profundidad z , por ejemplo, si queremos calcular la actividad acumulada de C3 a $z = 1.5 \text{ cm}$, ésta se calcula según $A_{(1.5 \text{ cm})} = \sum_{i=0}^3 A_{i,z}$.

Los resultados obtenidos de aplicar CRS los podemos ver en la Figura 7.4 excluyéndose, en este caso, también la datación debida a la muestra a 5 cm, pues el modelo la situaba en 1700s y, por tanto, no es relevante para nuestro análisis. Aquí podemos observar la tendencia a esperar de más antigüedad conforme el sedimento es más profundo.

Ambos modelos nos marcan los sedimentos en edades muy parecidas teniendo en cuenta los márgenes de error, salvo con excepción de C3 ($z = 1.5 \text{ cm}$) y también a profundidades mayores, a partir de los 4 cm, donde hay una diferencia más notable. Reseñar que ambos modelos nos localizan el período de fallout global en torno al año 1964 para la muestra C4 ($z = 2.5 \text{ cm}$), sin embargo, no ocurre lo mismo con Chernóbil.

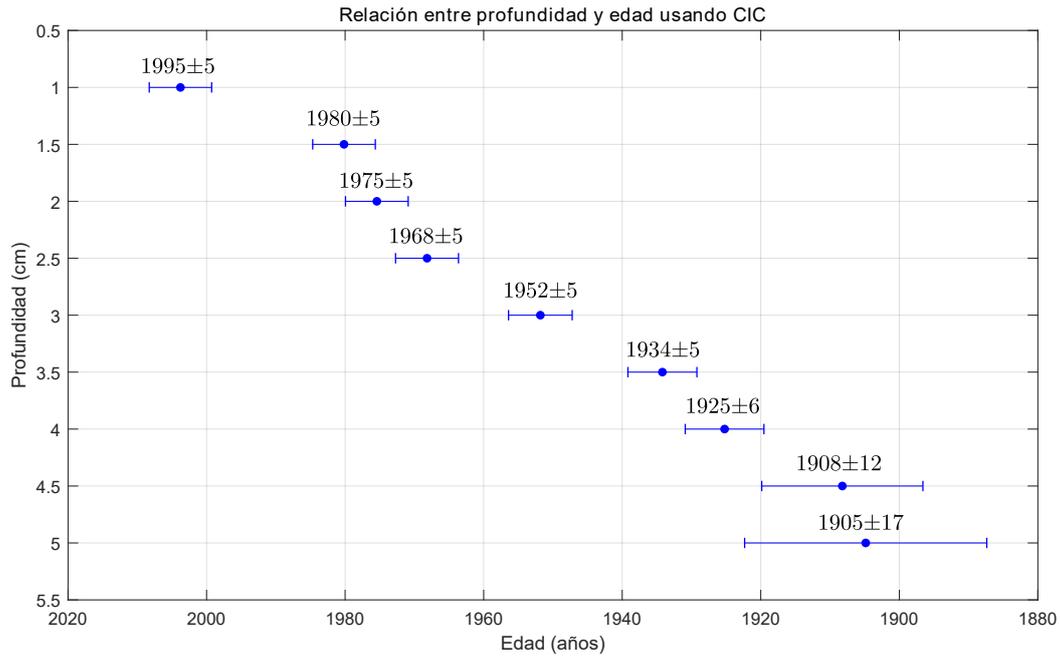


Figura 7.3: Relación entre la profundidad de cada una de las muestras (excluyendo la primera) y la edad de formación de la capa de sedimento utilizando el modelo CIC.

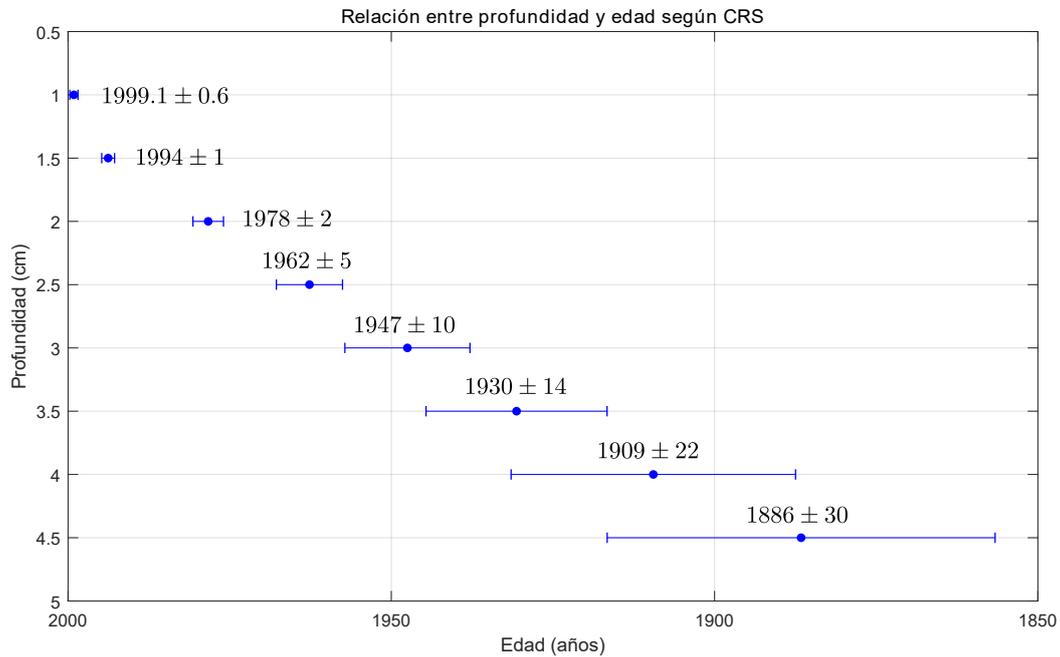


Figura 7.4: Relación entre la profundidad de cada una de las muestras (excluyendo la primera) y la edad de formación de la capa de sedimento utilizando el modelo CRS.

7.1.1. Perfil de actividades de ^{137}Cs

En esta sección vamos a presentar los resultados que extraemos sobre el ^{137}Cs . Como ya comentamos en el Capítulo 5, su actividad la calculamos según (5.1), pues en el patrón

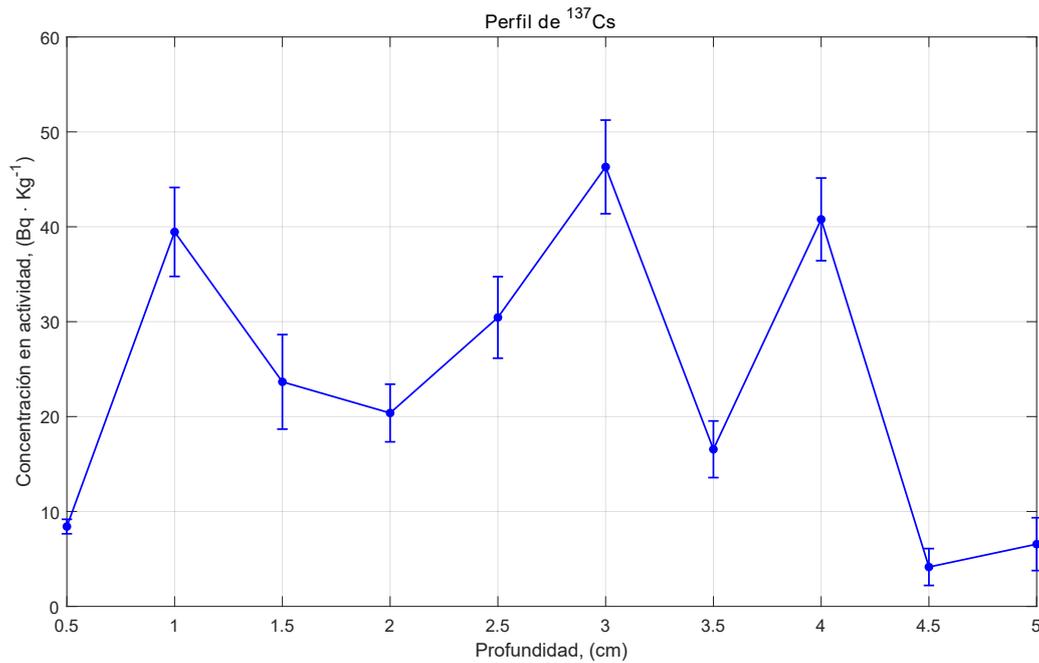


Figura 7.5: Perfil de concentración en actividad para el ^{137}Cs .

utilizado no teníamos presencia de este radionucleido. El perfil de ^{137}Cs lo vemos en la Figura 7.5, donde apreciamos cierta contaminación por ^{137}Cs en todas las muestras, con tres picos de actividad para el caso de las muestras C2, C6 y C8. Recurriendo a los dos modelos de datación desarrollados, a dichos picos, les asignamos las siguientes edades:

Muestras	Profundidad (cm)	Edad (años)	
		CIC	CRS
C2	1	1995 ± 5	1999.1 ± 0.4
C6	3	1952 ± 5	1947 ± 2
C8	4	1925 ± 6	1909 ± 5

Tabla 7.1: Edades asignadas a los picos que se observan en el perfil de ^{137}Cs según los dos modelos, CIC y CRS, desarrollados.

En principio, que exista actividad de ^{137}Cs se debe a dos sucesos que con seguridad han afectado al Mar Negro y que constituyen el fallout global y el accidente de Chernóbil. Por otro lado, también hay que tener en cuenta las posibles contribuciones de las centrales de reprocesamiento de combustible nuclear que operan alrededor de esta zona, cuyos vertidos no han sido documentados.

En cuanto a los modelos de datación desarrollados, ninguno aporta información adi-

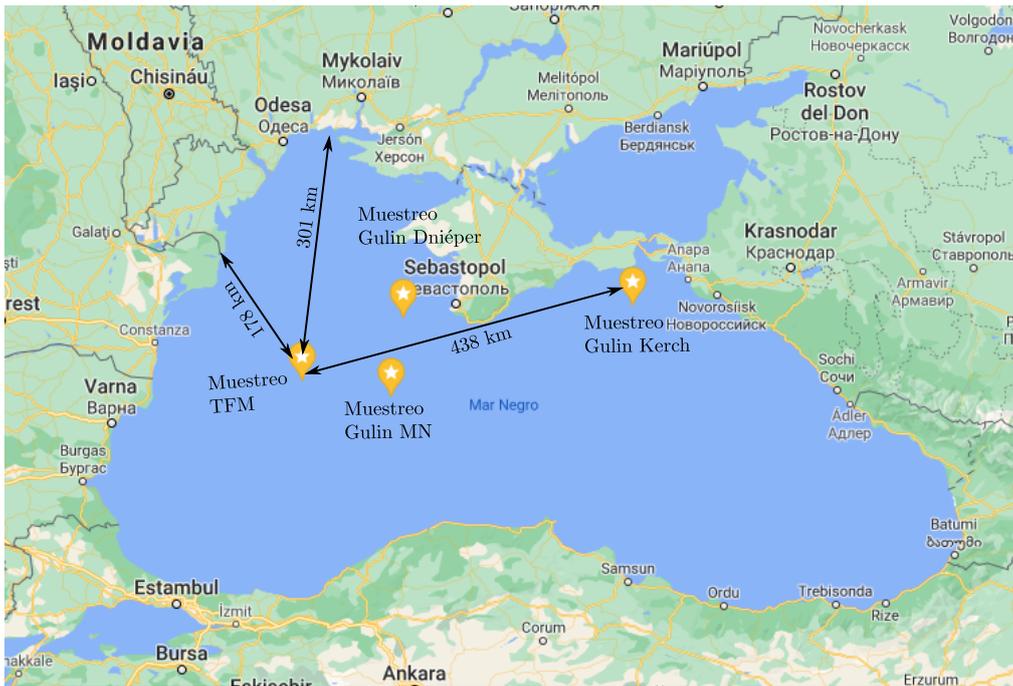


Figura 7.6: Zonas de recogida de testigos analizados en [2] y en este trabajo.

cional sobre las fuentes de contaminación de ^{137}Cs . Esto puede deberse a las siguientes razones, atendiendo a las características químicas del ^{137}Cs (Capítulo 2) y físicas de la zona de recogida (Capítulo 3):

- i) Invalidez de los modelos de datación para este sedimento en particular debido a que ha sido recogido en una zona de pendiente marina, o bien por efectos de bioturbación.
- ii) La contaminación por ^{137}Cs es muy heterogénea en la zona estudiada, estando presente en forma de partículas que podrían haber emigrado en el sedimento. Esto último podría comprobarse estudiando distintas alícuotas diferentes a las analizadas, sin embargo, no hay más material disponible.
- iii) Continuo aporte de ^{137}Cs a través de los ríos Danubio y Dniéper [2] que favorecerían la situación anterior.

A pesar de las posibles explicaciones que nos puedan justificar la forma del perfil de ^{137}Cs , como principales fuentes de contaminación contemplamos el fallout global y Chernóbil, quedando como incógnita la influencia debida a las centrales de reprocesamiento de combustible nuclear por falta de documentación.

Es interesante comparar los datos de ^{137}Cs de nuestro testigo con los publicados por otros autores en zonas cercanas. En la zona del Mar Negro destacamos un estudio reciente

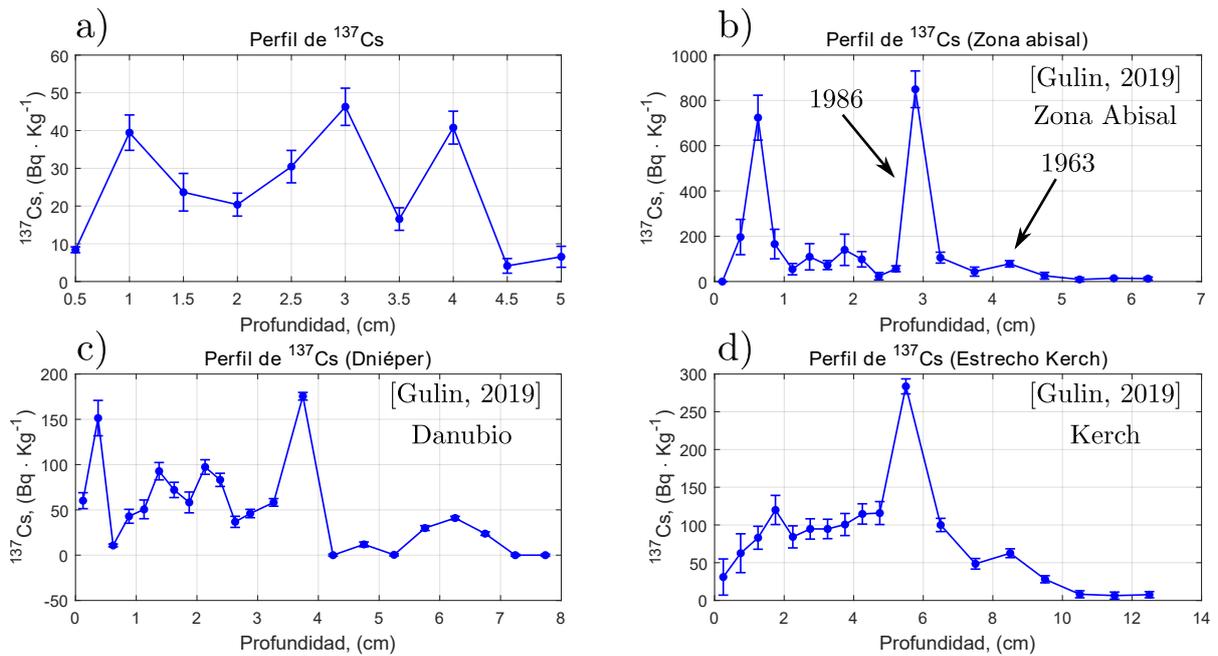


Figura 7.7: Perfiles de ^{137}Cs de testigos obtenidos en tres zonas del Mar Negro, junto al construido en este trabajo. Datos cogidos de [2].

(2019) [2] con testigos recogidos en 2013, donde se han obtenido perfiles en la zona abisal (2030 m de profundidad), cerca del estrecho de Kerch (270 m) y en el cañón del Dniéper (1681 m) (véase la Figura 7.6 y 7.7). Fijémonos en primer lugar en el perfil de ^{137}Cs que extraen del testigo recogido en la zona abisal (Figura 7.7-b). De dicho perfil podemos ver dos grandes picos, que asocian al año 1986 (Chernóbil) y un tercer pico, de mucha menor actividad, correspondiente al fallout global. Ambos picos se interpretan en base a los perfiles obtenidos para otros radionucleidos procedentes de Chernobyl, como el ^{238}Pu o el ^{241}Am [2, 3]. Comparando con el perfil que hemos obtenido, salta a la vista la diferencia de actividades entre los dos picos pronunciados, de un orden de magnitud, con las actividades que vemos en el nuestro, reflejando la situación de pendientes de la zona de recogida (removilización de sedimentos). En cuanto al primer pico de alta actividad que aparece en su perfil, como explicación dan la continua aportación de ^{137}Cs por parte de los ríos Danubio y Dniéper [2]. En cuanto a los dos perfiles restantes (Figura 7.7-c,d), vemos una distribución muy heterogénea más parecida a la que nosotros obtenemos.

7.2. Perfiles de $^{239+240,241}\text{Pu}$ y relaciones isotópicas $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ y $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$

En la Figura 7.9 mostramos el perfil de concentración en actividad del conjunto $^{239+240}\text{Pu}$ y los valores de la relación isotópica (en número de átomos todas ellas) $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, mientras que en la Figura 7.10 tenemos el perfil del ^{241}Pu y la relación isotópica $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$. Tanto en el perfil de $^{239+240}\text{Pu}$, como de ^{241}Pu percibimos actividades máximas entre las profundidades de 1 a 2 cm, esto son, las muestras C2, C3 y C4 y una concentración muy inferior en el resto de muestras. Por otro lado, tenemos las medidas de las relaciones isotópicas, dándonos información sobre el posible origen de la contaminación por isótopos de Pu.

Destacamos también en la Tabla 7.3, los valores de cuentas de isótopos de Pu que obtenemos a partir de los blancos y las muestras de hierro (blancos instrumentales) libres de actínidos. Podemos observar que el conteo que se hace de isótopos de $^{239,240}\text{Pu}$ en los blancos es del orden del fondo que hemos obtenido con las muestras de óxido de hierro, lo que indica el éxito de la radioquímica en el caso de la separación de isótopos de Pu.

En el artículo que referenciamos antes, [2], aparte de obtener perfiles de ^{137}Cs , también pudieron determinar un perfil de $^{239+240}\text{Pu}$ para el caso del testigo que analizaron en la zona abisal. En la Figura 7.11, imagen superior, podemos ver dicho perfil, donde también aparecen dos picos bien pronunciados a los que identifican con el accidente de Chernóbil y el fallout global. Por otro lado, ambos perfiles tienen valores dentro del mismo orden de magnitud, no encontrando tanta diferencia como ocurría con el perfil de ^{137}Cs . En la imagen inferior de la Figura 7.11 presentamos una comparación entre nuestro perfil de ^{241}Pu y el relativo a otro estudio reciente (abril de 2021) [3]. El testigo que analizan proviene también de la zona abisal del Mar Negro identificando dos grandes picos que atribuyen a Chernóbil y fallout global. Resaltar en este caso la gran diferencia entre concentraciones de actividad. Una posibilidad de dicha diferencia puede deberse a una mayor influencia en su zona de recogida relativa a contaminación de Chernóbil y fallout.

7.2. PERFILES DE $^{239+240,241}\text{Pu}$ Y RELACIONES ISOTÓPICAS
 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ Y $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$

Muestra	Profundidad (cm)	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	$^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu} \cdot 10^{-4}$
C1	0.5	0.164 ± 0.007	8.9 ± 0.6
C2	1	0.165 ± 0.007	9.4 ± 0.4
C3	1.5	0.156 ± 0.006	7.0 ± 0.3
C4	2	0.149 ± 0.006	6.7 ± 0.4
C5	2.5	0.155 ± 0.007	6.3 ± 0.5
C6	3	0.166 ± 0.008	8.2 ± 1.0
C7	3.5	0.158 ± 0.008	9.1 ± 1.5
C8	4	0.166 ± 0.010	7.7 ± 1.8
C9	4.5	0.145 ± 0.013	5.7 ± 2.5
C10	5	0.141 ± 0.014	9 ± 3

Tabla 7.2: Valores de las relaciones isotópicas $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ y $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ para cada muestra.

	^{239}Pu	^{240}Pu	^{242}Pu
Blanco 1	24	13	8557
Blanco 2	50	23	22461
Fe-Hp	66	26	35
Fe-Hp-Old	34	14	8

Tabla 7.3: Cuentas totales para los blancos e hierros.

Pasando a analizar los valores de las relaciones isotópicas para el Pu, que vemos en la Tabla 7.2, compararemos con los resultados de [8], que comentamos de forma breve en el Capítulo 2. En dicho artículo encontramos un amplio estudio con 54 muestras recogidas por todo el mundo, dando un resultado promedio para el fallout global de 0.180 ± 0.014 en el hemisferio norte (71-30 N) en el caso de la relación $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, y para la relación $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ tenemos 0.00194 ± 0.00028 (corregido a 1 de enero del 2000) y que indicamos en la Tabla 7.4, junto con valores característicos de Chernóbil. Si afinamos y consideremos solo los resultados tomados en suelo europeo, vemos un rango de valores entre $0.17 - 0.19$ en el caso de la relación $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ y entre $0.0017 - 0.0022$ para $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$. En el caso de la relación $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, considerando los márgenes de error, vemos valores compatibles con el fallout global, sin embargo, en el caso de la relación $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ esto no es así. En

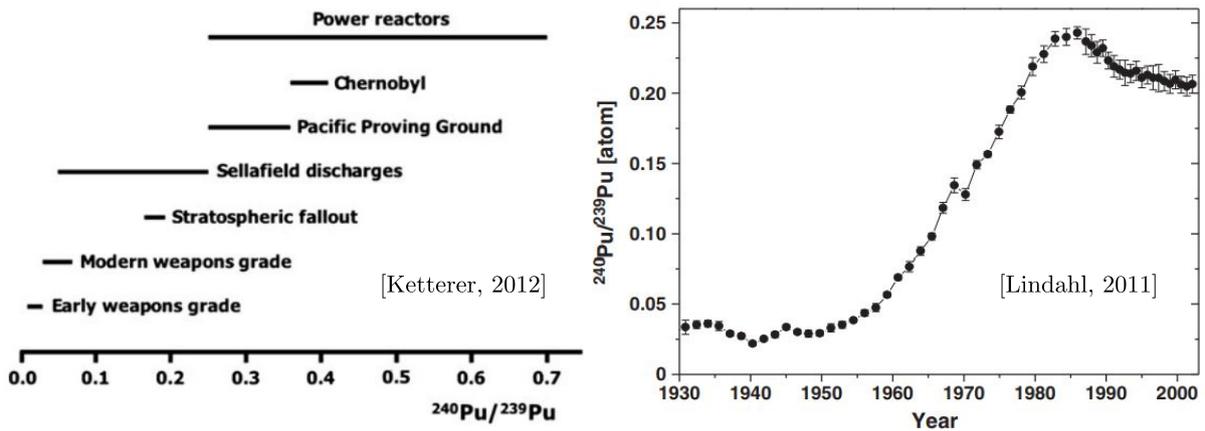


Figura 7.8: A la derecha un esquema del rango de valores para la relación $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ para distintas fuentes de contaminación. A la izquierda, la evolución de la misma relación característica de los vertidos liberados por la central de Sellafield, obtenida a partir de muestras del Mar de Irlanda. Fuentes: [27, 28]

Relación isotópica	Global Fallout	Chernóbil
$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	0.180 ± 0.014 [8]	0.408 ± 0.003 [9]
$^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	0.00194 ± 0.00028 [8]	0.140 [29]

Tabla 7.4: Relaciones isotópicas de plutonio medidas en el hemisferio norte para fallout global (70-30 N) [8] y corregidas a enero del año 2000 en el caso del ^{241}Pu .

tal caso más información hace falta para poder llegar a una conclusión sobre el origen del ^{241}Pu .

Vemos en la imagen izquierda de la Figura 7.8 la evolución de la relación $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$. Los valores mas bajos tienen su origen en armamento nuclear, observando un aumento que llega a superar el valor 0.20. De nuevo, parece razonable la suposición de que nuestros valores son compatibles con fallout global comparando valores de la relación $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ para distintas fuentes de contaminación.

Finalmente, en cuanto a los dos modelos de datación aplicados, éstos no nos dan una fecha lógica para los picos observados en los dos perfiles. Además, tampoco podemos establecer de forma concisa que el pico que vemos sea compatible con fallout global según lo que hemos discutido antes y, desde luego, no lo es con Chernóbil. En ese caso es posible preguntarse si estamos ante una nueva fuente de contaminación no documentada, como podrían ser los vertidos de las centrales de reprocesamiento. Sin embargo, como apuntábamos en el caso de la contaminación por ^{137}Cs , es necesario más datos para poder llegar a una conclusión.

Hacemos una última comparación, esta vez entre los perfiles de Pu y ^{137}Cs , con el motivo de observar ciertas características que mencionamos sobre estos radionucleidos en el Capítulo 2 y relativas a su comportamiento químico. En la Figura 7.12 vemos todos los perfiles que mencionamos. Recordemos que el ^{137}Cs era un elemento soluble en agua salada, sin embargo, esto debería producir un ensanchamiento de los picos de actividad como motivo de su desplazamiento a través de la columna de sedimento. Lo que vemos son tres picos de actividad, mientras que en el caso del Pu solo uno. Ello podría implicar que las fuentes de contaminación de ^{137}Cs y Pu son distintas.

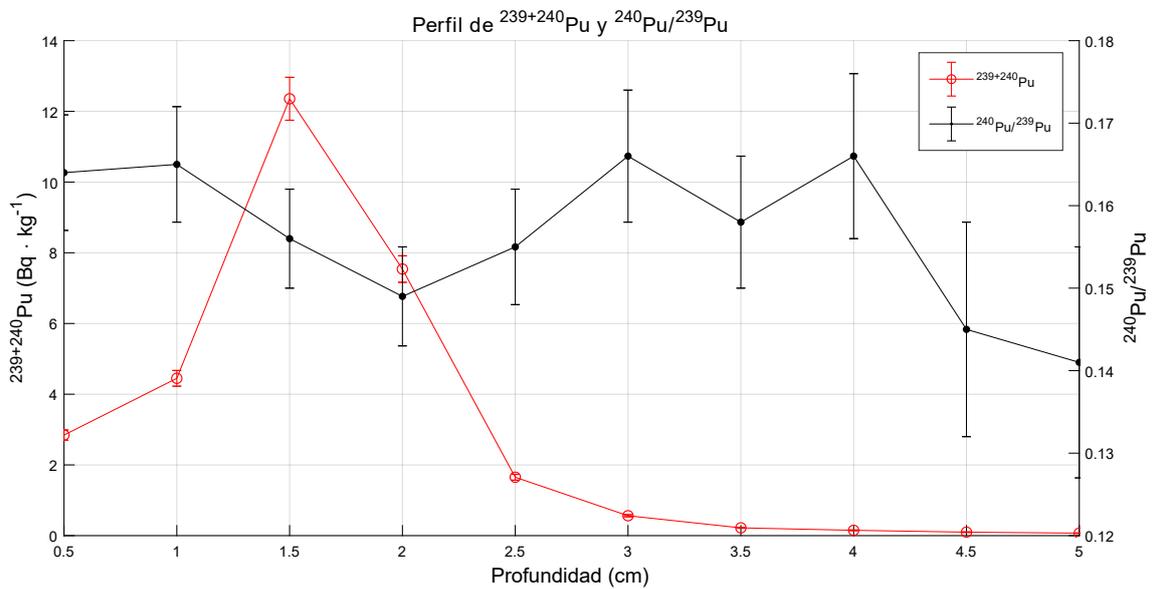


Figura 7.9: Perfil de concentración de actividad del $^{239+240}\text{Pu}$ y razón isotópica $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$.

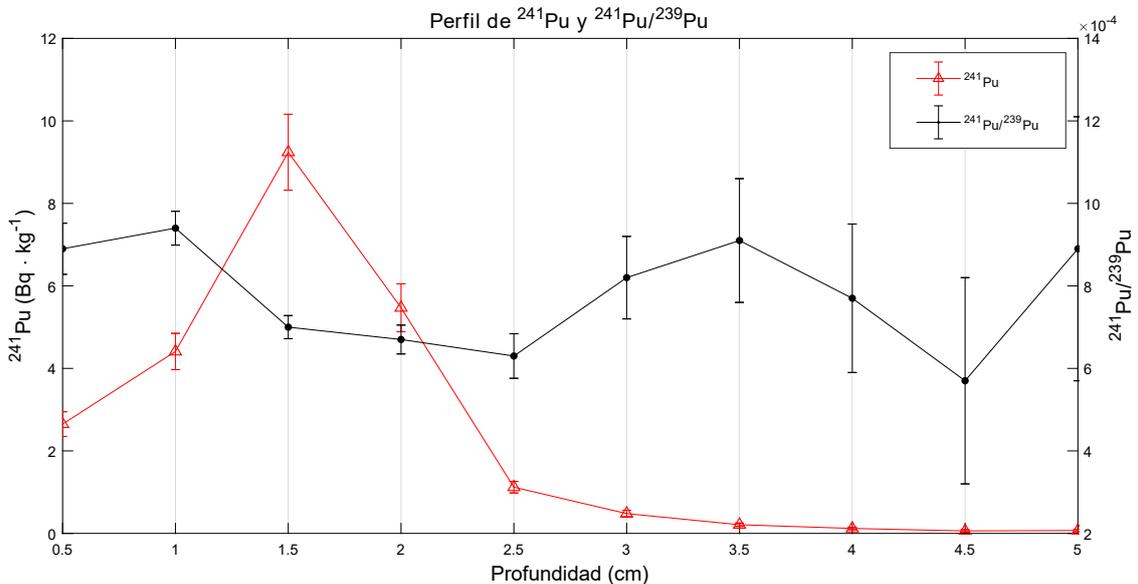


Figura 7.10: Perfil de concentración de actividad del ^{241}Pu y razón isotópica $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$.

7.2. PERFILES DE $^{239+240,241}\text{Pu}$ Y RELACIONES ISOTÓPICAS
 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ Y $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$

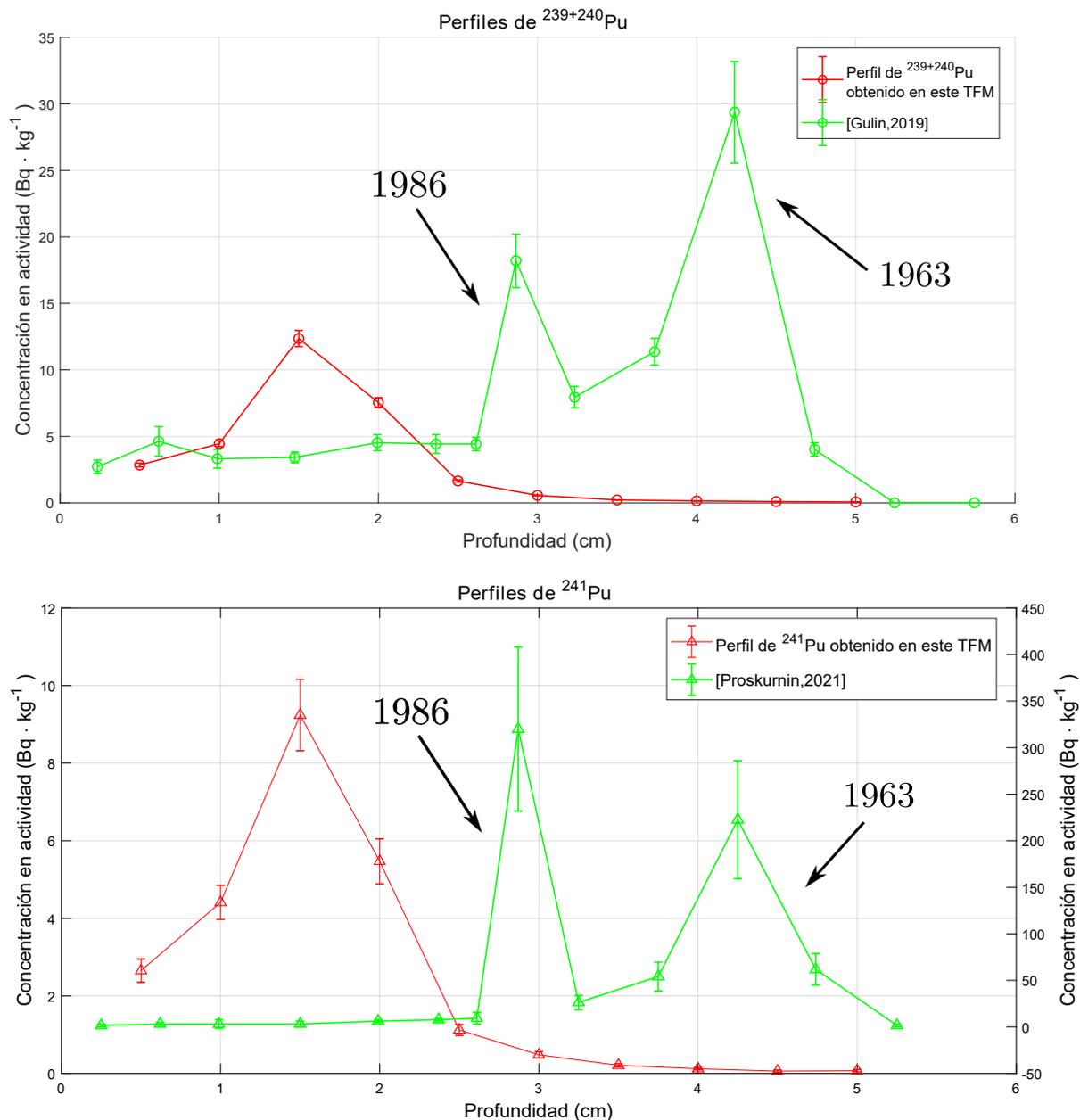


Figura 7.11: Perfil de concentración de actividad de $^{239+240}\text{Pu}$ y ^{241}Pu obtenidos en este trabajo y en [2, 3].

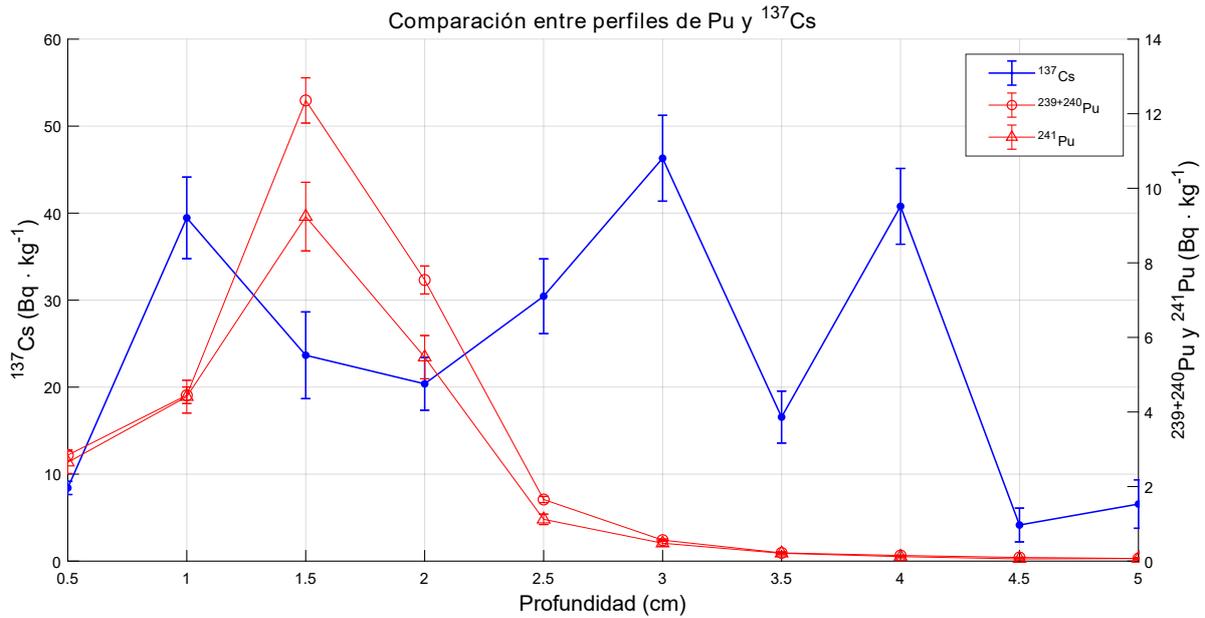


Figura 7.12: Perfil de concentración de actividad de $^{239+240}\text{Pu}$ y ^{241}Pu , junto con el de ^{137}Cs .

7.3. Relación isotópica $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$

En esta sección mostramos los primeros resultados para medidas de la relación $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ hechas en la zona del Mar Negro en sedimentos.

En la Figura 7.13 y Tabla 7.5 vemos, tanto la gráfica donde representamos la relación, como los valores numéricos. Vemos cantidades del orden de $10^{-9} - 10^{-10}$, lo que es indicativo, según esbozamos en el Capítulo 2, de la existencia de contaminación de ^{236}U antropogénico. Por otro lado, en la Tabla 7.6 vemos los datos de cuentas que obtenemos en los blancos para las medidas de U, observando resultados del orden del fondo que obtenemos con el blanco instrumental. Esto nos indica también el éxito de la separación del U mediante los métodos radioquímicos.

Comparando lo que tenemos con algunos valores de la bibliografía vemos que en [30] se mide un rango de valores para la relación $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ de $1.85 \cdot 10^{-8} - 1.09 \cdot 10^{-7}$ para muestras de suelos recogidas en Japón (estas recogidas se hicieron en zonas que no estuviesen afectadas por fuentes de contaminación locales). En [31] vemos un rango de medidas $10^{-7} - 10^{-9}$ de la misma relación en el caso de suelos procedentes de La Palma y también, en [32], vemos valores del orden de 10^{-9} en sedimentos del Mar Báltico. En ambos casos asocian los valores expuestos a fallout global. Nuestros valores entran dentro de los rangos mencionados y, en principio, podríamos atribuir la contaminación que vemos, debida a

^{236}U , al fallout global, sin embargo, más datos son necesarios en distintos puntos del Mar Negro para hacer una afirmación concisa sobre la posible fuente de contaminación.

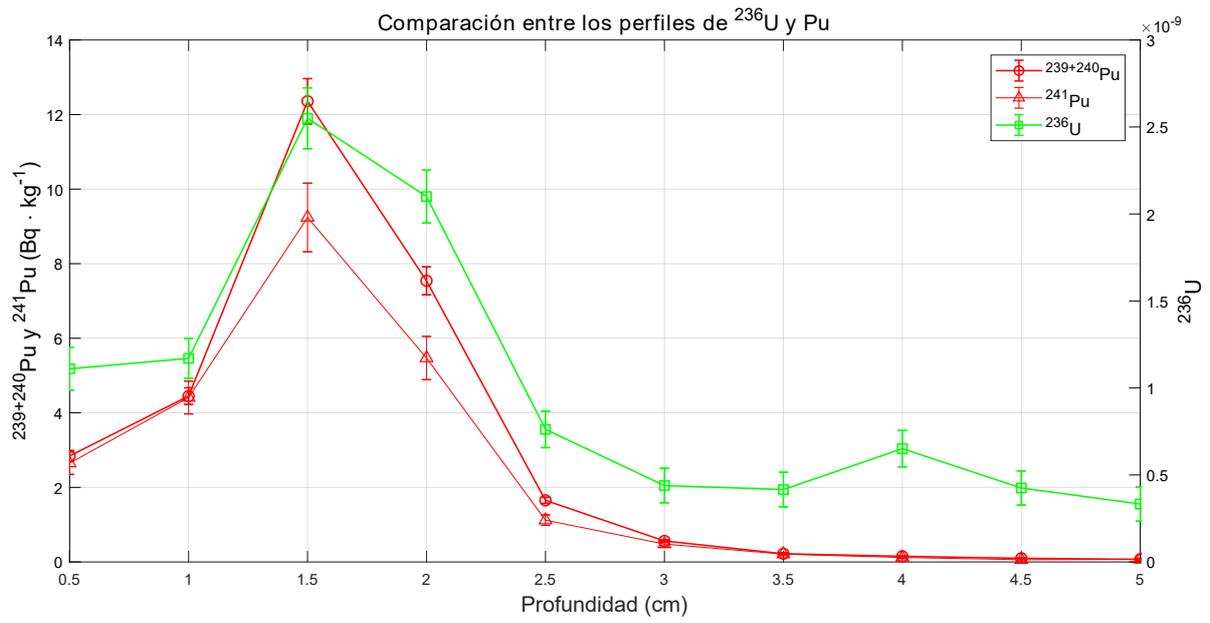
Dijimos, por otro lado, que el ^{236}U es muy soluble en agua marina, sin embargo, su perfil muestra la misma estructura que los que hemos vistos relativos al Pu. Esto se puede explicar por las condiciones anóxicas que presenta el Mar Negro, afectando a la geoquímica de este radionucleido haciendo que se fije a partículas que, posteriormente, se habrán establecido en el sedimento.

Muestra	Profundidad (cm)	$^{236}\text{U}/^{238}\text{U} \cdot 10^{-9}$
C1	0.5	1.11 ± 0.12
C2	1	1.17 ± 0.12
C3	1.5	2.55 ± 0.18
C4	2	2.10 ± 0.15
C5	2.5	0.762 ± 0.011
C6	3	0.439 ± 0.100
C7	3.5	0.416 ± 0.100
C8	4	0.651 ± 0.105
C9	4.5	0.425 ± 0.100
C10	5	0.333 ± 0.100

Tabla 7.5: Valores de las relación isotópica $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$.

	^{236}U
Blanco 1	3
Blanco 2	7
Fe-ETH-II	9

Tabla 7.6: Cuentas totales para los blancos e hierros.

Figura 7.13: Relación isotópica $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ y perfiles de Pu.

Capítulo 8

Resumen y conclusiones

El objetivo último de este trabajo era estudiar la posible contaminación debida a actínidos de origen antropogénico en un testigo de sedimentos del Mar Negro. Podemos establecer que hemos cumplido tal objetivo. También hemos medido ^{210}Pb y ^{137}Cs aprovechando que el grupo de Física Nuclear Aplicada tiene amplia experiencia en técnicas de MS y de recuento de actividad, decidiendo, por tanto, complementar el estudio de U y Pu por AMS con la medida de ^{210}Pb , para intentar hacer datación, y ^{137}Cs por medio de espectrometría gamma.

En el caso de los radionucleidos ^{137}Cs , ^{210}Pb , utilizamos un detector de semiconductor HPGe (XtRa) para el que construimos una calibración en energía y así poder identificar los fotopicos de interés obteniendo las cuentas netas que nos darían, finalmente, las concentraciones en actividad. Exploramos un método, utilizando una muestra patrón, para el cálculo de dichas concentraciones en actividad sin necesidad de una calibración en eficiencia. Para esto fue crucial que tal patrón estuviese compuesto de los radionucleidos a los que aplicábamos tal método. En el caso del ^{137}Cs esto no fue así y entonces procedimos a realizar una calibración en eficiencia, tan solo en la zona de altas energías, y aplicando dos tipos de correcciones, una realizada en este trabajo, a saber la corrección por autoabsorción y, por otro lado, la corrección por suma en coincidencia llevada a cabo por el Dr. Juan Mantero. Con todo ello pudimos sacar el perfil de $^{210}\text{Pb}_{ex}$ con la tendencia que esperamos y pudiendo así aplicar los modelos de datación CIC y CRS. También construimos el perfil de ^{137}Cs cuyos valores nos informaron de contaminación por este radionucleido.

Para los actínidos, isótopos de Pu y ^{236}U , aplicamos la técnica de AMS llevando a cabo los métodos radioquímicos necesarios para poder separar los actínidos que queríamos

medir. Dichos métodos fueron aplicados con éxito, pues los espectros salieron limpios, sin trazas de otros elementos (interferentes) y los blancos nos dieron valores de los actínidos del orden del fondo que obteníamos con los blancos instrumentales. En este caso, los perfiles nos informaron también sobre contaminación en el testigo analizado debida a los actínidos, no pudiendo, sin embargo, discernir con claridad la fuente de contaminación, podemos establecer que en nuestro testigo en particular predomina la señal asociada al fallout global.

Los resultados obtenidos aplicando estas dos técnicas, claramente, abren nuevas perspectivas a seguir estudiando la zona del Mar Negro. Comparando los perfiles que hemos obtenido con los que hay disponibles en la literatura (muy pocos aún), no llegamos a una conclusión sobre la distribución de la contaminación en el Mar Negro. Los valores que obtenemos en nuestros perfiles no nos llevan a identificar una fuente concreta de contaminación, sin embargo, en los perfiles mostrados en [2, 3] de ^{137}Cs e isótopos de Pu, son capaces de identificar, tanto un pico debido al global fallout, como a Chernóbil analizando un testigo en la zona abisal. Aunque también, concretamente en, [2], se muestran dos perfiles de ^{137}Cs a partir de testigos recogidos fuera de la zona abisal (Figura 7.7) con una distribución más parecida al nuestro.

En definitiva, es necesario un estudio mucho más profundo de la zona que permita tener información sobre distintas localizaciones recogiendo muestras, tanto de sedimentos, como de agua marina y explorando lugares como las desembocaduras de los ríos Danubio y Dniéper caracterizando el flujo de posibles contaminantes que éstos puedan llevar al Mar Negro.

En lo personal, este trabajo ha resultado profundamente gratificante, siendo mi primer contacto real con la investigación, permitiéndome profundizar en espectroscopia gamma (nuevos métodos de cálculo de actividades o correcciones a la curva de eficiencia) y aprender técnicas completamente nuevas para mí, como lo han sido AMS y los métodos radioquímicos que permiten la extracción de actínidos.

Apéndices

Apéndice A

Información adicional sobre las muestras y radionucleidos estudiados

A.1. Masas utilizadas de las muestras en cada una de las técnicas

Muestra	Profundidad (cm)	Masa enviada (g)	Masa EG (g)	Masa AMS (g)
C1	0.5	4.45	2.7169	3.45
C2	1	7.48	4.6381	6.53
C3	1.5	4.33	2.9909	3.31
C4	2	10.07	4.8877	9.08
C5	2.5	8.37	4.5004	7.36
C6	3	8.36	4.5586	7.29
C7	3.5	9.83	4.9053	8.80
C8	4	9.09	5.0365	8.08
C9	4.5	8.45	5.1626	7.43
C10	5	9.07	5.5440	8.50

Tabla A.1: Masas de muestras utilizadas en cada una de las técnicas aplicadas en este trabajo, más la masa total enviada de cada una de ellas.

A.1. MASAS UTILIZADAS DE LAS MUESTRAS EN CADA UNA DE LAS
TÉCNICAS

Muestra	Profundidad (cm)	Masa de trazador (^{242}Pu) (mg)
C1	0.5	25
C2	1	32.7
C3	1.5	32.5
C4	2	31.5
C5	2.5	30.7
C6	3	32.8
C7	3.5	32.1
C8	4	32.3
C9	4.5	31.3
C10	5	32.2
Blanco 1	-	31.6
Blanco 2	-	34.6

Tabla A.2: Masas de trazador (^{242}Pu) vertidas en cada uno de los crisoles donde, posteriormente, añadiríamos las muestras. En todos los casos, con ayuda de una pipeta, se depositaron 30 mL de trazador.

Apéndice B

Cálculo de errores

En este trabajo, a la hora del cálculo de errores, se ha seguido en todo momento una propagación cuadrática utilizando la fórmula general

$$(\Delta f(x_1, \dots, x_n))^2 = \sum_{i=1}^n \left| \frac{\partial f(x_1, \dots, x_n)}{\partial x_i} \right|^2 (\Delta x_i)^2, \quad (\text{B.1})$$

donde $f(x_1, \dots, x_n)$ es la fórmula con la que calculamos la magnitud y que depende de n variables $\{x_i\}$ y Δx_i la incertidumbre de cada variable. En ocasiones, al utilizar fórmulas del tipo $z = x/y$, el error ha sido calculado con

$$\left(\frac{\Delta z}{z} \right)^2 = \left(\frac{\Delta x}{x} \right)^2 + \left(\frac{\Delta y}{y} \right)^2. \quad (\text{B.2})$$

Finalmente, el criterio para escoger las cifras significativas del error ha sido el siguiente:

- Se escoge una sola cifra significativa, a no ser que el valor de la incertidumbre comience por 1 o 2, en tal caso se escogen dos cifras significativas.

Bibliografía

- [1] E. Chamizo Calvo, *Medida de isótopos de plutonio, ^{239}Pu y ^{240}Pu , mediante espectrometría de masas con aceleradores de baja energía*. PhD thesis, Universidad de Sevilla, 2009.
- [2] S. B. Gulin, V. Y. Proskurnin, and I. G. Sidorov, “Recent multi-tracer dating of the black sea sediments: Recovery of the late post-chernobyl trends of radioactive contamination,” *Journal of environmental radioactivity*, vol. 203, pp. 154–162, 2019.
- [3] V. Y. Proskurnin, N. N. Tereshchenko, A. A. Paraskiv, and O. D. Chuzhikova-Proskurnina, “Plutonium and americium in the deep black sea bottom sediments,” *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 229, p. 106540, 2021.
- [4] M. Charles, “UNSCEAR report 2000: sources and effects of ionizing radiation,” *Journal of Radiological Protection*, vol. 21, no. 1, p. 83, 2001.
- [5] U. N. S. C. on the Effects of Atomic Radiation *et al.*, “Exposures to the public from man-made sources of radiation,” *Sources and effects of ionizing radiation*, 2000.
- [6] M. Rozmaric, E. Chamizo, D. Louw, M. López-Lora, O. Blinova, I. Levy, B. Mudumbi, A. van der Plas, R. G. Tenorio, P. McGinnity, *et al.*, “Fate of anthropogenic radionuclides (^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Am) in seawater in the northern benguela upwelling system off namibia,” *Chemosphere*, vol. 286, p. 131514, 2022.
- [7] M. López Lora, *Low-Energy Accelerator Mass Spectrometry of actinides (^{236}U , ^{237}Np , $^{239,240}\text{Pu}$) at the Centro Nacional de Aceleradores and its applications in oceanography*. PhD thesis, Universidad de Sevilla, 2019.
- [8] J. Kelley, L. Bond, and T. Beasley, “Global distribution of pu isotopes and ^{237}Np ,” *Science of the Total Environment*, vol. 237, pp. 483–500, 1999.

-
- [9] Y. Muramatsu, W. Rühm, S. Yoshida, K. Tagami, S. Uchida, and E. Wirth, “Concentrations of ^{239}Pu and ^{240}Pu and their isotopic ratios determined by icp-ms in soils collected from the chernobyl 30-km zone,” *Environmental science & technology*, vol. 34, no. 14, pp. 2913–2917, 2000.
- [10] A. Sakaguchi, A. Kadokura, P. Steier, Y. Takahashi, K. Shizuma, M. Hoshi, T. Nakakuki, and M. Yamamoto, “Uranium-236 as a new oceanic tracer: a first depth profile in the japan sea and comparison with caesium-137,” *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 333, pp. 165–170, 2012.
- [11] K. Hain, P. Steier, M. Froehlich, R. Golser, X. Hou, J. Lachner, T. Nomura, J. Qiao, F. Quinto, and A. Sakaguchi, “ $^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$ signature allows to distinguish environmental emissions of civil nuclear industry from weapons fallout,” *Nature communications*, vol. 11, no. 1, pp. 1–11, 2020.
- [12] P. Steier, M. Bichler, L. K. Fifield, R. Golser, W. Kutschera, A. Priller, F. Quinto, S. Richter, M. Srncik, P. Terrasi, *et al.*, “Natural and anthropogenic ^{236}U in environmental samples,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 266, no. 10, pp. 2246–2250, 2008.
- [13] R. F. Anderson, M. Q. Fleisher, and A. P. LeHuray, “Concentration, oxidation state, and particulate flux of uranium in the black sea,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 53, no. 9, pp. 2215–2224, 1989.
- [14] R. García-Tenorio García-Balmaseda, *Estudios sobre el método de fechado por ^{210}Pb y su aplicación a sedimentos*. PhD thesis, Universidad de Sevilla, 1986.
- [15] J. Sanchez-Cabeza, I. Ani-Ragolta, and P. Masque, “Some considerations of the 210pb constant rate of supply (crs) dating model,” *Limnology and Oceanography*, vol. 45, no. 4, pp. 990–995, 2000.
- [16] P. G. Appleby and F. Oldfield, “The calculation of lead-210 dates assuming a constant rate of supply of unsupported 210pb to the sediment,” *Catena*, vol. 5, no. 1, pp. 1–8, 1978.
- [17] G. F. Knoll, *Radiation detection and measurement*. John Wiley & Sons, 2010.
-

- [18] W. R. Leo, *Techniques for nuclear and particle physics experiments: a how-to approach*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [19] J. Mantero Cabrera, *Avances en espectrometría alfa y gamma para su aplicación en la evaluación del impacto radiactivo de una industria NORM*. PhD thesis, Universidad de Sevilla, 2013.
- [20] J. Mantero Cabrera, “Comunicación personal,”
- [21] M. López-Lora and E. Chamizo, “Accelerator mass spectrometry of ^{237}Np , ^{239}Pu and ^{240}Pu for environmental studies at the centro nacional de aceleradores,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 455, pp. 39–51, 2019.
- [22] E. Chamizo and M. López-Lora, “Accelerator mass spectrometry of ^{236}U with he stripping at the centro nacional de aceleradores,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 438, pp. 198–206, 2019.
- [23] E. C. Calvo, F. J. Santos, J. M. López-Gutiérrez, S. Padilla, M. García-León, J. Heinemeier, C. Schnabel, and G. Scognamiglio, “Status report of the 1 mv ams facility at the centro nacional de aceleradores,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 361, pp. 13–19, 2015.
- [24] E. Chamizo, “Certificado de calibración plutonio-242 cna-2,” pp. 1–2, 2008.
- [25] M. López-Lora, I. Levy, and E. Chamizo, “Simple and fast method for the analysis of ^{236}U , ^{237}Np , ^{239}Pu and ^{240}Pu from seawater samples by accelerator mass spectrometry,” *Talanta*, vol. 200, pp. 22–30, 2019.
- [26] M. López-Lora, E. Chamizo, M. Villa-Alfageme, S. Hurtado-Bermúdez, N. Casacuberta, and M. García-León, “Isolation of ^{236}U and $^{239,240}\text{Pu}$ from seawater samples and its determination by accelerator mass spectrometry,” *Talanta*, vol. 178, pp. 202–210, 2018.

-
- [27] M. E. Ketterer, J. Zheng, and M. Yamada, “Applications of transuranics as tracers and chronometers in the environment,” in *Handbook of environmental isotope geochemistry*, pp. 395–417, Springer, 2012.
- [28] P. Lindahl, P. Worsfold, M. Keith-Roach, M. B. Andersen, P. Kershaw, K. Leonard, M.-S. Choi, D. Boust, and P. Lesueur, “Temporal record of pu isotopes in inter-tidal sediments from the northeastern irish sea,” *Science of the total environment*, vol. 409, no. 23, pp. 5020–5025, 2011.
- [29] L. W. Cooper, J. Kelley, L. Bond, K. Orlandini, and J. Grebmeier, “Sources of the transuranic elements plutonium and neptunium in arctic marine sediments,” *Marine Chemistry*, vol. 69, no. 3-4, pp. 253–276, 2000.
- [30] A. Sakaguchi, K. Kawai, P. Steier, F. Quinto, K. Mino, J. Tomita, M. Hoshi, N. Whitehead, and M. Yamamoto, “First results on ^{236}U levels in global fallout,” *Science of the Total Environment*, vol. 407, no. 14, pp. 4238–4242, 2009.
- [31] M. Srnčik, P. Steier, and G. Wallner, “Depth profile of $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ in soil samples in la palma, canary islands,” *Journal of environmental radioactivity*, vol. 102, no. 6, pp. 614–619, 2011.
- [32] M. Lin, J. Qiao, X. Hou, O. Dellwig, P. Steier, K. Hain, R. Golser, and L. Zhu, “70-year anthropogenic uranium imprints of nuclear activities in baltic sea sediments,” *Environmental Science & Technology*, 2021.