



UNIVERSIDAD DE SEVILLA

FACULTAD DE FÍSICA

MEMORIA DEL TRABAJO FIN DE MÁSTER

**IMPACTO RADIOLÓGICO MEDIOAMBIENTAL
OCASIONADO POR EL ACCIDENTE DE PALOMARES.
DOSIS POTENCIALES POR INHALACIÓN.**

CARMEN GONZÁLEZ HERNÁNDEZ
SEPTIEMBRE, 2019

RAFAEL GARCÍA-TENORIO GARCÍA-BALMASEDA, Catedrático de Universidad del Departamento de Física Aplicada II de la Universidad de Sevilla e

IGNACIO VIOQUE ROMERO, Profesor Contratado Doctor Interino de Universidad del Departamento de Física Aplicada II de la Universidad de Sevilla

INFORMAN:

Que Dña. CARMEN GONZÁLEZ HERNÁNDEZ ha realizado bajo su dirección el Trabajo Fin de Máster “Impacto radiológico medioambiental ocasionado por el accidente de Palomares. Dosis potenciales por inhalación”. Consideran que la memoria reúne los requisitos necesarios para su evaluación.

Sevilla, 6 de septiembre de 2019.

Fdo. Rafael García-Tenorio García-Balmaseda ,

Ignacio Vioque Romero

Índice general

1. Introducción y objetivos	1
1.1. Resumen	1
1.2. Abstract	2
1.3. Objetivos	3
1.4. Estructura de la memoria	3
2. El accidente de Palomares	4
2.1. El accidente y su evolución	4
2.1.1. Introducción	4
2.1.2. El cambio socioeconómico en Palomares	8
2.1.3. Plan de Investigación Energética y Medioambiental en Materia de Vigilancia Radiológica de Palomares	10
2.1.4. Plan de rehabilitación de Palomares: Situación actual	11
2.2. Investigaciones realizadas	12
2.2.1. Medida de la contaminación en suelo	12
2.2.2. Medida de la contaminación en el medio	20
2.2.3. Repercusiones sobre la población	24
3. Experimentos de laboratorio	27
3.1. Simulación de la inhalación de plutonio de muestras de suelo procedentes de Palomares	27
3.1.1. Metodología	28
3.1.2. Procedimientos radioquímicos	29
3.1.2.1. Pretratamiento de la muestra	30
3.1.2.2. Extracción de plutonio	31
3.1.2.3. Electrodeposición	33
3.1.2.4. Rendimiento químico	37
3.2. Estudio de la lixiviación de plutonio presente en suelos contaminados ante la acción de medios ácidos	37

3.2.1. Metodología	38
3.2.2. Determinación de plutonio	38
3.3. Técnicas de medida	39
3.3.1. Espectrometría alfa	39
3.3.2. Espectrometría de masas con aceleradores (AMS)	42
4. Resumen de resultados	44
4.1. Simulación de la inhalación de plutonio de muestras de suelo procedentes de Palomares	44
4.2. Estudio de la lixiviación de plutonio presente en suelos contaminados ante la acción de medios ácidos	50
5. Conclusiones	54
Bibliografía	56

Índice de figuras

2.1. Posición de las bombas termonucleares así como los restos de ambas naves. Las zonas coloreadas marcan las áreas contaminadas, llamadas “línea cero”. En la esquina inferior derecha se muestra dónde se encontró la cuarta bomba (Sancho & García-Tenorio, 2019).	5
2.2. Consecuencias del accidente de Palomares.	5
2.3. Retirada y almacenamiento de los bidones en Savannah River (CSN, 2012).	6
2.4. Mapa resultante de la caracterización radiológica en Palomares (CSN, 2012).	11
2.5. Partículas calientes encontradas en muestras de suelos de Palomares. Las fotografías se han obtenido con un microscopio electrónico de barrido. Referencia: Jiménez-Ramos et al., 2006.	16
3.1. Tubo de diálisis relleno de tierra procedente de la zona 2 antes y después de introducirlo en la solución fisiológica.	28
3.2. Etapas de la coprecipitación del hierro.	31
3.3. Extracción del plutonio.	32
3.4. Preparación del electrolito llevándolo a sequedad, obteniéndose así la sal mostrada en la figura de la derecha.	33
3.5. Electrodeposición de dos planchetas (conexión en serie).	34
3.6. Cambio de pH de la muestra lo que hace variar el tono del indicador del pH empleado.	34
3.7. Esquema de los procesos radioquímicos realizados.	36
3.8. Montaje de la espectrometría alfa en el laboratorio.	40
3.9. Cadena electrónica asociada al detector de semiconductor (I. Vioque, 2002).	41
3.10. Ventana de Adquisición y Análisis del programa Alpha Analyst. En ella se pueden apreciar los picos asociados a los isótopos de plutonio (I. Vioque, 2002).	42
3.11. Elementos utilizados en la técnica AMS.	43
3.12. Esquema del funcionamiento de aceleración de un acelerador tándem.	43

4.1. Evolución temporal de la fracción de $^{239+240}\text{Pu}$ absorbida de las muestras de las zonas 2 y 6.	47
4.2. Ajuste de la fracción absorbida acumulada a una distribución Rosin-Rammler para las muestras de la zona 2.	48
4.3. Ajuste de la fracción absorbida acumulada a una distribución Rosin-Rammler para las muestras de la zona 6.	49
4.4. Porcentaje acumulado de ^{239}Pu (%) lixiviado en suelos contaminados de Palomares utilizando 0.16 M HCl como agente lixiviador.	52

Índice de tablas

2.1. Concentración de actividad en Bq/kg de diversos radionúclidos artificiales medidos en suelos superficiales colectados en la zona 2. Referencia: Rubio Montero & Martín Sánchez, 2009.	13
2.2. Actividades de $^{239+240}\text{Pu}$, expresadas en Bq/kg, medidas en suelos de Sevilla y Palomares empleando la técnica AMS. Referencia: Chamizo et al., 2006. . .	14
2.3. Actividad de $^{239+240}\text{Pu}$ expresada en Bq/kg y medida con la técnica AMS para varias alícuotas de una misma muestra de suelo de Palomares. Referencia: Chamizo et al., 2006.	14
2.4. Rango de actividades obtenido en una misma muestra de Palomares tras medir varias alícuotas de la misma. Referencia: Jiménez-Ramos et al., 2008.	15
2.5. Comparación de los valores obtenidos para el cociente $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ medido en muestras de suelos de Palomares por diferentes grupos de investigación. . .	18
2.6. Comparación de los diferentes valores obtenidos para el cociente de actividad $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ medido en muestras de suelo de Palomares.	19
2.7. Comparación de los diferentes valores obtenidos para el cociente $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$ medido en muestras de suelo de Palomares y Thule.	19
2.8. Concentración de plutonio medida en cultivos de Palomares. Referencia: Iranzo & Richmond, 1987.	20
2.9. Concentración de materia particulada contaminada medida en diferentes partes de un olivo. Referencia: E. Iranzo et al, 1994.	21
2.10. Concentración de actividad (en mBq/kg) medida en algas Fucus recogidas de distintas partes de la costa andaluza. Referencia: Manjón et al., 1995.	23
2.11. Comparación de los valores obtenidos para el cociente $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ medido en algas por diferentes grupos de investigación.	23
2.12. Comparación de los diferentes valores obtenidos para el cociente $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ medido en sedimentos marinos. Referencia: Mitchell et al., 1997.	23
2.13. Concentración media en aire de plutonio en varios sitios (expresada en $\mu\text{Bq}/\text{m}^3$). Referencia: Iranzo & Richmond, 1987.	25

2.14. Concentración de plutonio en aire en Palomares y su consecuente dosis, 1966-1980. Referencia: Iranzo & Richmond, 1987.	26
3.1. Características del tubo de diálisis empleado (Sigma-Aldrich, D9777-100FT).	29
3.2. Composición de la solución fisiológica empleada.	29
4.1. Rendimiento químico de las muestras medidas.	45
4.2. Actividad de $^{239+240}\text{Pu}$ (expresada en mBq) de las muestras semanales y las muestras de suelo tomadas.	46
4.3. Fracción absorbida y fracción absorbida acumulada de $^{239+240}\text{Pu}$ medidas en las muestras semanales.	46
4.4. Cociente isotópico $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ medido en las muestras de tierra.	49
4.5. Resultados obtenidos en la aplicación del protocolo de lixiviación a tres alícuotas de suelo de Palomares (zona 2) usando 0.16 M HCl como solución extractante.	51
4.6. Resultados obtenidos en la aplicación del protocolo de lixiviación a tres alícuotas de suelo de Palomares (zona 2) usando agua de lluvia como agente lixivador.	53

Capítulo 1

Introducción y objetivos

1.1. Resumen

Este trabajo fin de máster se ha realizado con tres objetivos principales: a) recopilar en un único documento la máxima información posible sobre el accidente de Palomares así como sobre las investigaciones radiológicas y radioecológicas realizadas sobre el mismo, y por otra parte, contribuir a estas investigaciones realizando dos experimentos de laboratorio: b) uno simulando los posibles procesos de incorporación al cuerpo humano de Pu por inhalación de material resuspendido en la zona contaminada y c) otro estudiando la posible disolución y potencial movilidad del Pu, presente en los suelos contaminados, en medios ácidos por su potencial incorporación a la cadena trófica.

Por ello en esta memoria se comienza presentando la evolución histórica del accidente y las repercusiones que éste ha tenido sobre los suelos, el medio marino y la fauna y flora de la zona. Y posteriormente se describen los estudios realizados para evaluar la situación radiológica de los habitantes, los cuales pueden incorporar la contaminación remanente, consecuente del accidente, a su organismo. Esta incorporación, si tiene lugar, lo más probable es que se produzca vía inhalación. Por ello, se ha considerado interesante realizar una simulación pulmonar in vitro de la inhalación de plutonio de suelos de Palomares. Y también, aunque menos probable, esta incorporación se puede producir a través de la cadena trófica, por lo que se ha considerado interesante evaluar la potencial movilidad del Pu presente en los suelos contaminados ante la acción de soluciones ácidas y su disponibilidad para plantas y vegetales de consumo.

Para poder generar los resultados de dichas simulaciones se ha recurrido a la aplicación de procesos radioquímicos, los cuales se detallan a lo largo de este trabajo, y al uso de diversas técnicas de medida que también se describen.

A través de los datos obtenidos, se ha comprobado que efectivamente un pequeño porcentaje

de plutonio puede ser absorbido si es inhalado de un suelo resuspendido contaminado por el accidente de Palomares. Y se ha observado que ante la acción de soluciones ácidas una fracción del Pu presente en los suelos de Palomares pasa a disolución encontrándose en forma biodisponible. Estos resultados, por otra parte, han sido comparados con los obtenidos en estudios similares realizados por otros grupos de investigación.

Por último, esta memoria se cierra exponiendo las conclusiones extraídas de este trabajo así como detallando la bibliografía utilizada.

1.2. Abstract

This master's thesis has been carried out with three main objectives: a) to gather the maximum possible amount of information about the accident of Palomares in only one document as well as about the radiological and radioecological researches conducted on this topic and, on the other hand, to contribute to these researches by making two experiments in the laboratory: b) one simulating the possible incorporation processes of plutonium into the human body by the inhalation of resuspended material in the contaminated zone, and c) the other studying the possible dissolution and potential mobility of the Pu, present in the contaminated soils, in an acidic medium to evaluate its potential entrance through this route in the trophic chain.

Therefore, this report begins with the presentation of the accident's historical evolution and the repercussions it has had on the soils, the marine habitats and the fauna and flora of the area. And afterwards the studies carried out in order to analyze the radiological situation of the inhabitants are described. These inhabitants are more likely to incorporate the residuary contamination, caused by the accident, into their organism via inhalation. Thus, we consider interesting to carry out an *in vitro* lung simulation of the plutonium inhalation originating from soils of Palomares. Also, but with less probability, the incorporation can be produced through the trophic chain, being for this reason interesting to evaluate the potential mobility of the Pu present in the contaminated soils and its availability by plants and vegetables.

In order to produce the results of the aforesaid simulations we've turned to the application of radiochemistry processes, which are described in detail throughout this report, and the use of several measurement techniques, which are also explained.

Thanks to the data obtained it has been verified that indeed a small percentage of plutonium may be absorbed if it is inhaled from a contaminated resuspended soil caused by the accident of Palomares. And it has been observed that under the action of acidic solutions a fraction of the Pu present in the contaminated soils is dissolved and consequently is in available form

for plants and vegetables. These results, on the other hand, have been compared with the ones obtained in similar studies carried out by other research groups.

Last but not least, the conclusions, just like the bibliography used in this report, are set forth.

1.3. Objetivos

En este trabajo fin de máster se han propuesto tres objetivos principales:

- Recopilar y resumir en un único documento la máxima información posible sobre el accidente de Palomares y las investigaciones que se han realizado así como sus implicaciones radioecológicas y radiológicas.
- Realizar experimentalmente una simulación pulmonar in vitro para estudiar la inhalación de plutonio procedente de varias muestras de suelo de Palomares, pues esta es la vía más probable para la incorporación de la contaminación remanente al hombre.
- Realizar un experimento de laboratorio evaluando la disolución y consecuente disponibilidad del Pu incorporado a los suelos contaminados de Palomares bajo la acción de soluciones ácidas, pues puede ser una potencial vía de incorporación de este elemento a la cadena trófica.

1.4. Estructura de la memoria

La memoria de este TFM se ha organizado de la siguiente manera:

En este primer capítulo, introductorio, se comentan los principales objetivos del trabajo y un resumen a modo de introducción al tema sobre el que se ha centrado este trabajo.

En el segundo capítulo se describe el accidente de Palomares, tanto su evolución histórica como las principales investigaciones radiológicas y radioecológicas que se han realizado desde que se produjo.

En el tercer capítulo se comentan los procedimientos experimentales, incluyendo los procesos radioquímicos llevados a cabo para poder simular la posible incorporación de plutonio presente en muestras de suelo de Palomares por el sistema respiratorio y para estudiar la posible disolución en medios ácidos del Pu presente en suelos contaminados de Palomares. Asimismo, se explican las técnicas de medida utilizadas para la obtención de resultados.

En el cuarto capítulo se exponen y se analizan en detalle los resultados obtenidos en los dos experimentos.

Finalmente, en el quinto y último capítulo se resumen las principales conclusiones del trabajo.

Capítulo 2

El accidente de Palomares

2.1. El accidente y su evolución

2.1.1. Introducción

El 17 de enero de 1966 se produjo la colisión de un bombardero B-52 y un avión nodriza KC-135, pertenecientes a las Fuerzas Aéreas norteamericanas, sobre Palomares (pedanía del municipio de Cuevas del Almanzora en la provincia de Almería) durante un repostaje en vuelo (CSN, 2013). Ambas aeronaves se destruyeron, cayendo las cuatro bombas termonucleares que transportaba el bombardero. Dos de ellas quedaron intactas gracias a sus paracaídas mientras que las dos restantes impactaron con el suelo, detonando parte de su explosivo químico y diseminándose buena parte del combustible nuclear en forma de óxidos de plutonio (Pu), uranio (U) y americio (Am) principalmente.

La primera bomba (W-1) hallada, se encontró intacta la noche del 17 de enero en el río Almanzora. El lugar se denominó como “punto de impacto 1”.

La bomba número 2 (W-2), localizada el 18 de enero, cayó en un valle, aproximadamente a 1,7 km al oeste del núcleo urbano, designándose el lugar como “punto de impacto 2”. Su paracaídas no funcionó con lo que se estima que adquirió una velocidad de caída de 118 m/s. Por ese motivo, el explosivo detonó, ocasionando un cráter de 6.1 m de diámetro y 1.8 m de profundidad, así como la dispersión del material en forma de aerosol.

no se produjo ningún herido, aunque sí hubo daños materiales como la explosión de ventanas y casas contaminadas que tuvieron que ser limpiadas (Iranzo & Richmond, 1987).

Tras el accidente, las Fuerzas Armadas de EE.UU. identificaron la zona más afectada por la contaminación radiactiva, denominada “Línea cero”, la cual comprendía 226 ha. Esta abarcaba desde donde se encontró la bomba número dos hasta las laderas de Sierra Almagrera, donde la búsqueda tuvo que parar pues era una zona de difícil acceso y en desuso en la época. Una vez hecho esto, se iniciaron los trabajos destinados a la remoción de contaminación de suelo superficial y cosechas. Se procedió de la siguiente manera (Sancho & García-Tenorio, 2019):

- Suelo: se retiraron los primeros 10 cm del suelo de las zonas 2 y 3 (en total 827 m³) que presentasen una contaminación de Pu superior a 1200 kBq · m⁻². Si el nivel de contaminación estaba comprendido entre 120 y 1200 kBq · m⁻² se araba dichas tierras hasta una profundidad entre 25 y 30 cm.
- Vegetación: si presentaba una contaminación de Pu superior a 7 kBq · m⁻² se almacenaba en bidones junto con la tierra recogida. Si la contaminación era menor a la cifra anterior se retiraba e incineraba.

Estas operaciones concluyeron con la retirada de 1400 ha de tierra y restos vegetales que fueron transportados a los EE.UU., donde se depositaron en el centro de reprocesamiento de materiales nucleares, Savannah River Facility, en Aiken (Carolina del Sur).



Figura 2.3: *Retirada y almacenamiento de los bidones en Savannah River (CSN, 2012).*

Por otro lado, se decidió no evacuar a la población. Además, se analizaron a 1950 habitantes de Palomares y se seleccionaron a aquellos 80 que presentaban un mayor valor de radiación alfa en contaminación superficial. Tras realizarles una analítica de orina de 24h se concluyó que la cantidad de plutonio que presentaban en su organismo era muy baja, no presentando así ningún peligro para la salud (Layne-Bretones & Lozano-Padilla, 2017).

Finalizadas dichas operaciones, se establecieron acuerdos entre el Departamento de Energía

de los EE.UU. (DOE) y la Junta de Energía Nuclear (JEN), surgiendo así el Proyecto Indalo (1966) encargado del seguimiento sanitario de la población y medioambiental de la zona. Esta colaboración se ha mantenido al amparo del acuerdo Otero-Hall, el cual surgió durante un intercambio de cartas entre J.M. Otero Navascués (presidente de la JEN) y J.A. Hall, subdirector general de Actividades Internacionales de la Comisión de Energía Atómica norteamericana hasta mediados de los años 80.

Se acordaron los siguientes objetivos:

- Obtención de información sobre la absorción y retención de plutonio y uranio en un número de personas representativas de una población potencialmente sometida a la inhalación de aerosoles contaminados.
- Medición y análisis de la evolución temporal de las concentraciones de plutonio en el aire en las áreas que han sido sometidas a descontaminación. Para cumplir dicho objetivo se instalaron cuatro estaciones para tomar muestras del aire cerca de la ciudad y las zonas 2-1, 2-2 y 3-2 (Iranzo & Richmond, 1987).
- Medición de los niveles de contaminación remanente en las áreas que han sido sometidas a descontaminación.
- Estudios de la redistribución del óxido de plutonio en suelo parcialmente descontaminado.

Por otro lado, la JEN se comprometió a las siguientes tareas: aportación de la infraestructura, realización de las medidas y gestión logística y documental del programa. Asimismo la parte norteamericana se encargaría de suministrar equipos de medida y dar asistencia técnica.

El Proyecto Indalo ha sido muy útil, proporcionando gran cantidad de información sobre la situación medioambiental y sanitaria de Palomares. Se desglosó en los siguientes programas:

Seguimiento dosimétrico y sanitario del público.

Consistió en realizar reconocimientos médicos anuales a 150 habitantes de Palomares y en analizar muestras de orina para obtener el contenido de ^{239}Pu , ^{240}Pu y ^{241}Am . En total, el 11 % de la población estudiada presenta contaminación por plutonio pero no se han encontrado resultados que hagan sospechar de una morbilidad inducida por las radiaciones ionizantes (Layne-Bretones & Lozano-Padilla, 2017).

Vigilancia Radiológica Ambiental.

Controló los siguientes indicadores: suelos, aerosoles (mediante tres estaciones de muestreo), vegetación (tanto silvestre como cultivada) y productos de origen animal (como leche de cabra y vaca).

Los resultados de estos dos programas se resumen en las siguientes conclusiones:

- No hay indicio de morbilidad específicamente inducida por las radiaciones ionizantes (Ciemat, <http://www.ciemat.es/portal.do?TR=C&IDR=316>).
- No hay ningún resultado que evidencie una patología relacionada directamente con el accidente.
- Desde 1967 se han controlado 9500 muestras y realizado más de 12500 análisis para verificar la seguridad de los productos agrícolas de Palomares.
- La dosis anual por ingestión se estima de 0,003 mSv al año, para el periodo 1995-2010. Este valor es inferior al límite de dosis para el público (1 mSv/año).

Después de la transformación de la JEN en el actual Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (Ciemat) en 1986, han surgido nuevos acuerdos entre las dos organizaciones; aunque es necesario resaltar que en estos acuerdos posteriores el DOE jugaba un papel secundario pues era el Consejo de Seguridad Nuclear (CSN) el organismo responsable de gestionar la situación y el encargado de analizar los informes realizados por el Ciemat. En este contexto hay que reseñar tres acuerdos CSN-Ciemat:

- Acuerdo de 1997: es el reconocimiento de que el Ciemat se encargaría de las actividades de medida y vigilancia mientras que el DOE únicamente ofrecía asistencia técnica y el CSN desempeñaba las labores de organismo regulador.
- Acuerdo de 2005: su objetivo es la realización de un estudio radiológico en tres dimensiones y un control de las zonas afectadas.
- Acuerdo de 2007: prevé finalizar con el objetivo del acuerdo anterior y proponer un plan de remediación.

A partir de 2009 las operaciones de vigilancia radiológica recaen exclusivamente en el Ciemat, el cual debe financiarlas con los medios materiales y los recursos humanos necesarios. La comunicación entre el Ciemat y el DOE continúa hasta la actualidad (CSN, 2017).

2.1.2. El cambio socioeconómico en Palomares

Hasta el año 1986 no se consideró necesario realizar medidas adicionales a las establecidas en el plan de vigilancia inicial debido a la escasa actividad agrícola y urbanística en la zona. Sin embargo, a finales de los años 80 una serie de medidas destinadas a introducir la agricultura intensiva de regadío (CSN, 2013) rompió la inercia establecida en la magnitud, extensión y características de los programas de vigilancia radiológica implantados.

Entre esta serie de medidas destacan las siguientes:

- Creación de dos balsas de almacenaje de agua en la zona del “punto de impacto 2”. Además, se procedió a la construcción de terrazas para cultivo para lo cual fueron necesarios importantes movimientos de tierra, en algunos casos contaminada por el accidente.
- Varias zonas clasificadas como terrenos rústicos pasaron a estar clasificadas como terrenos urbanizables.

A la luz de esta nueva situación económica se decidió reevaluar la contaminación remanente para prevenir un posible cambio en la exposición radiológica de la población. Se acordaron las siguientes actuaciones: el Ciemat se encargaría de evaluar la situación radiológica, ejecutar los programas de vigilancia e informar periódicamente al CSN; el CSN a su vez era el responsable de establecer los criterios radiológicos e informar al Congreso y el Senado sobre el resultado del programa de vigilancia.

La reevaluación de la contaminación remanente puso de manifiesto que ésta era superior a la estimación inicial. A raíz de este hecho, el CSN decidió redefinir los criterios de restricción de uso de los terrenos afectados de la siguiente forma:

- Restricción total: terrenos con actividades que supongan un nivel de dosis residual igual o superior a 5 mSv/año.
- Restricción parcial y realización de estudios adicionales: dosis residual igual o superior a 1 mSv/año.

Los criterios de restricción de uso fueron expresados también en función de la concentración de americio. Esto es debido a que las relaciones de concentración entre los isótopos (fundamentalmente ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu y ^{241}Am) con el americio son prácticamente constantes: $^{239+240}\text{Pu}/^{241}\text{Am} \approx 5$ y $^{238}\text{Pu}/^{241}\text{Am} \approx 0.1$. En función del nivel de concentración de americio se tiene:

- Restricción total: terrenos con concentraciones de americio superior a 5 Bq/g.
- Restricción parcial y realización de estudios adicionales: terrenos en los que la concentración de americio sea superior a 1 Bq/g.

Por otro lado, estos criterios anteriormente mencionados han sido empleados para la visualización de los resultados, según el siguiente código de colores, en mapas de contaminación de la zona (véase Figura 2.4):

- Verde (sin restricción): la concentración de ^{241}Am es inferior a 1 Bq/g en los primeros 15 cm de suelo.
- Amarillo (restricción parcial): la concentración de ^{241}Am en los primeros 15 cm de suelo está comprendida entre 1 y 5 Bq/g.

- Rojo (restricción total): la concentración de ^{241}Am es superior a 5 Bq/g en los primeros 15 cm de suelo.

2.1.3. Plan de Investigación Energética y Medioambiental en Materia de Vigilancia Radiológica de Palomares

En 2004, el Consejo de Ministros aprobó el Plan de Investigación Energética y Medioambiental en Materia de Vigilancia Radiológica de Palomares (PIEM-VR Palomares), el cual llevaría a cabo el Ciemat. Constaba de dos objetivos: evaluar hasta la mínima resolución espacial la contaminación residual y estudiar cómo conseguir la recuperación ambiental de la zona.

Teniendo en cuenta estos objetivos, en 2006 comenzó la caracterización extensiva del terreno, determinando así la actividad de americio en los primeros 15 cm de suelo. En zonas sin cultivar, más del 99 % del Pu se encontraba en los primeros 5 cm de suelo, mientras que en terrenos cultivados la profundidad a la que había plutonio era mayor.

Como resultado de este proceso se obtuvo que la contaminación era superior a los criterios de restricción de uso en 20 ha, las cuales se correspondían principalmente con los puntos de impacto de las bombas. Estos terrenos se encuentran actualmente vallados, impidiendo así el acceso a los mismos.

Tras este primer análisis, se realizó una caracterización intensiva de los terrenos vallados aumentando la resolución espacial y realizando estudios en profundidad (entre 0.5 y 6 m de profundidad). Estos trabajos concluyeron en la realización de un mapa radiológico en tres dimensiones de la concentración de $^{239+240}\text{Pu}$ usando los criterios de restricción de uso elaborados por el CSN.

Por otra parte, con respecto al posible riesgo para la población, se ha concluido que éste podría producirse sólo si las partículas contaminantes (adheridas al suelo) fuesen ingeridas o inhaladas por la población. Por tanto, la exposición de la población es muy baja y la dosis es irrelevante desde el punto de vista de la protección radiológica del público. También se concluyó que no existía incremento de la dosis por radiación externa sobre los valores de fondo de radiación natural.



Figura 2.4: Mapa resultante de la caracterización radiológica en Palomares (CSN, 2012).

Es necesario por otra parte indicar que España ha firmado acuerdos internacionales en materia de protección radiológica y por lo tanto, puede verse sometida a la verificación externa de las obligaciones acordadas. En este sentido, el plan de investigación aquí descrito fue revisado por la Comisión de la Unión Europea en 2010 y evaluado por el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA). La evaluación realizada por este último organismo fue positiva, confirmando la correcta actuación por parte del Ciemat en esta situación.

2.1.4. Plan de rehabilitación de Palomares: Situación actual

Después del análisis de los resultados obtenidos del PIEM-VR Palomares, el CSN solicitó al Ciemat llevar a cabo el Plan para la Rehabilitación de Palomares (PRP). Éste ha consistido hasta ahora en diversas operaciones. Entre ellas destacan los programas piloto de extracción de tierras y tratamiento de tierras en seco y en húmedo para la minimización de los volúmenes de tierra contaminada, planificación del transporte de material contaminado resultante y establecimiento de un programa final de restauración medioambiental. Sin embargo, por ahora no se han podido implementar las actuaciones ya definidas y optimizadas en programas piloto debido a la falta de financiación.

Finalizaremos indicando que, como ya se ha comentado anteriormente, no hay ningún resultado que haga sospechar de un aumento de la morbilidad asociado a las radiaciones ionizantes. Sin embargo, existe el riesgo de que las partículas contaminantes adheridas a los suelos de Palomares puedan ser ingeridas o inhaladas debido a su transferencia al aire por resuspensión. Ambas posibilidades son controladas gracias a la restricción de usos de terreno y al control de las zonas afectadas. De esta manera, se asegura una exposición a la contaminación, por parte de la población, muy baja.

2.2. Investigaciones realizadas

2.2.1. Medida de la contaminación en suelo

A pesar de las tareas de limpieza llevadas a cabo tras el accidente existe contaminación remanente en suelos de la zona. Esta afirmación se ha verificado a través de una gran cantidad de estudios realizados en los que se medía la actividad de los radionúclidos presentes en muestras de suelo tomadas de varias zonas de Palomares.

La contaminación se espera que se componga principalmente de isótopos de plutonio (^{239}Pu , ^{238}Pu , ^{240}Pu y ^{241}Pu) y americio (^{241}Am). Seguidamente, se describe brevemente cómo se realizan las medidas necesarias para detectar la presencia de estos radionúclidos:

- ^{241}Am : su actividad se mide mediante espectrometría gamma analizando la emisión correspondiente a 59.5 keV.
- Isótopos de plutonio: los suelos deben someterse previamente a un tratamiento radioquímico (el cual puede variar en función del grupo de investigación que lo haya realizado) para luego medirse su actividad mediante espectrometría alfa.

Una de las características de la contaminación remanente en la zona de Palomares es su inhomogeneidad, debido a que una proporción considerable de los actínidos dispersados se encuentran, como veremos posteriormente, en forma de partículas radiométricas (conocidas coloquialmente como partículas calientes). A modo de ejemplo se muestra en la Tabla 2.1 las actividades de ^{241}Am , ^{137}Cs , $^{239+240}\text{Pu}$ y ^{238}Pu medidas en varias muestras de Palomares colectadas en la zona 2, donde la inhomogeneidad en la magnitud de la contaminación resulta evidente.

Tabla 2.1: Concentración de actividad en Bq/kg de diversos radionúclidos artificiales medidos en suelos superficiales colectados en la zona 2. Referencia: Rubio Montero & Martín Sánchez, 2009.

Muestra	^{241}Am	^{137}Cs	$^{239+240}\text{Pu}$	^{238}Pu
P1A ^a	<0.9	4.3 ± 0.3	2.90 ± 0.15	<0.28
P1B ^a	<0.8	<0.5	<0.08	<0.25
P2	2.77 ± 0.41	11.4 ± 0.5	3.29 ± 0.07	0.08 ± 0.02
P3 ^b	666 ± 27	4.2 ± 0.3	765 ± 3	15.4 ± 0.2
P3B ^b	ND ^c	ND ^c	6803 ± 23	228.7 ± 0.8
P3L ^b	ND ^c	ND ^c	1080 ± 4	19.3 ± 0.1
P4	<0.9	2.6 ± 0.3	0.43 ± 0.07	<0.27
P5	<0.9	5.9 ± 0.3	0.28 ± 0.07	<0.22
P	<0.9	1.06 ± 0.06	0.47 ± 0.06	<0.16
FT ^d	<0.9	8.3 ± 0.4	0.36 ± 0.09	<0.48

En la mencionada Tabla el superíndice “a” indica que son dos muestras de suelo distintas tomadas en el mismo punto, “b” que son dos alícuotas independientes de la misma muestra, “c” indica *Not Determined* y “d” que corresponde a una muestra tomada como referencia en una zona no contaminada.

En la Tabla 2.1 se comprueba que las actividades de los radionúclidos medidos no son constantes, variando considerablemente para distintas zonas e incluso para una misma muestra. Consecuentemente, se sospecha, como ya se ha indicado, que la contaminación remanente se encuentra en forma particulada, lo cual se comprobará más adelante. Por otro lado, cabe destacar que la actividad del ^{137}Cs es del mismo orden que la medida en Badajoz, ciudad a la que sólo le afecta el *fallout* (radioactividad presente en la atmósfera debido a las pruebas nucleares realizadas en los años 60). Por tanto, se han tomado los valores aquí mostrados como referencia del *fallout* de ^{137}Cs en Palomares.

También es interesante hacer notar que en la determinación de los isótopos de Pu (emisores alfa) puede darse el caso de que la actividad del radionúclido no sea lo suficientemente alta como para ser medida utilizando la técnica de espectrometría alfa convencional. En estos casos se recurre a la técnica de espectrometría de masas con aceleradores, también conocida como AMS (acrónimo de *Accelerated Mass Spectrometry*), la cual se explicará en el siguiente capítulo. Con esta técnica se pueden medir actividades más bajas y además permite diferenciar entre el ^{239}Pu y ^{240}Pu , con lo cual calcular el cociente entre estos dos isótopos es más sencillo que si se utiliza la espectrometría alfa (ya que ésta no presenta la resolución necesaria

para separarlos).

A modo de ejemplo, en la Tabla 2.2 se muestran las actividades medidas de $^{239+240}\text{Pu}$ empleando AMS en suelos de Palomares y Sevilla. Para apreciar mejor la efectividad de esta técnica se han seleccionado sólo aquellas muestras con actividades bajas presentadas en la referencia (Chamizo et al., 2006).

Tabla 2.2: *Actividades de $^{239+240}\text{Pu}$, expresadas en Bq/kg, medidas en suelos de Sevilla y Palomares empleando la técnica AMS. Referencia: Chamizo et al., 2006.*

Muestra	$^{239+240}\text{Pu}$
A10 (Palomares)	0.406 ± 0.016
A8 (Palomares)	0.296 ± 0.015
A7 (Palomares)	0.519 ± 0.011
Sevilla	0.091 ± 0.005
Sevilla	0.045 ± 0.003

En la Tabla 2.2 se comparan las actividades de las muestras con menor actividad procedentes de Palomares con muestras de suelo recogidas de Sevilla, ciudad afectada únicamente por el *fallout*. Se comprueba que aun así, la actividad medida en esta ciudad es mucho menor que la obtenida para Palomares.

Son numerosos los estudios en los que se ha puesto de manifiesto la inhomogeneidad en la distribución de la contaminación remanente del accidente de Palomares. Otras evidencias que conducen a la presencia de esta contaminación en forma particulada se muestran en las Tablas 2.3 y 2.4.

Tabla 2.3: *Actividad de $^{239+240}\text{Pu}$ expresada en Bq/kg y medida con la técnica AMS para varias alícuotas de una misma muestra de suelo de Palomares. Referencia: Chamizo et al., 2006.*

Muestra	$^{239+240}\text{Pu}$
A2 (I)	122.29 ± 1.72
A2 (II)	107.08 ± 1.82
A2 (III)	126.40 ± 1.90

Tabla 2.4: *Rango de actividades obtenido en una misma muestra de Palomares tras medir varias alícuotas de la misma. Referencia: Jiménez-Ramos et al., 2008.*

Muestra	^{241}Am (Bq/m²)
A1	718-27278
A2	4343-157240
A3	779-26065
A6	nd-4686
A10	nd-641
A12	nd-1825
B1	nd-15623
B2	nd-2434
B3	nd-3039
B4	nd-1375
B5	nd-286
B6	nd-886

En este punto, es necesario mencionar que las denominadas partículas calientes son agregados de elementos radiactivos que, una vez liberadas al medio ambiente, constituyen fuentes de riesgos radioecológicos a corto y a largo plazo. A corto plazo ya que afectan a los seres vivos mediante la inhalación o ingestión de las mismas (contribución a las dosis internas) y a largo plazo porque su contenido radioactivo se puede transferir a diversos compartimentos del ecosistema gracias a los agentes climáticos de la zona donde se encuentren. A la hora de valorar los posibles riesgos asociados a la presencia de estas partículas (transferencia, inhalación, ingestión...) es necesario estudiar su composición, tamaño, actividad específica, cocientes isotópicos y las condiciones en las que se han creado (Jiménez-Ramos, 2013).

En el caso de Palomares cabe destacar que se ha demostrado que la mayoría de las partículas calientes presentan un comportamiento refractario (resistentes al calor o al ácido entre otros). Por tanto, no se descomponen fácilmente.

Una vez se ha verificado la existencia de estas partículas, se deben aplicar las técnicas necesarias para encontrarlas y aislarlas. Para ello se aplica el proceso conocido como división binaria. Éste consiste en dividir la muestra (seleccionada por su alta actividad) que presumiblemente contiene la partícula caliente en dos y luego medir en ambas fracciones el número de cuentas de americio. En general, tras la división sólo se registra en una de estas fracciones un número de cuentas de americio superior al 90% de las obtenidas en la muestra original. Esto demuestra que la contaminación se encuentra en forma particulada, la cual se puede

aislar mediante la sucesiva división de la alícuota a estudiar hasta obtener submuestras de muy pequeño tamaño que pueden adherirse a un film de carbono, adherido a su vez a una plancheta de acero (Sáez Vergara, 2015). Cabe destacar que tras la división es posible que ambas fracciones muestren actividades significativas, lo que indica la posible existencia de más de una partícula caliente en la muestra original. Este proceso de división binaria es tedioso, delicado y debe realizarse con una mascarilla protectora para evitar la posible inhalación de dichas partículas.

El proceso de identificación de la partícula caliente puede entonces continuarse aplicando para ello técnicas de análisis no convencionales en el campo de la radioecología y la protección radiológica.

Así, en primer lugar, se suele utilizar la microscopía electrónica de barrido (MEB) para la identificación de la partícula caliente entre las partículas de suelo adheridas al film de carbono. Esta técnica permite identificar la partícula caliente (véase Figura 2.5) gracias al gran brillo que muestra en comparación con las partículas de su entorno. Este brillo es producido por la mayor cantidad de electrones retrodispersados debido a que la partícula caliente está compuesta por materiales de Z alto, como se verá posteriormente.

A continuación, para verificar que la partícula aislada se trata efectivamente de una partícula caliente se le aplica la técnica de microanálisis por rayos X. Ésta permite obtener información sobre la composición de la partícula caliente identificada, la cual suele estar compuesta principalmente por uranio y plutonio (Jiménez-Ramos, 2013), (Pöllänen et al., 2006), es decir, por el material que componía las bombas fragmentadas en el accidente. También puede presentar adheridas partículas de silicio y carbono, las cuales provienen del suelo de la zona, caracterizado por estos elementos (Jiménez-Ramos et al., 2006).

Cabe destacar que las dos técnicas aplicadas, MEB y microanálisis por rayos X, son no destructivas.

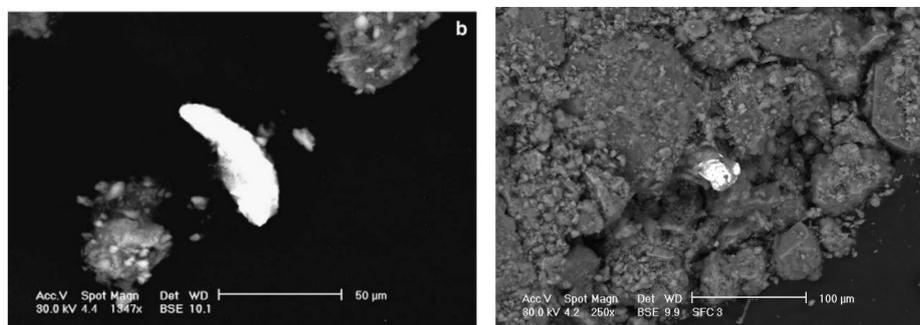


Figura 2.5: *Partículas calientes encontradas en muestras de suelos de Palomares. Las fotografías se han obtenido con un microscopio electrónico de barrido. Referencia: Jiménez-Ramos et al., 2006.*

Por último, solo comentar que el tamaño de estas partículas calientes está comprendido entre 10 y 500 μm , presentando una actividad comprendida entre 1-10 Bq (Sáez Vergara, 2015).

Una vez identificadas, es interesante analizar en partículas calientes, o en suelos muy contaminados por la presencia de ellas, los siguientes cocientes isótopicos: $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$, $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ y $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$ ya que exhiben valores característicos del material fisible presente en las bombas nucleares afectadas en el accidente.

En primer lugar, es conveniente determinar el cociente $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ puesto que está relacionado con la fuente causante de la presencia de plutonio en la muestra a analizar y su información se puede obtener a partir de la misma medida radiométrica (García-Tenorio et al, 2003). Es decir, es posible utilizarlo para conocer el origen de la contaminación. En este sentido:

- Un valor de 0.03 indica que la muestra analizada del hemisferio norte sólo se ha visto afectada por el *fallout*.
- Un valor de 0.2 en una muestra del hemisferio sur implica que la contaminación de plutonio proviene de dos fuentes: el *fallout* y la incorporación de ^{238}Pu debido al accidente del satélite estadounidense SNAP-9A (acrónimo de *System Auxiliary Nuclear Power*).

Además, algunas zonas afectadas por accidentes presentan valores de este ratio característicos:

- En Chernobyl, el valor es de 0.47
- En el caso del accidente de Palomares, este ratio presenta un valor de 0.02, indicando que la contaminación de plutonio proviene de un arma nuclear.
- Las muestras marinas afectadas por Sellafield (planta de reprocesamiento en Reino Unido) presentan valores en torno a 0.2.

Cabe destacar que el valor de este cociente en Palomares, 0.02, es ligeramente inferior que el correspondiente al *fallout* en el hemisferio norte, 0.03, debido a que el plutonio liberado en el accidente es de grado bomba (purificado en ^{238}Pu). Cuando se fabrica una bomba nuclear, se tiene en cuenta que los isótopos ^{238}Pu y $^{239+240}\text{Pu}$ son “veneno” para la fisión, es decir, ambos isótopos absorben neutrones, y por tanto, es deseable que haya la menor cantidad de ellos posible.

Por otro lado, en el caso de Chernobyl el valor es superior al del *fallout*, debido a que el ^{238}Pu se forma en aquellos reactores nucleares que usan como combustible uranio (se origina a partir de ^{238}U).

Para comprobar que efectivamente el valor de este ratio en Palomares es de 0.02 se recogen en la Tabla 2.5 los valores obtenidos para este cociente en diversas investigaciones. Éstas confirman que el valor medio del cociente de actividad $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ en Palomares es de

0.02, lo cual es coherente con otras referencias como (CSN, 2012).

Tabla 2.5: Comparación de los valores obtenidos para el cociente $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ medido en muestras de suelos de Palomares por diferentes grupos de investigación.

Muestra	$^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$	Referencia
P2	0.024 ± 0.006	Rubio Montero & Martín Sánchez, 2001
1P3	0.0201 ± 0.0003	
P3B	0.0295 ± 0.0026	
P3L	0.0148 ± 0.0025	
A1-5	0.017 ± 0.002	Jiménez-Ramos, 2013
A2-1	0.015 ± 0.002	
A2-2B	0.016 ± 0.001	
A2-5	0.021 ± 0.005	
A3-2	0.021 ± 0.005	
Palomares	0.017 ± 0.002	Gascó et al., 1997
Palomares	0.017 ± 0.001	Aragón et al., 2008
Zona 2	0.0210 ± 0.0038	Irlweck & Hrneck, 1999
Zona 3	0.0192 ± 0.0029	
Zona 5	0.0240 ± 0.0045	
Lago V2 (Thule)	0.0286 ± 0.0040	Eriksson et al., 2004
Lago V3 (Thule)	0.0228 ± 0.0059	

Es necesario mencionar que el accidente de Palomares no es el único que presenta un valor para este cociente de 0.02. Todos los accidentes que hayan implicado la dispersión de plutonio grado bomba presentarán este valor o similar. Por ejemplo, el accidente de Thule también presenta valores en torno a 0.02 (Eriksson et al., 2004). Este accidente se produjo cuando un bombardero americano B-52 se estrelló contra el mar helado de la costa noroeste de Groenlandia, a 15 km de la base aérea de Thule, el 21 de enero de 1968. El impacto con el hielo hizo que las cuatro bombas nucleares que transportaba explotasen de forma convencional. Como consecuencia del accidente se liberaron unos 3 kg de plutonio contaminando 11.2 ha aproximadamente.

Se detallan a continuación los valores del cociente de actividad $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ medidos en muestras de Palomares por diversos grupos de investigación. Los resultados se recogen en la Tabla 2.6.

Tabla 2.6: Comparación de los diferentes valores obtenidos para el cociente de actividad $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ medido en muestras de suelo de Palomares.

Muestra	$^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$	Referencia
P3B	4.64 ± 0.64	Rubio Montero & Martín Sánchez. 2001
P3L	4.77 ± 0.90	
POL	4.50 ± 0.55	Gascó et al., 1997
POL2B	4.28 ± 0.33	
POL3B	4.23 ± 0.34	
POL1B	5.00 ± 0.35	
Suelo 1	5.21 ± 0.11	Mitchell et al., 1997
Suelo 2	4.93 ± 0.17	

En la Tabla 2.6 se observa que los valores para el cociente de actividad $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ se encuentran comprendidos entre 4 y 5. De manera que los resultados consultados en la bibliografía son coherentes entre sí. Por otro lado, el cociente atómico $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ está comprendido entre 15 y 25 tal y como muestran las referencias (Chamizo et al., 2006) y (Mitchell et al., 1997).

Se mencionan por último los resultados obtenidos para el cociente $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$.

Tabla 2.7: Comparación de los diferentes valores obtenidos para el cociente $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$ medido en muestras de suelo de Palomares y Thule.

Muestra	$^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$	Referencia
Palomares	0.24 ± 0.02	Aragón et al., 2008
Palomares	0.251 ± 0.007	Irlweck & Hrneck, 1999
Partículas calientes (Palomares)	0.244 ± 0.048	Jiménez-Ramos et al., 2010
	0.159 ± 0.038	
Palomares	0.19 ± 0.02	Lind et al., 2007
Thule	0.14 ± 0.02	
Thule	0.279 ± 0.019	Eriksson et al., 2004

Observando los datos de la Tabla 2.7 se concluye que el cociente $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$ presenta un valor no muy uniforme pero en torno a 0.2, lo cual es coherente con otras referencias (CSN, 2012). En el caso de Thule los valores son muy similares, lo que indica que la presencia de contaminación en ambas zonas ha sido causada por la misma fuente.

2.2.2. Medida de la contaminación en el medio

La contaminación remanente estudiada en el apartado anterior no afecta exclusivamente al suelo de Palomares, sino que también se encuentra presente en los seres vivos de la zona, las plantas y el medio marino. Esta contaminación se puede potencialmente incorporar a organismos vivos mediante inhalación o ingestión de suelo contaminado entre otras vías.

Analicemos en primer lugar los estudios de contaminación realizados en plantas y vegetación de Palomares. Y para ello, comenzaremos indicando que el programa para evaluar la situación en los vegetales de la zona comenzó en el mismo año del accidente, es decir, en 1966. En aquella época, los principales cultivos eran el tomate, la cebada y la alfalfa aunque la producción de melones, pimientos y sandías se incrementó a partir de los años 80 (Iranzo et al., 1994). Conforme aumentó el número de especies cultivadas se fueron incluyendo en el programa de estudio, analizando tanto las partes comestibles como las que no lo son (Sancho & García-Tenorio, 2019). En la Tabla 2.8, y simplemente como ejemplo, se muestra la concentración de plutonio medida en muestras de plantas (con un peso mínimo de 3 kg).

Tabla 2.8: *Concentración de plutonio medida en cultivos de Palomares. Referencia: Iranzo & Richmond, 1987.*

Planta		Número de muestras		Concentración de plutonio (Bq/kg)
Especie	Parte	Total	% positivo	
Cebada	Cereal	395	21.5	0.85
Cebada	Tallo	403	33.7	2.61
Tomate	Fruta	236	9.7	0.03
Tomate	Planta	118	38.1	3.17
Maíz	Cereal	16	0	0
Maíz	Planta	48	18.8	0.97
Judías	Fruta	26	0	0
Judías	Vaina	26	7.7	0.01
Melón	Fruta	26	0	0
Melón	Planta	14	28.6	0.27
Naranjas	Fruta	6	0	0
Higo	Fruta	24	8.3	0.03

En la Tabla 2.8 se comprueba que la contaminación es mayor en las partes externas de los cultivos, de forma que la parte comestible de la planta presenta una menor concentración de Pu. Por otra parte, cabe destacar que en España el límite de ingestión de óxidos de

plutonio impuesto a la población es de 200 kBq. Para alcanzar dicho límite, y de acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla 2.8, sería necesario ingerir por ejemplo más de 7000 toneladas de tomates de Palomares (Iranzo & Richmond, 1987).

Además, en 1994 se midió también la concentración de materia particulada contaminada en ciertos cultivos tomados de distintas zonas afectadas por la contaminación. Esta concentración se define como el cociente entre la actividad por unidad de masa del vegetal (Bq/g) y la concentración de actividad del suelo (Bq/g) y depende del tipo de cultivo, la zona donde se ha cultivado y la parte del mismo que se haya analizado. A modo de ejemplo se muestra en la Tabla 2.9 la concentración medida en las hojas de olivo y en su fruta, la aceituna.

Tabla 2.9: *Concentración de materia particulada contaminada medida en diferentes partes de un olivo. Referencia: E. Iranzo et al, 1994.*

Aceituna	0.03 mg/g
Hojas de olivo	1.40 mg/g

En la Tabla 2.9 se observa que el valor de la concentración de materia particulada contaminada varía en función de la parte estudiada de la planta. El máximo valor de esta concentración se encuentra en la zona de la planta más favorable a la retención de partículas (Iranzo et al., 1994). Así, las hojas presentan un valor superior a la fruta, probablemente debido a la mayor superficie disponible.

Por último, cabe destacar que se han realizado simulaciones con el agente 1 M Cl_2Mg como material extractor para estudiar qué fracción de plutonio puede pasar del suelo a las plantas de la zona, concluyendo que la disponibilidad en plantas es baja (Jiménez-Ramos et al., 2008). En los procesos de extracción secuencial aplicados a suelos, la solución 1 M Cl_2Mg se utiliza para extraer la fracción biodisponible.

En cuanto a estudios de contaminación en fauna, es necesario indicar que se incluyeron en el programa radiológico (Proyecto Indalo) desde el comienzo, realizándose controles anuales, pero su número ha sido muy limitado. Desde 1967 y hasta 2018 se han controlado 9500 muestras y realizado más de 12500 análisis para verificar la seguridad de los productos agrícolas de Palomares, concluyendo siempre que supone riesgo alguno consumir dichos productos, pero muy pocos de ellos se refieren a determinaciones en animales o productos derivados. Todos estos resultados se encuentran en informes elaborados por el Ciemat pero el acceso a ellos es difícil; ello complica aún más el disponer de resultados de niveles de plutonio en muestras de fauna y productos asociados.

Sin embargo, hay algunos artículos que permiten obtener más información aunque limitada. Por ejemplo, en 2008 se analizó el plutonio presente en diversos tejidos (músculo, pulmón,

huesos e hígado) de cabras y ovejas de Palomares. Se obtuvieron valores de $^{239+240}\text{Pu}$ comprendidos entre 0.01 Bq/kg y 0.13 Bq/kg, lo que supondría una dosis anual inferior a 1 μSv por la ingestión de la carne de estos animales (Sancho & García-Tenorio, 2019). Se han determinado también las concentraciones de plutonio en carne de conejo y en miel de la zona, obteniendo en ambos casos valores por debajo de los límites de detección de la técnica utilizada, la espectrometría alfa (García-Tenorio, comunicación privada).

Es especialmente reseñable y se debe prestar especial atención a la consumición de caracoles salvajes provenientes de Palomares, debido a que estos animales ingieren tierra para utilizar los minerales provenientes de ella en la constitución de sus conchas. En el caso de Palomares, los caracoles ingieren tierra contaminada, incorporando así los elementos transuránicos (Aragón et al., 2006). A través de determinaciones experimentales, se ha comprobado que del plutonio originalmente ingerido por los caracoles asociado a tierra contaminada, se incorpora el 17.3% en los tejidos blandos y un 20.3% en las conchas, mientras que la mayor proporción, 60%, es excretada. Ello conlleva a que la ingesta de los caracoles provenientes de las zonas más contaminadas de Palomares suponga aproximadamente 1/3 de la dosis efectiva por ingestión de los habitantes de la zona (Aragón et al., 2006).

Finalmente, terminamos este apartado indicando que históricamente se han dedicado numerosos esfuerzos en la evaluación de la contaminación del medio marino del entorno de Palomares, ya que la contaminación se puede incorporar a dicho medio a través de la migración/transporte de suelos contaminados por escorrentías, fundamentalmente en episodios esporádicos de riadas que no son infrecuentes en la zona. De hecho, el lecho del mar es considerado uno de los reservorios acumuladores de transuránicos originados en el accidente (Gascó, 1991). Por tanto, es importante estudiarlo y evaluar la posible incorporación de dicha contaminación al ser humano a través de la cadena trófica acuática.

En el caso de Palomares, el análisis de sedimentos marinos para medir la contaminación de plutonio y americio comenzó en 1985 así como el estudio del transporte de estos elementos transuránicos desde la tierra hasta el mar (Sancho & García-Tenorio, 2019). Se concluyó que había dos posibles vías para dicho transporte: la acción del viento durante el accidente o bien vertidos de materia transportada por el río Almanzora.

Además, para comprobar la presencia de contaminación con origen en el accidente en este medio se ha estudiado la actividad de plutonio y americio en algas de Palomares, obteniéndose concentraciones muy superiores a las mostrados por las mismas especies de algas en otras playas andaluzas (Manjón et al., 1995). A modo de ejemplo se muestra en la Tabla 2.10 las actividades obtenidas de ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$ y ^{241}Am para la especie *Fucus*.

Tabla 2.10: *Concentración de actividad (en mBq/kg) medida en algas Fucus recogidas de distintas partes de la costa andaluza. Referencia: Manjón et al., 1995.*

Sitio de muestreo	Fecha	^{238}Pu	$^{239+240}\text{Pu}$	^{241}Am
Palomares	1988	26 ± 13	1080 ± 600	170 ± 20
Palomares	1989	49 ± 5	2020 ± 20	420 ± 50
Punta Palomas	1988	3 ± 2	120 ± 20	21 ± 4
Isla Cristina	1989	2 ± 1	51 ± 9	9 ± 2
Ayamonte	1988	7 ± 2	94 ± 15	13 ± 3

En estas algas, al igual que en sedimentos marinos, se han medido cocientes isotópicos para identificar la fuente de contaminación.

Tabla 2.11: *Comparación de los valores obtenidos para el cociente $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ medido en algas por diferentes grupos de investigación.*

Zona de muestreo	Fecha	$^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$	Referencia
Palomares	1988	0.024 ± 0.013	Manjón et al., 1985
Palomares	1989	0.024 ± 0.002	
Punta Paloma	1988	0.028 ± 0.014	
Isla Cristina	1989	0.041 ± 0.024	
Ayamonte	1988	0.072 ± 0.027	
Palomares	2002	0.022 ± 0.005	Jiménez-Ramos, 2013
Palomares	2002	0.025 ± 0.005	
Palomares	1997	0.024 ± 0.002	Gascó et al., 1997

Tabla 2.12: *Comparación de los diferentes valores obtenidos para el cociente $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ medido en sedimentos marinos. Referencia: Mitchell et al., 1997.*

Muestra	$^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$
Palomares	4.67 ± 0.26
Thule	4.95 ± 0.15

Comparando los datos recogidos en las Tablas 2.11 y 2.12 con sus correspondientes valores pero medidos en suelo, es decir, aquellos recogidos en las Tablas 2.5 y 2.6 respectivamente, se comprueba que los resultados son análogos. Por tanto, se concluye que el cociente $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ presenta un valor característico de 0.02 y el cociente de actividad $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ se encuentra comprendido entre 4 y 5, tanto para el accidente de Palomares

como para el de Thule.

2.2.3. Repercusiones sobre la población

Como ya se ha comentado, todavía existe contaminación remanente en Palomares, lo que puede suponer un riesgo para las personas que habitan o trabajan en la zona. Esto es debido a la posible incorporación al organismo de dicha contaminación, mediante la inhalación o la ingestión de los radionúclidos que la conforman. Como uno de los objetivos de este trabajo es analizar la absorción de plutonio procedente de Palomares a través de su inhalación, creemos conveniente destacar en este apartado sus efectos sobre la salud.

Así, comenzaremos indicando que una vez incorporado al organismo, la IRCP (acrónimo de *International Commission on Radiological Protection*) estima que el 50 % se deposita en huesos, el 30 % se deposita en el hígado y el 20 % restante en otros tejidos o excretado.

Además, la eliminación de este elemento es muy complicada ya que tras 10 años solo se excreta el 12.7 % del mismo (Layne-Bretones & Lozano-Padilla, 2017).

Por ello, desde que se produjo el accidente, se analizan anualmente a 150 habitantes de Palomares llegando a la conclusión de que no existe una morbilidad inducida por las radiaciones ionizantes (CSN, 2012).

Sin embargo, no es el único estudio que se ha llevado a cabo para confirmar la seguridad de la población en este asunto. Con este objetivo en mente se han realizado diversos estudios sobre la presencia de elementos actínidos en el aire de Palomares con ayuda de las cuatro estaciones instaladas. Y se ha estudiado en detalle el fenómeno de resuspensión en Palomares ya que este permite la reincorporación a la atmósfera de los contaminantes presentes en el suelo. Es por esta vía por la que la población puede permanecer expuesta a dicha contaminación a largo plazo (vía inhalación). Además, el material resuspendido vuelve a depositarse en el suelo lo que provoca la redistribución de la contaminación. Si esta redistribución tiene lugar en áreas de cultivo podría provocar la contaminación de dichos cultivos y de los animales de pastoreo.

En el caso de Palomares, debido a su climatología (poca precipitación), la resuspensión se ve muy favorecida (Iranzo et al, 1994).

A la hora de hablar del mecanismo de resuspensión es necesario mencionar el factor de resuspensión, K . Éste se define como el cociente entre la concentración en el aire ($\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$), en una altura de referencia, y la cantidad de contaminación por unidad de área presente en el suelo ($\text{Bq} \cdot \text{m}^{-2}$). Este factor de resuspensión ha sido profusamente estudiado en Palomares, habiéndose observado que su dependencia temporal puede expresarse a través de la siguiente

función analítica (Iranzo et al, 1994):

$$K [m^{-1}] = 1.29 \cdot 10^{-9} \exp[-0.00976 \cdot t] \quad (2.1)$$

Observando dicha expresión se concluye inmediatamente que este factor disminuye progresivamente con el tiempo.

Por otro lado, también se ha propuesto un modelo para el transporte y resuspensión provocados por el viento en Palomares (Iranzo & García-Olivares, 1997). Esto ha permitido conocer que aproximadamente el 52 % de la contaminación en aire proviene de partículas menores a 40 μm , el 32 % proviene de partículas comprendidas entre 40 μm y 63 μm y el 16 % restante de partículas con un tamaño comprendido entre 63 μm y 200 μm .

Para analizar comparativamente el impacto antropológico del plutonio detectado en el aire en Palomares, se muestra en la Tabla 2.13 conjuntamente a las concentraciones de este elemento en diversas zonas de Palomares con las determinadas en otras ciudades del planeta afectadas exclusivamente por el *fallout* entre 1966 y 1974.

Tabla 2.13: *Concentración media en aire de plutonio en varios sitios (expresada en $\mu\text{Bq}/\text{m}^3$).*

Referencia: Iranzo & Richmond, 1987.

Año	Nueva York	Noreste de Italia	Palomares (ciudad)	Zona 2 (Palomares)
1966	3.1	2.6	14.8	44.8
1967	1.3	1.6	4.1	441.8
1968	2.0	2.7	2.6	21.8
1969	1.5	1.8	2.6	142.1
1970	1.8	1.8	2.2	5.9
1971	1.5	1.7	1.8	2.2
1972	0.7	0.8	1.8	10.4
1973	0.3	0.5	2.2	3.0
1974	1.1	1.4	4.1	8.1

En la Tabla 2.13 se observa que la concentración de plutonio en aire es similar para todas las localizaciones mostradas excepto en la zona 2 de Palomares, la cual presenta concentraciones claramente superiores.

Finalmente, es interesante determinar la Dosis Efectiva Comprometida (15 años) para aquellos individuos expuestos. Esta dosis se puede estimar a partir de los valores de la concentración de plutonio en aire. En la Tabla 2.14 se muestran las dosis estimadas para la zona 2 y la ciudad de Palomares.

Tabla 2.14: *Concentración de plutonio en aire en Palomares y su consecuente dosis, 1966-1980. Referencia: Iranzo & Richmond, 1987.*

Estación	Concentración ($\mu\text{Bq}/\text{m}^3$)	Dosis Efectiva Comprometida (mSv)
Palomares (ciudad)	5.5	0.0544
Zona 2 (Palomares)	52	0.5234

Las dosis efectivas comprometidas mostradas en la Tabla 2.14 se han calculado a partir de la concentración media medida durante 15 años. Los valores obtenidos, 0.0544 mSv y 0.5234 mSv, corresponden a un 0.07% y a un 0.7% respectivamente del valor de 75 mSv calculado a partir de la dosis límite de 5 mSv por año. Es interesante hacer notar que durante este periodo de 15 años, una persona sometida a la radioactividad ambiental hubiese recibido una dosis de 27 mSv, muy superior a la que recibiría adicionalmente en estas zonas de Palomares.

Capítulo 3

Experimentos de laboratorio

3.1. Simulación de la inhalación de plutonio de muestras de suelo procedentes de Palomares

En vista de las conclusiones obtenidas en el capítulo previo, hemos estimado importante obtener la máxima información posible sobre qué fracción del plutonio original presente en el suelo es incorporada al organismo mediante la inhalación. De esta manera, será posible estimar la dosis recibida por irradiación interna con mayor precisión, la cual es necesaria para poder desarrollar un correcto plan de protección radiológica ya que ésta se basa en la limitación de dosis (CSN, 2013).

Cabe destacar que para poder estimar la dosis se deben determinar las solubilidades biológicas de los distintos compuestos radionucleidos, las cuales dependen principalmente de (Aragón, 2003):

- Las características del compuesto contaminante.
 - La forma física y química del contaminante. Se distinguen los tres siguientes compuestos: F, M o S, los cuales se comportan de manera distinta en sangre (CSN, 2013). Los compuestos tipo F (*Fast*) son aquellos con una velocidad de absorción rápida, de forma que el 100 % es absorbido en sangre en 10 minutos. Los compuestos tipo M (*Moderate*) presentan una velocidad de absorción moderada, el 10 % es absorbido en sangre en 10 minutos y el 90 % en 140 días. Por último, los tipo S (*Slow*) tardan en absorberse en sangre 7000 días (el 99.9 %).
 - Tamaño aerodinámico de las partículas. En el caso de la inhalación de partículas contaminantes éstas se depositarán en distintas partes del aparato respiratorio en función de su tamaño. En consecuencia, varía la posible eliminación mecánica

debido a la deglución a través del sistema digestivo.

- Las características del receptor como el sexo, la edad o circunstancias particulares del individuo.

Una forma práctica de determinar y estudiar la solubilidad biológica del plutonio inhalado es realizar una simulación pulmonar in vitro. Ello, utilizando material de Palomares, es uno de los objetivos de este tercer capítulo de la memoria.

3.1.1. Metodología

Existen diversos métodos para realizar la simulación pulmonar in vitro (Aragón, 2003) habiéndose aplicado en este trabajo el denominado método estático. Este método consiste en colocar parte de la muestra de suelo original en un dispositivo que permita su introducción en una solución sin que se produzca la dispersión de éste. Esta solución es sustituida periódicamente con el objetivo de analizar la transferencia suelo-solución.

En este trabajo se han utilizado tubos de diálisis (Tabla 3.1) en los cuales se han introducido dos tipos de suelos, uno procedente de la zona 2 y otro procedente de la zona 6 de Palomares. Éstos se sujetaban con cinta y tanza (véase Figura 3.1) y se introducían en 250 ml de la solución fisiológica preparada, cuya composición se detallará más adelante. Además, las muestras preparadas se colocaban dentro de una incubadora a 37°C la cual las agitaba periódicamente. De esta manera, semanalmente, durante un periodo de cinco semanas, se reemplazaba la solución por una nueva y la anterior se llevaba al laboratorio para someterla a los procedimientos radioquímicos necesarios para la determinación de su contenido en plutonio, tal y como se describirá en los siguientes apartados.



Figura 3.1: *Tubo de diálisis relleno de tierra procedente de la zona 2 antes y después de introducirlo en la solución fisiológica.*

Tabla 3.1: Características del tubo de diálisis empleado (Sigma-Aldrich, D9777-100FT).

PROPIEDADES QUÍMICAS	El tubo de diálisis D9777-100FT es un tubo de celulosa regenerada que contiene agua, glicerina y compuestos de azufre.
PROPIEDADES FÍSICAS	Presenta un tamaño de 25mm x 16 mm y un diámetro de 16 mm al ser llenado. Tiene una capacidad de 60 ml/ft. Además, retiene aquellas moléculas con un peso molecular superior a 12000 Da.

La solución fisiológica empleada estaba compuesta por diversas sales y ácido sulfúrico disueltos en un litro de agua destilada. En la Tabla 3.2 se muestran los compuestos y masas utilizados.

Tabla 3.2: Composición de la solución fisiológica empleada.

Sal	Masa de sal (g)
NH ₄ Cl	0.535
NaCl	6.774
NaHCO ₃	2.268
Na ₃ PO ₄ 12H ₂ O	0.144
Na ₃ -citrato	0.059
Glicina	0.450
CaCl ₂	0.022
Ácido	Volumen de ácido (μl)
H ₂ SO ₄	2.8

Las concentraciones empleadas se han deducido de (Aragón, 2003) y tratan de reproducir a las soluciones con las que entraría en contacto el suelo contaminado una vez inhalado e incorporado al sistema pulmonar.

3.1.2. Procedimientos radioquímicos

En esta sección se describen los procesos radioquímicos a los que se han sometido las distintas muestras con las que se ha trabajado para el aislamiento del plutonio presente en ellas y su acondicionamiento para su medida. Estos procedimientos se han aplicado a los siguientes tipos de muestra:

- Pruebas con soluciones acuosas: se realizaron dos muestras de prueba que contenían úni-

camente los trazadores. Con esto se quería asegurar la fiabilidad de la técnica empleada (calculando el rendimiento químico).

- Suelo: se utilizaron dos muestras de suelo, una procedente de la zona 2 y otra de la zona 6. Con esto se quería calcular la fracción de plutonio original.
- Solución fisiológica: tras estar una semana en contacto con el tubo de diálisis se deben analizar para obtener la fracción de plutonio absorbida.

Los procesos radioquímicos son necesarios pues se quieren medir las actividades de ciertos isótopos del plutonio (^{242}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$ y ^{238}Pu) los cuales se desintegran por emisión alfa. Y para poder realizar espectrometría alfa se necesitan muestras muy finas conteniendo a los isótopos de plutonio aislados, libres de interferencias, evitando así la autoabsorción de sus emisiones, lo que se consigue mediante su electrodeposición. Es necesario pues someter a las muestras a ciertos procesos radioquímicos que permiten extraer el plutonio contenido en las mismas y formar el electrolito necesario para la electrodeposición, como paso previo a su medida.

3.1.2.1. Pretratamiento de la muestra

Cada tipo de muestra empleada necesita un pretratamiento diferente antes de someterse a la extracción del plutonio. Sin embargo, a todas ellas se les debe añadir un trazador, pues permite calcular las pérdidas del proceso (es decir, determinar el rendimiento químico del procedimiento, tal y como se detallará más adelante) al asumirse que el plutonio presente en la muestra se comporta como el plutonio del trazador. Para hacer esta suposición, se debe añadir en la fase inicial del proceso para conseguir un equilibrio químico entre el trazador y el isótopo a analizar. Para ello, hay que asegurarse que la mezcla entre el trazador y la muestra sea lo mejor posible. En el caso de las muestras sólidas se ha añadido antes de la calcinación mientras que para las soluciones fisiológicas se ha introducido antes de la precipitación del hierro.

En nuestro caso hemos empleado ^{242}Pu como trazador. Éste se ha elegido porque al estar midiendo muestras con actividades bajas la cola de baja energía de la emisión alfa del $^{239+240}\text{Pu}$ no se solapa con la emisión alfa del ^{242}Pu . Además, el otro trazador más usado, el ^{236}Pu , presenta la inconveniencia de desintegrarse rápidamente. En consecuencia, en el caso de prolongados periodos de almacenamiento, es necesario proceder a su descontaminación para eliminar sus descendientes y evitar así las interferencias que provocarían en las medidas.

Se describen a continuación los pretratamientos realizados a cada tipo de muestra empleada.

Las muestras sólidas deben ser calcinadas primero para eliminar la materia orgánica. Después,

se les realiza un ataque ácido con ácido nítrico 8M y se añade de forma periódica agua oxigenada, oxidando así el Pu^{3+} a Pu^{4+} (Qingiang et al., 1993), para facilitar su posterior aislamiento. De esta manera, se consigue la extracción del plutonio y su disolución (Vioque, 2002). Por último se filtra el contenido utilizando un embudo Buchner con un filtro de 90 mm de diámetro y 12 μm de tamaño de poro, quedándonos con la fracción líquida, la cual deberá ser calentada hasta casi su evaporación.

Por otro lado, para las muestras de la solución fisiológica, al tratarse de volúmenes grandes, se ha recurrido a la coprecipitación utilizando para ello 4 ml de una disolución portadora de hierro, con una concentración de 5 mg/ml de Fe^{3+} . De esta manera, el hierro arrastra los actínidos presentes en la solución al precipitarse (véase Figura 3.2). Para que este proceso tenga éxito debe cambiarse el pH de la muestra a uno básico, entre 8 y 9, lo cual se consigue con la adición de NH_3 . Una vez se ha depositado el hierro en el fondo del vaso se procede a la retirada de la máxima cantidad posible de sobrenadante. Tras esto, se centrifuga separando de forma definitiva la solución del precipitado. Por último, se debe secar para trabajar exclusivamente con el precipitado.

Finalmente, las muestras de prueba únicamente hay que calentarlas llevándolas hasta casi la sequedad, pues sólo contienen el trazador.

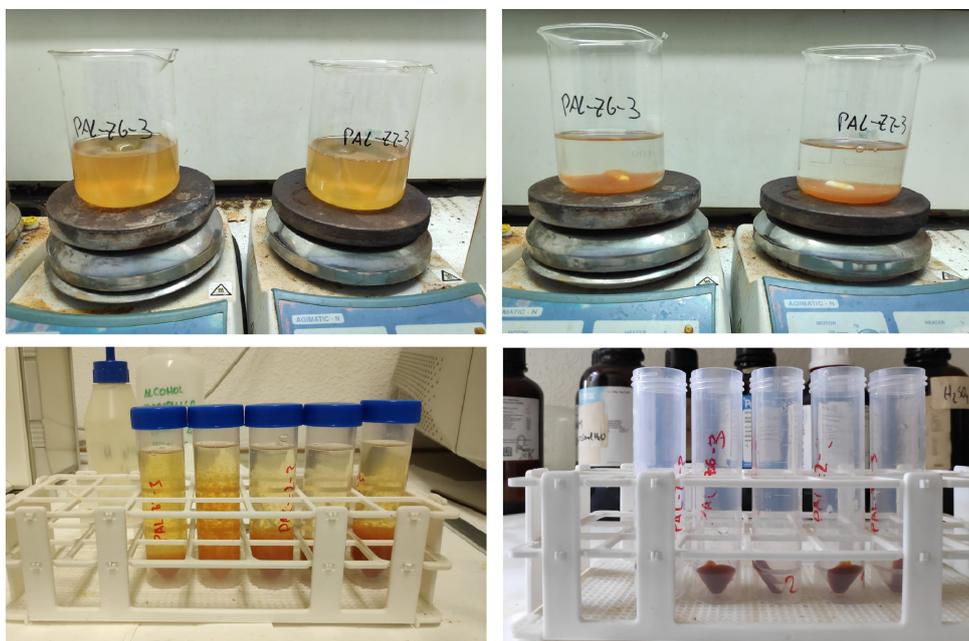


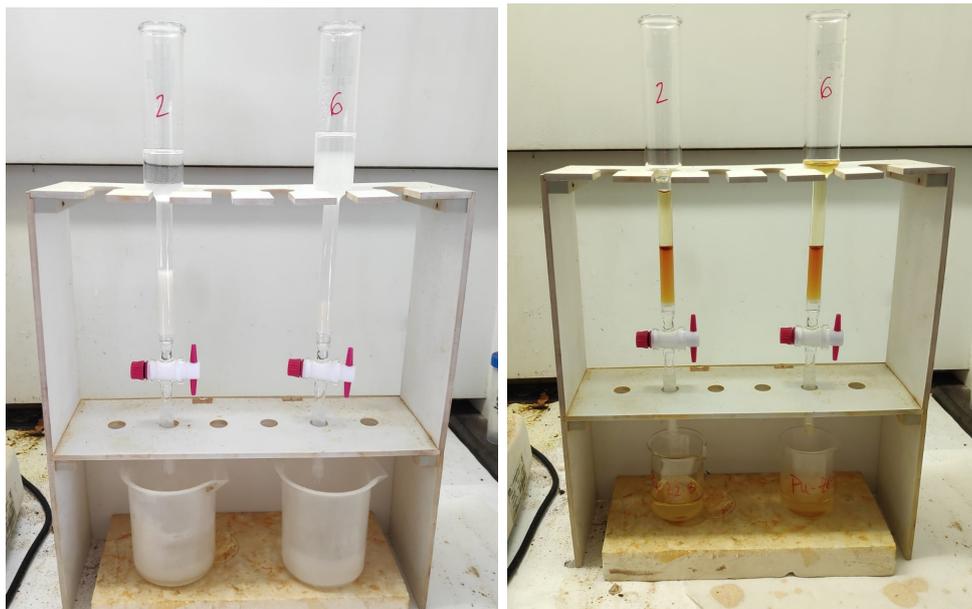
Figura 3.2: *Etapas de la coprecipitación del hierro.*

3.1.2.2. Extracción de plutonio

En primer lugar, se añaden 15 ml de HNO_3 8M y la punta de una cuchara de NaNO_2 a la muestra obtenida tras el pretratamiento. Este proceso es necesario pues la resina que se va

a emplear es de intercambio aniónico. Esto implica que es capaz de absorber el plutonio en estado de oxidación IV, necesitando de un estabilizador, como es el NaNO_2 , que se encarga de acondicionar al plutonio al estado de oxidación Pu^{4+} (Qingiang et al., 1993) y una disolución de ácido nítrico para permitir la absorción.

En segundo lugar, se calienta la mezcla durante diez minutos a 60° . Mientras tanto, se preparan las columnas de 5 cm de alto y 1 cm de diámetro (véase Figura 3.3), añadiendo 2.5 g de resina AG1-4x, con la ayuda de agua destilada.



(a) Introducción de la resina AG1-4x. (b) Agregación de la mezcla 0.1 M NH_4I y HCl 9M.

Figura 3.3: *Extracción del plutonio.*

Ahora, se acondicionan las columnas preparadas con 25 ml de HNO_3 8M. A continuación, se deja pasar la muestra que se ha dejado enfriando y una vez que esta haya pasado se añaden 30 ml del ácido nítrico anteriormente empleado.

Como solo estamos interesados en recoger el plutonio contenido en la muestra original, todo lo que ha pasado por la columna no tiene interés alguno, por lo que se puede desechar. El plutonio se ha quedado fijado a la resina.

Después, se lavan las columnas con 30 ml de ácido clorhídrico 9M. Tras esto, se prepara en el acto una disolución de 0.1 M NH_4I y HCl 9M (debe añadirse inmediatamente tras su preparación pues se oxida rápidamente) y se pasa por las columnas. La fracción líquida recuperada en este último paso es la que contiene el plutonio, ya aislado, en el que estamos interesados.

Como paso final es necesario proceder a la preparación del electrolito añadiendo al vaso que contiene el plutonio 4 ml de ácido nítrico concentrado (65 %) y llevando a sequedad agregando previamente 1 ml de Na_2SO_4 0.3M (véase Figura 3.4). La introducción de Na_2SO_4 se realiza porque impide la adsorción de los actínidos en las paredes del recipiente donde se produce la evaporación. El resultado es una sal que contiene los isótopos de plutonio.



Figura 3.4: Preparación del electrolito llevándolo a sequedad, obteniéndose así la sal mostrada en la figura de la derecha.

3.1.2.3. Electrodeposición

La electrodeposición (véase Figura 3.5) consiste en la deposición de los actínidos presentes en un electrolito (disolución ácida) sobre una plancheta de acero inoxidable al verse sometido éste a una intensidad de corriente constante durante un determinado tiempo. En nuestro caso, se han aplicado 1.2 A durante dos horas. Además, se ha empleado un hilo de platino como ánodo.



Figura 3.5: *Electrodeposición de dos planchetas (conexión en serie).*

El electrolito empleado se ha fabricado añadiendo 0.3 ml de ácido sulfúrico concentrado a la sal obtenida en el apartado anterior. Asimismo se agregan 4 ml de agua destilada y dos gotas de azul de timón, pues es necesario cambiar el pH entre 2.2 y 2.5 (para formar la disolución ácida) utilizando para ello vapores de amoníaco, pues permiten controlar dicho cambio de pH. Una vez la muestra se ha tornado de color rosa claro (véase Figura 3.6), lo que se produce al alcanzar la solución el rango de pH deseado, se vierte dentro de la celda electrolítica de metacrilato. El vaso que contenía la muestra es lavado dos veces con 2.5 ml de H_2SO_4 1 % y posteriormente su contenido es vertido a la celda. Se ajusta el pH de nuevo entre 2.2 y 2.5 y se comienza finalmente la electrodeposición, aplicando 1.2 A durante 2 h.

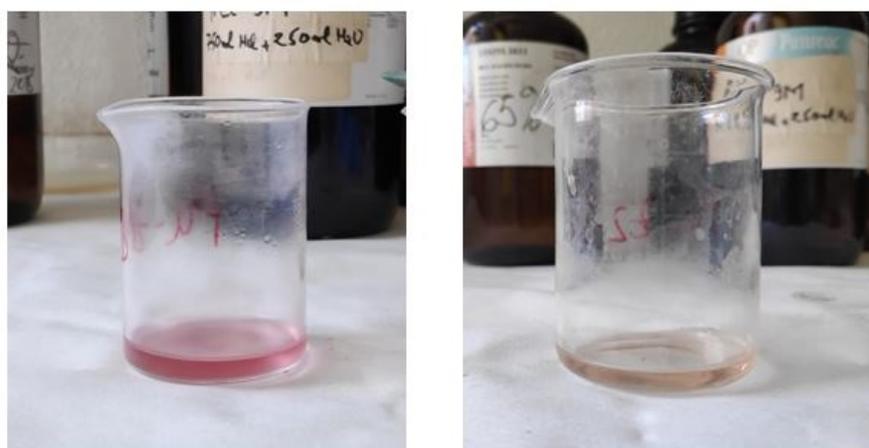


Figura 3.6: *Cambio de pH de la muestra lo que hace variar el tono del indicador del pH empleado.*

Un minuto antes de que acabe la electrodeposición se introduce con ayuda de una jeringuilla en la celda electrolítica (pues se ha tapado para evitar pérdidas por evaporación) 2 ml de amoníaco concentrado, evitando así la posibilidad de que el plutonio vuelva a la disolución.

El proceso de electrodeposición termina cortando la corriente de forma brusca.

Finalmente, se lava la plancheta y se deja secar, obteniéndose así una plancheta que contiene el plutonio de la muestra original, la cual ya puede analizarse con espectrometría alfa.

Un resumen de los procesos aplicados se muestra en la Figura [3.7](#).

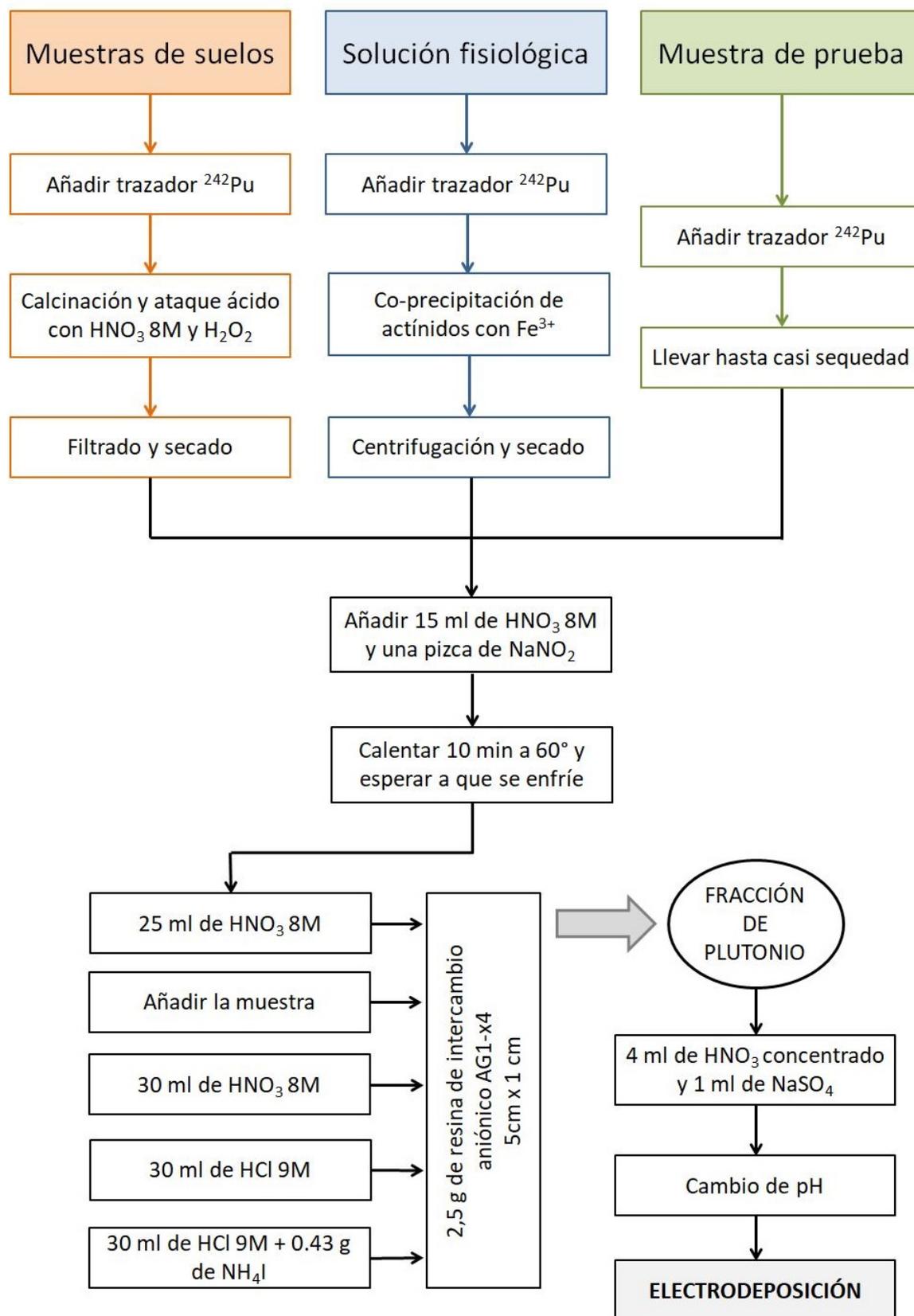


Figura 3.7: Esquema de los procesos radioquímicos realizados.

3.1.2.4. Rendimiento químico

El cálculo del rendimiento químico (R) del proceso es fundamental porque, como ya se ha comentado, permite cuantificar las pérdidas que se hayan producido durante el procedimiento radioquímico. Para calcularlo, se utiliza la siguiente expresión:

$$R [\%] = \frac{N}{\varepsilon \cdot A} \cdot 100 \quad (3.1)$$

Donde “ N ” es la tasa de recuento (expresada en cuentas por segundo) en el pico de ^{242}Pu , “ ε ” es la eficiencia de recuento del detector (proporción entre el número de desintegraciones detectadas y el número de desintegraciones emitidas por la fuente) y “ A ” es la actividad del trazador (expresada en Bq).

La incertidumbre del rendimiento químico viene dada por la propagación de incertidumbres, de forma que:

$$\sigma_R = \sqrt{\left(\frac{\sigma_N}{N}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_\varepsilon}{\varepsilon}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_A}{A}\right)^2} \quad (3.2)$$

Por otro lado, cabe destacar que la eficiencia de recuento es de $(34 \pm 0.5) \%$ (Vioque, 2002). Esto es debido a que se ha colocado la muestra lo más cercana posible al detector, a 1.5 mm.

3.2. Estudio de la lixiviación de plutonio presente en suelos contaminados ante la acción de medios ácidos

De una forma más reducida, por poder basarnos en algunas etapas descritas en el experimento de laboratorio anterior, pasamos a describir los experimentos realizados en el laboratorio para determinar la fracción de plutonio presente en suelos contaminados de Palomares que puede ser disuelta bajo la acción de soluciones ácidas.

Estos experimentos tienen una razón de ser fundamental. Tal y como se ha indicado en el segundo capítulo, la contaminación de plutonio en Palomares se encuentra presente fundamentalmente en forma de partículas calientes muy refractarias, por lo que la transferencia de Pu hasta ahora desde los suelos a la cadena trófica ha sido muy limitada. Sin embargo, el enorme desarrollo de la agricultura intensiva en la zona y el consecuente incremento en el uso de fertilizantes ácidos puede provocar la disolución de una fracción del Pu presente en los suelos contaminados y su consecuente biodisponibilidad para plantas y vegetales.

En este experimento de laboratorio se ha realizado el estudio de la lixiviación de Pu desde alícuotas de suelos de Palomares utilizando como solución extractante una solución 0.16 M HCl. La elección de esta solución en particular se realizó por dos motivos: como un primer estudio exploratorio previo al posterior uso de soluciones más complejas reproduciendo la composición de soluciones ácidas de fertilizantes, y por ser una solución estándar usada en

la literatura para el estudio de procesos de lixiviación en medios ácidos (Salbu et al., 2018). Recientemente, en el marco de un proyecto financiado por la Unión Europea en coordinación con un proyecto realizado bajo los auspicios de la Agencia Internacional de la Energía Atómica, en los que ha participado el grupo de investigación con el que se ha realizado este trabajo, se ha consensuado un protocolo para estudios de lixiviación de suelos contaminados por eventos nucleares en el que el extractante elegido para simulaciones ante la acción de medios ácidos ha sido la solución previamente indicada (0.16 M HCl) (COMET, 2017).

La metodología utilizada para la realización de este experimento será la recogida en el protocolo consensuado mencionado anteriormente.

3.2.1. Metodología

El procedimiento utilizado es muy simple (fácilmente reproducible) y consta de las siguientes etapas:

1. Se toma un gramo de suelo de Palomares contaminado (previamente secado a temperatura ambiente) y se introduce en un tubo de centrífuga.
2. Se añaden 20 ml de la solución 0.16 M HCl al tubo de centrífuga y con agitaciones periódicas se mantiene la interacción suelo-solución extractante durante una semana.
3. Se procede entonces a la centrifugación de la muestra con un equipo de centrifugación que permita llegar a la aplicación de 3000 G separando así el sobrenadante (lixiviado de una semana)
4. El suelo remanente en el tubo de centrífuga es nuevamente tratado con otros 20 ml de 0.16 M HCl, pero ahora el proceso de interacción se extiende durante tres meses.
5. Pasados esos tres meses, se vuelve a centrifugar la muestra en las mismas condiciones que en la etapa previa y a separar el segundo lixiviado (lixiviado de tres meses).

El resultado final por cada alícuota de suelo tratada son dos soluciones ácidas conteniendo el Pu extraído y el remanente de suelo tratado.

3.2.2. Determinación de plutonio

El procedimiento utilizado para la determinación del Pu presente en los remanentes de suelo resultantes en estos experimentos de lixiviación es exactamente el mismo que el seguido para muestra sólidas en el experimento anterior, por lo que no procederemos nuevamente a su descripción. Simplemente añadiremos que tras la aplicación del procedimiento radioquímico previamente indicado (incluida electrodeposición) se ha medido el contenido en Pu de los

remanentes de suelo por espectrometría alfa.

En el caso de las soluciones ácidas extractantes, tras la adición del trazador y su evaporación a sequedad, la muestra ha sido acondicionada para su medida por espectrometría de masas siguiendo el procedimiento establecido en el Grupo Física Nuclear Aplicada para este tipo de muestras líquidas (Galván, comunicación privada). No entramos en detalle de la descripción de la técnica al haberla utilizado únicamente como usuario.

3.3. Técnicas de medida

En los dos experimentos anteriores se han empleado las siguientes técnicas de medida: espectrometría alfa y espectrometría de masas con aceleradores (AMS). A continuación, se describen brevemente cada una de ellas.

3.3.1. Espectrometría alfa

La espectrometría alfa se ha aplicado utilizando detectores semiconductores. Por ello, en primer lugar, detallaremos los fundamentos de los detectores empleados, detectores semiconductores de silicio de implantación iónica.

Los detectores de semiconductor se basan en la unión p-n. Al juntar una región tipo p con una región tipo n de un mismo semiconductor, los electrones de la región tipo n migran hacia la región tipo p, combinándose con los huecos de esta. De esta manera, se crea una zona eléctricamente neutra, denominada zona de depleción. Por otro lado, la migración anteriormente mencionada provoca que ambas regiones se ionicen, creándose así un campo eléctrico que impide que se produzca más migración de carga (Knoll, 1989).

La zona de depleción presenta una alta resistencia eléctrica y las condiciones adecuadas para que se produzca la detección de la partícula nuclear que se quiera medir. Por tanto, interesa aumentar su espesor (incrementando así el volumen sensible del detector) y para ello se aplica una diferencia de potencial entre sus extremos (Krane, 1988).

Cuando la partícula incide sobre dicha zona deposita su energía, creando pares electrón-hueco los cuales son recolectados debido al campo eléctrico existente lo que permite, a su vez, formar la señal respuesta del detector. En el caso de la partícula alfa, debido a su corto rango de recorrido, deposita toda su energía en el detector, de forma que el tamaño de la señal obtenida es proporcional a la energía incidente.

Existen varios tipos de detectores pero en este trabajo se han empleado detectores PIPS (acrónimo de *Passive Implanted Planar Silicon*) de silicio. Este tipo de detectores presen-

tan algunas ventajas frente a los otros detectores semiconductores como son: una ventana del detector más delgada (obteniendo así mejor resolución), mayor robustez, menor ruido electrónico y corrientes de pérdida menores (I. Vioque, 2002).

En el laboratorio se ha utilizado como sistema de espectrometría alfa un modelo Alpha Analyst fabricado por Canberra, el cual está formado por 8 unidades espectrométricas independientes, cada una de ellas con un detector de semiconductor PIPS (véase Figura 3.8).

Como ya se ha mencionado anteriormente, las partículas alfa presentan un rango de recorrido muy corto. Por tanto, para evitar que se vean frenadas en el aire en su camino entre la muestra y el detector, perdiendo parte de su energía, se trabaja en vacío. En conclusión, es necesario utilizar una bomba de vacío.



(a) Cámara con el detector PIPS. (b) Bomba de vacío y las 8 unidades espectrométricas.

Figura 3.8: Montaje de la espectrometría alfa en el laboratorio.

Además, como cualquier sistema de detección, cada detector requiere de una cadena electrónica para su correcto funcionamiento, la cual se muestra en la Figura 3.9. En este caso se han empleado los siguientes elementos:

- Preamplificador: se conecta lo más cerca posible del detector para minimizar el ruido que pueda afectar a la señal. Se encarga de convertir el pulso de voltaje obtenido a la salida del detector en una señal de corriente que pueda procesar el resto de módulos de electrónica empleados.
- Fuente de voltaje: genera la diferencia de potencial necesaria para polarizar el detector.
- Amplificador: la señal obtenida tras el preamplificador es muy débil, del orden del mV, así que este módulo se encarga de amplificarla hasta el orden de los V. Además, modifica la forma de la señal para que adquiera una forma gaussiana.

- ADC: es un conversor analógico – digital que convierte la señal analógica obtenida tras el amplificador en una señal digital para que el analizador multicanal pueda trabajar con ella.
- Analizador multicanal (MCA): clasifica los pulsos obtenidos en función de su altura y los almacena en el canal correspondiente. De esta forma se obtiene una distribución del número de pulsos conocida como espectro.
- Ordenador: consta de un software que permite visualizar y trabajar con los espectros obtenidos. En este trabajo se ha empleado el programa Alpha Analyst. En la Figura 3.10 se muestra la visualización de los isótopos de plutonio empleados en este trabajo recurriendo a la ventana de Adquisición y Análisis de dicho programa.

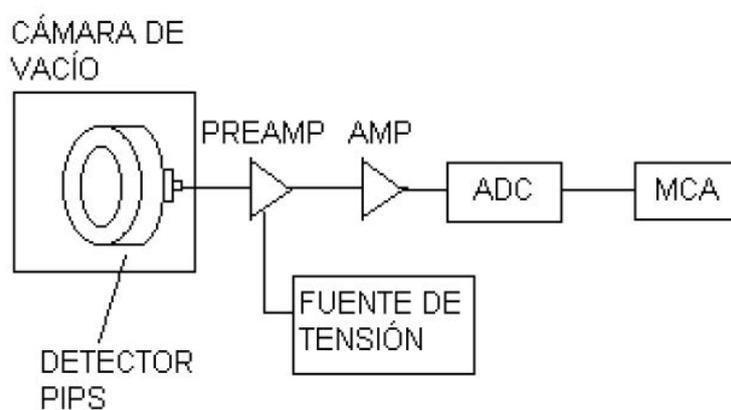


Figura 3.9: Cadena electrónica asociada al detector de semiconductor (I. Vioque, 2002).

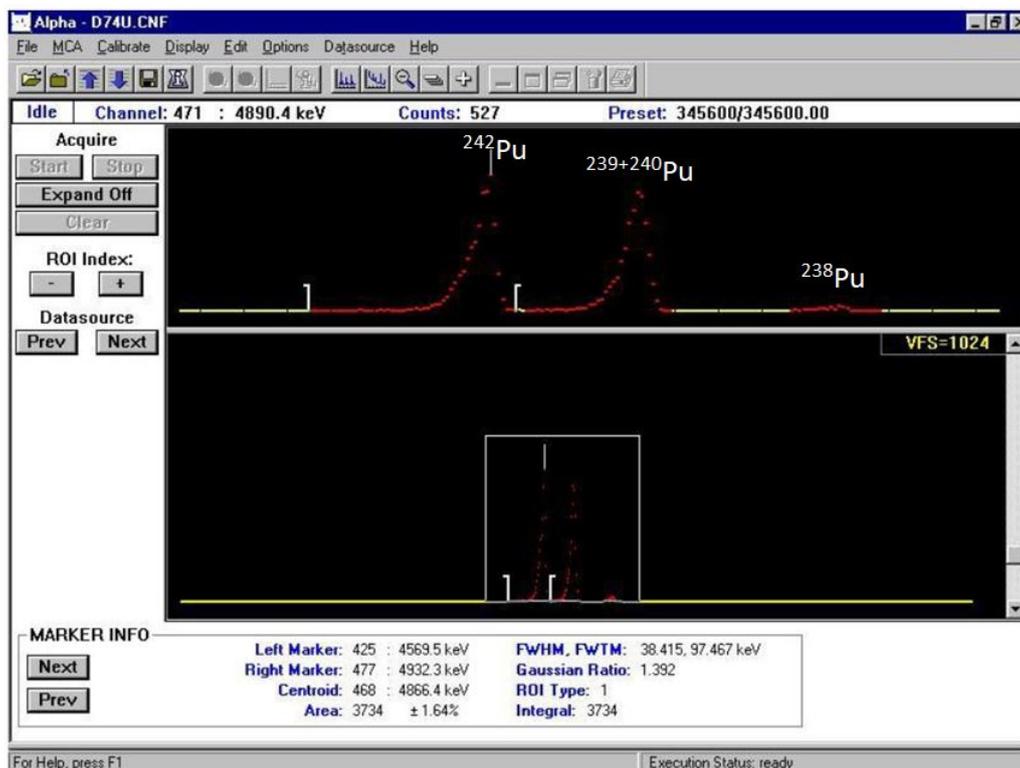


Figura 3.10: Ventana de Adquisición y Análisis del programa Alpha Analyst. En ella se pueden apreciar los picos asociados a los isótopos de plutonio (I. Vioque, 2002).

3.3.2. Espectrometría de masas con aceleradores (AMS)

La necesidad de la espectrometría de masas surge al intentar medir actividades bajas. Tanto la espectrometría de masas (en adelante MS) como la espectrometría de masas con aceleradores (en adelante AMS) miden el número de átomos, N , en lugar de la actividad. Cabe recordar que ambas cantidades vienen relacionadas por la siguiente fórmula:

$$A = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}} \cdot N \quad (3.3)$$

La técnica MS fue la que primero se desarrolló. Ésta separa los iones del haz basándose en su relación carga-masa mediante la aplicación de campos magnéticos y eléctricos. Sin embargo, presenta ciertas limitaciones como la incapacidad de distinguir entre iones con la misma relación carga-masa (como el $^{14}\text{C}^{1+}$ y $^{28}\text{Si}^{2+}$) o isóbaros.

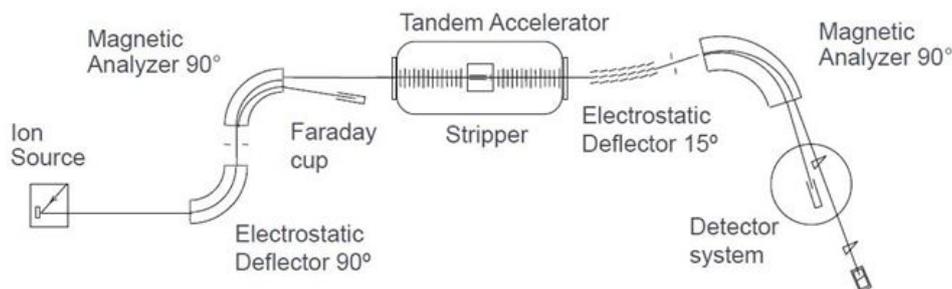


Figura 3.11: *Elementos utilizados en la técnica AMS.*

Para mejorar las limitaciones anteriores se desarrolló la técnica AMS (véase Figura 3.11). El principio de funcionamiento era el mismo pero se acoplaba un acelerador tándem. Éste funciona de la siguiente manera. En primer lugar, el haz de iones negativos se ve atraído por el potencial creado por la carga positiva situada en una cinta transportadora. De esta manera, llega hasta el gas *stripper* donde se convierte en un haz de iones positivos. Finalmente, se ve de nuevo acelerado al ser repelido por las cargas positivas tal y como se ilustra en la Figura 3.12.

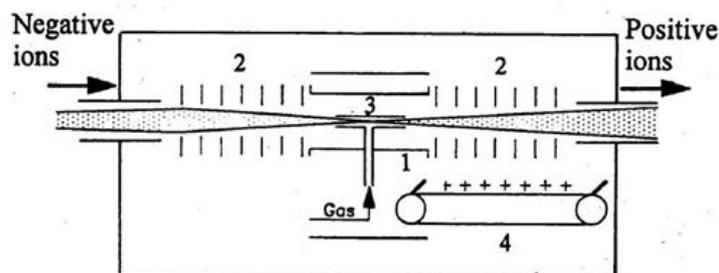


Figura 3.12: *Esquema del funcionamiento de aceleración de un acelerador tándem.*

Al introducir este nuevo elemento se consiguieron grandes ventajas:

- Reducción del ruido de fondo.
- Separación de algunos isóbaros y moléculas isóbaras gracias a que se trabaja con iones negativos (consecuencia de emplear un acelerador tándem).
- Al acelerar el haz es posible distinguir entre isóbaros que presenten la misma energía y estado de carga, midiendo por ejemplo su poder de frenado.

No entramos en una descripción más en detalle de esta técnica al haber sido simplemente usuario de ella.

Capítulo 4

Resumen de resultados

4.1. Simulación de la inhalación de plutonio de muestras de suelo procedentes de Palomares

En primer lugar, se quiere explicar la notación que se va a utilizar de aquí en adelante para denotar las muestras con las que se ha trabajado. Así:

- Prueba: se refiere a las dos pruebas de soluciones acuosas realizadas para verificar la fiabilidad de los procesos radioquímicos utilizados.
- Suelo: alícuota de 5 g de la muestra de suelo analizada para conocer su contenido en plutonio. Cuando procede de la zona 6 se denota por Z6, si es de la zona 2 se utiliza Z2.
- ZX_SOL: siendo X la zona de procedencia del suelo. Se trata de alícuotas de 1.5 g introducidas en la solución fisiológica de las dos muestras de suelo analizadas. Se procede a su medida tras el experimento de solubilización y con ello se pretende calcular la fracción de plutonio absorbida por la solución fisiológica en función del tiempo. Las alícuotas ZX y ZX_SOL son obviamente diferentes aunque se obtienen de la misma muestra.
- ZX-Y: muestra de la solución fisiológica donde X es la zona de procedencia del suelo e Y la semana en la que se recogió la muestra. En total se realizó la simulación pulmonar cinco semanas así que hay cinco muestras de cada zona.

Los rendimientos químicos que se obtuvieron tras el tratamiento de todas las muestras indicadas se detallan en la Tabla 4.1. Los resultados obtenidos muestran que el rendimiento del proceso de extracción y aislamiento (medido a través de las dos muestras de prueba) es alto, superior al 80 %, lo que verifica la fiabilidad de los procesos radioquímicos empleados.

Además, en general el rendimiento químico de las demás muestras es alto salvo ciertas excepciones como la muestra Z6_SOL, con un rendimiento inferior al 10 %, por lo que los resultados extraídos de la misma no serán fiables.

Es necesario mencionar que las soluciones fisiológicas de la primera semana (Z2-1 y Z6-1) no presentan datos ya que por error no se les añadió el trazador.

Tabla 4.1: *Rendimiento químico de las muestras medidas.*

Muestra	Rendimiento químico (%)
Prueba 1	86 ± 5
Prueba 2	90 ± 5
Z2_SOL	47.4 ± 1.7
Z6_SOL	5.6 ± 0.5
Suelo Z2	93 ± 4
Suelo Z6	73 ± 4
Z2-1	-
Z2-2	77.2 ± 1.7
Z2-3	23.2 ± 0.9
Z2-4	22.6 ± 1.6
Z2-5	76 ± 3
Z6-1	-
Z6-2	62.4 ± 1.4
Z6-3	16.6 ± 0.9
Z6-4	78 ± 2
Z6-5	87 ± 3

En la tabla 4.2, recopilamos las concentraciones de $^{239+240}\text{Pu}$ determinadas en las alícuotas de suelo no tratadas, en todas las soluciones fisiológicas y en las alícuotas de suelo sometidas al proceso de solubilización. Se observa que existe una diferencia de 3 órdenes de magnitud aproximadamente entre las muestras de suelo original y las medidas en la solución fisiológica, y que aunque en la primera semana de la simulación no se trazaran las muestras obtenidas, ese error queda mitigado porque la actividad de $^{239+240}\text{Pu}$ medida fue nula en ambos casos.

Con los datos de la Tabla 4.2 es posible calcular la fracción de $^{239+240}\text{Pu}$ absorbida. En el caso de la zona 6, debido al bajo rendimiento químico de la muestra Z6_SOL se ha decidido utilizar la actividad correspondiente a 1.5 g de la muestra de suelo original, denotada por Suelo Z6, asumiendo que este suelo es homogéneo. Por tanto, la actividad empleada para obtener los resultados mostrados en la Tabla 4.3 ha sido de (15.1 ± 0.7) mBq.

Tabla 4.2: Actividad de $^{239+240}\text{Pu}$ (expresada en mBq) de las muestras semanales y las muestras de suelo tomadas.

Muestra	$^{239+240}\text{Pu}$
Suelo Z2	185 ± 8
Suelo Z6	51 ± 2
Z2.SOL	30.5 ± 1.2
Z6.SOL	*
Z2-1	0
Z2-2	0.036 ± 0.014
Z2-3	0.08 ± 0.03
Z2-4	0.03 ± 0.02
Z2-5	0.08 ± 0.03
Z6-1	0
Z6-2	0.095 ± 0.018
Z6-3	0.17 ± 0.07
Z6-4	0.09 ± 0.02
Z6-5	0.08 ± 0.03

*No se puede determinar con suficiente precisión.

Tabla 4.3: Fracción absorbida y fracción absorbida acumulada de $^{239+240}\text{Pu}$ medidas en las muestras semanales.

Muestra	Fracción absorbida (%)	Fracción absorbida acumulada (%)
Z2-1	0	0
Z2-2	0.12 ± 0.04	0.12 ± 0.04
Z2-3	0.25 ± 0.11	0.37 ± 0.12
Z2-4	0.09 ± 0.07	0.46 ± 0.14
Z2-5	0.26 ± 0.10	0.72 ± 0.17
Z6-1	0	0
Z6-2	0.63 ± 0.12	0.63 ± 0.12
Z6-3	1.2 ± 0.5	1.8 ± 0.5
Z6-4	0.57 ± 0.15	2.4 ± 0.5
Z6-5	0.5 ± 0.2	2.9 ± 0.6

En la Tabla 4.3 se observa que durante una semana, periodo representativo del tiempo de estancia de los aerosoles en el tracto respiratorio, la fracción absorbida de plutonio es siempre

inferior al 1.5 %. Se comprueba así la baja biodisponibilidad de este isótopo desde los suelos tratados a la solución fisiológica.

Por otro lado, es interesante representar los datos de la Tabla 4.3 y analizar su evolución temporal.

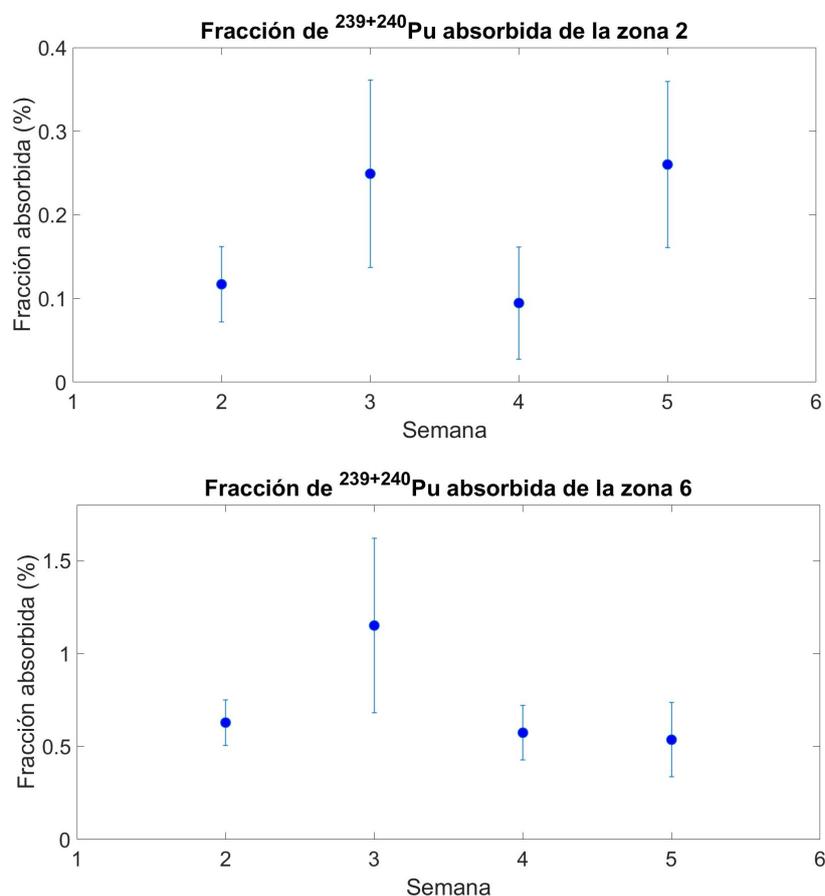


Figura 4.1: *Evolución temporal de la fracción de $^{239+240}\text{Pu}$ absorbida de las muestras de las zonas 2 y 6.*

En la Figura 4.1 se observa que para ambas muestras de suelo los valores de la fracción absorbida de $^{239+240}\text{Pu}$ oscilan a lo largo del periodo de tiempo de medida. Este comportamiento se debe a que el suelo empleado no es homogéneo. Como ya se comentó en el Capítulo 2, la contaminación de los suelos de Palomares se encuentra en forma de partículas.

Además, se puede analizar también la evolución temporal de la fracción de plutonio absorbida acumulada. A los resultados se les va a realizar un ajuste a la distribución Rosin-Rammler, la cual es muy utilizada para describir procesos acumulativos. Fue identificada por Fréchet en 1927 pero no se aplicó hasta 1933 cuando Rosin y Rammler la utilizaron para describir la distribución de tamaño de partículas que existen en una muestra. La distribución viene dada

por la siguiente expresión:

$$f(x) = 1 - \exp\{- (t/t_0)^m\} \quad (4.1)$$

Donde “f(x)” es la fracción acumulada, “t” el tiempo transcurrido desde el principio del experimento, “t₀” un tiempo característico y “m” un factor de homogeneidad.

En primer lugar, aplicamos ese ajuste para la zona 2 (Figura 4.2) obteniéndose un coeficiente R² de 0.9853 muy cercano a la unidad.

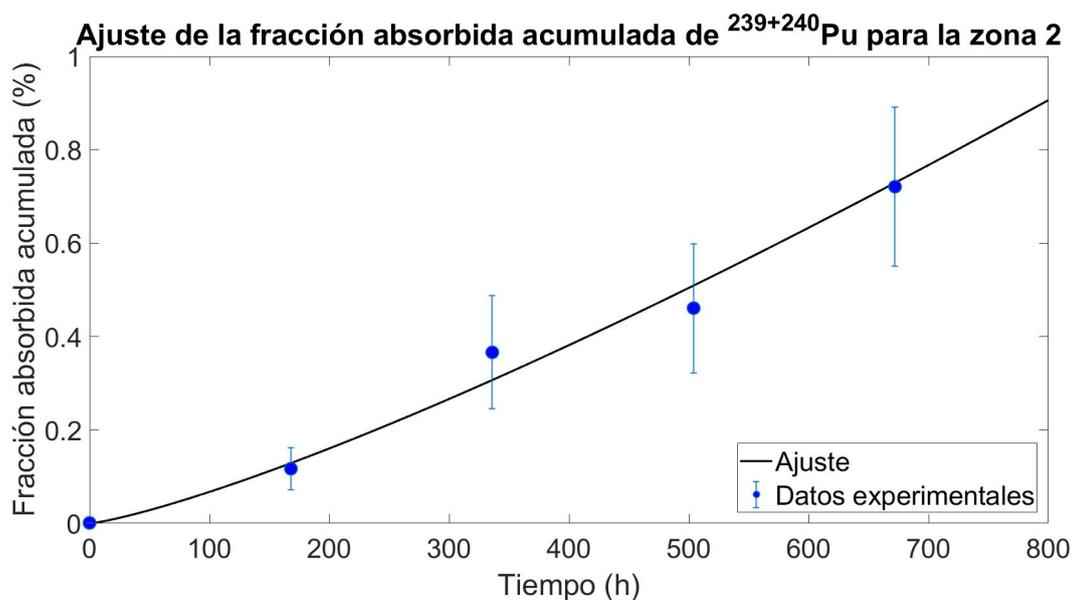


Figura 4.2: *Ajuste de la fracción absorbida acumulada a una distribución Rosin-Rammler para las muestras de la zona 2.*

Del ajuste se obtienen los siguientes valores para los coeficientes:

$$m = 1.2 \pm 0.03$$

$$t_0 = (3.42 \pm 0.10) \cdot 10^4 \text{ h}$$

Realizando ahora el ajuste para la zona 6 (Figura 4.3) se obtiene un coeficiente R² de 0.9817 y los siguientes valores para los coeficientes:

$$m = 1.1 \pm 0.03$$

$$t_0 = (1.5 \pm 0.5) \cdot 10^4 \text{ h}$$

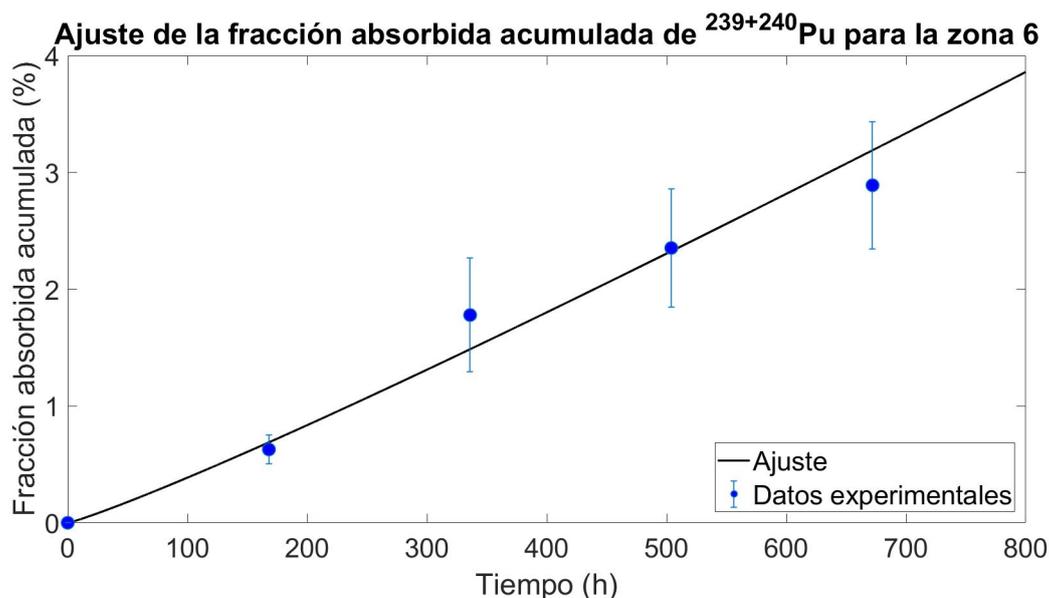


Figura 4.3: Ajuste de la fracción absorbida acumulada a una distribución Rosin-Rammler para las muestras de la zona 6.

Por último, ya que se han medido muestras de suelo se puede calcular el cociente isotópico $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$. Los resultados se muestran en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4: Cociente isotópico $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ medido en las muestras de tierra.

Muestra	$^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$
Z2_SOL	0.020 ± 0.004
Z6_SOL	*
Suelo Z2	0.0190 ± 0.0014
Suelo Z6	0.026 ± 0.003

*No se puede determinar con suficiente precisión.

Observando los resultados mostrados en la Tabla 4.4 se comprueba que los datos obtenidos son coherentes con el valor de este cociente para Palomares, es decir, 0.02.

Los resultados obtenidos respecto a la solubilidad fisiológica no son sorprendentes. Experimentos de lixiviación realizados con agua de lluvia demuestran la transferencia de una cantidad inferior al 0.1% en muestras de la zona 2, mientras que cuando el proceso de lixiviado se realizó con una solución ácida 0.16 M HCl (tratando de reproducir la acidez de las soluciones gástricas) el porcentaje de Pu lixiviado con muestras de la zona 2 fue inferior al 6% y con muestras de la zona 6 inferiores al 15% (Galván et al, en preparación). Todos los datos indican la muy baja disponibilidad del plutonio presente en los suelos contaminados de Palomares.

Por otra parte, experimentos de solubilización in vitro con muestras de Palomares utilizando la misma solución fisiológica pero distinto sistema experimental, realizados en el Ciemat, llegaron a la obtención de resultados totalmente comparables. En el estudio del Ciemat, la fracción de plutonio absorbida fue menor al 0.5% de la cantidad de plutonio original en la muestra, mientras que en el caso del americio, la fracción absorbida era menor al 0.32% de la fracción original (Espinosa et al., 2005).

Finalizaremos indicando que en nuestros experimentos de solubilización in vitro, y dentro de los muy bajos valores obtenidos, se observa una mayor fracción solubilizada en los suelos de la zona 6. Ello tiene su explicación atendiendo a la historia de las muestras tratadas. Mientras que las alícuotas tratadas de la zona 2 se corresponden con suelos que, como mucho, han experimentado un transporte mecánico puntual por movimientos de tierras, las alícuotas de la zona 6 se corresponden a una muestra de suelo colectada en la base de las colinas de la Sierra Almagrera, en una zona donde se produce la acumulación de suelo transportado por agentes meteorológicos como viento y lluvia desde las pendientes de la colina. El plutonio asociado a las muestras de la zona 6 puede pues hipotetizarse que presentará una mayor tendencia a la solubilización, en parte por el hecho de que las partículas que contienen estas muestras tendrán un tamaño menor y una relación superficie/volumen mayor al haber sufrido procesos de fragmentación en los procesos previos a la deposición final en la zona colectada. Es un hecho bien conocido que las partículas radiactivas de Palomares destacan por su porosidad y elevada fragilidad (Vioque, comunicación privada).

4.2. Estudio de la lixiviación de plutonio presente en suelos contaminados ante la acción de medios ácidos

Para evaluar el comportamiento del plutonio presente en suelos de Palomares contaminados ante la acción de 0.16 M HCl, se procedió a la aplicación de la metodología detallada en el capítulo anterior a un total de tres alícuotas de suelo colectadas en la zona 2 (zona donde se produjo la detonación convencional de una de las bombas).

Los resultados obtenidos en el tratamiento de estas tres alícuotas se resumen en la Tabla 4.5 y son representados en la Figura 4.4.

Tabla 4.5: Resultados obtenidos en la aplicación del protocolo de lixiviación a tres alícuotas de suelo de Palomares (zona 2) usando 0.16 M HCl como solución extractante.

Código	²³⁹ Pu en la alícuota tratada (mBq)	Tiempo (horas)	Porcentaje acumulado de Pu lixiviado (%)
HCl-1	14.11	168	9.35
		2160	31.80
HCl-2	7.92	168	15.02
		2160	39.29
HCl-3	11.11	168	7.56
		2160	34.20

Los resultados obtenidos indican en primer lugar que la acción de la solución ácida sobre el suelo tratado consigue una disolución no mayoritaria, pero sí apreciable, de una fracción del plutonio presente en los suelos contaminados. Es destacable también que la magnitud de la disolución se incrementa notablemente en el periodo transcurrido entre una semana y tres meses.

El proceso de lixiviación no puede considerarse por lo tanto como un proceso de actuación rápida, en el que se alcance un cierto estado de equilibrio en un tiempo limitado, sino que continúa a lo largo del tiempo de interacción suelo-solución ácida extractante. Esto es importante de mencionar, pues imposibilita la extrapolación de muchos experimentos de lixiviación realizados en el pasado sobre suelos contaminados en los que los procesos de lixiviación se aplicaban en un tiempo generalmente muy limitado (24-48 h).

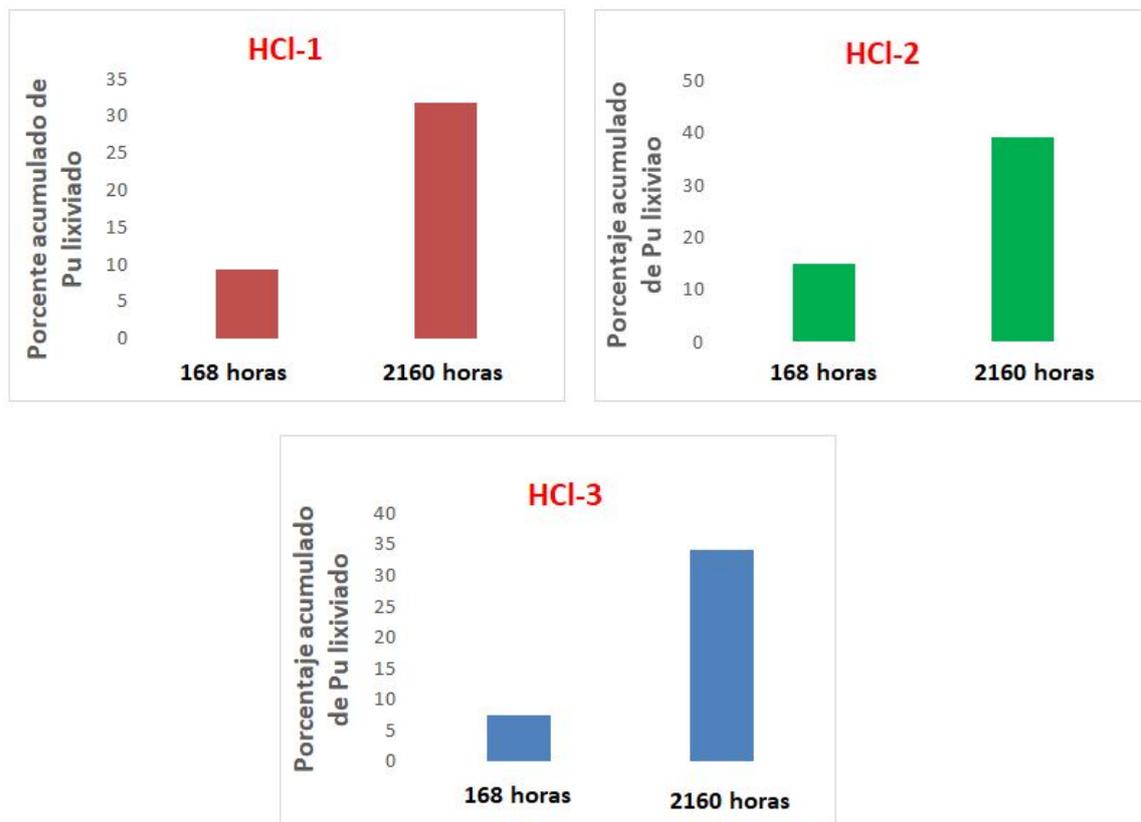


Figura 4.4: Porcentaje acumulado de ^{239}Pu (%) lixiviado en suelos contaminados de Palomares utilizando 0.16 M HCl como agente lixivador.

El interés de los resultados obtenidos es evidente. Como indicamos con anterioridad, la acción lixivadora de la solución 0.16 M HCl puede ser un buen indicativo de la acción de fertilizantes ácidos actuando en suelos de Palomares. En este sentido, es conveniente indicar el único trabajo previo existente en la literatura (Espinosa et al., 2005) en el que se observó cómo la acción de orina de vaca (muy ácida) sobre suelos contaminados de Palomares producía disoluciones comparables a las obtenidas en este trabajo. Podemos pues concluir que los porcentajes de Pu lixiviado bajo la acción prolongada (tres meses) de soluciones ácidas sobre suelos contaminados de Palomares, exige un estudio más detallado sobre la acción de fertilizantes ácidos en la zona por las implicaciones radiológicas que se pueden derivar.

Es importante eso sí, añadir dos datos adicionales.

En primer lugar, las pruebas de lixiviación se han realizado sobre alícuotas de suelo de Palomares con una señal clara pero débil de contaminación remanente. La presencia de la contaminación en estas muestras puede estar presente en forma de micropartículas muy pequeñas con grandes relaciones superficie/volumen, en los que la acción de la solución ácida extractora se puede ver favorecida. Es interesante realizar experimentos adicionales en muestras con un nivel de contaminación muy superior, en los que el Pu puede estar fundamentalmente

presente en un número discreto de partículas de mayor tamaño con una relación superficie de contacto-volumen muy inferior.

Por otra parte, es especialmente reseñable que, bajo las condiciones naturales de la zona, el plutonio remanente en Palomares experimenta una capacidad de disolución en soluciones acuosas neutras muy limitadas. Simplemente a efecto comparativo, en la Tabla 4.6 mostramos los resultados obtenidos previamente por el grupo de investigación Física Nuclear Aplicada mediante la aplicación del mismo protocolo de lixiviación a suelos de Palomares, pero utilizando agua de lluvia recogida en la zona como agente extractor (Galván, comunicación privada).

Tabla 4.6: *Resultados obtenidos en la aplicación del protocolo de lixiviación a tres alícuotas de suelo de Palomares (zona 2) usando agua de lluvia como agente lixivador.*

Código	^{239}Pu en la alícuota tratada (mBq)	Tiempo (horas)	Porcentaje acumulado de Pu lixiviado (%)
W1	21.78	168	0.37
		2160	0.63
W2	11.43	168	0.13
		2160	0.17
W3	13.06	168	0.14
		2160	0.41

El porcentaje de plutonio lixiviado con agua de lluvia es mínimo, no alcanzando en tres meses de interacción el 1% en las tres alícuotas analizadas.

Finalizaremos indicando otra utilidad de los resultados obtenidos. El agente extractante empleado, 0.16 M HCl, ha sido también profusamente utilizado como imitador de la acción de los fluidos gástricos humanos, al presentar similar grado de acidez (Galván et al., 2018). Los resultados obtenidos en los experimentos, con un tiempo de interacción de una semana, pueden dar una indicación de la proporción de Pu que puede incorporarse disuelto a los diversos órganos del cuerpo humano si se produjera la ingestión accidental de suelo contaminado de Palomares. La gran mayoría del plutonio (más del 85%) ingerido sería excretado.

Capítulo 5

Conclusiones

El resumen de resultados obtenidos a lo largo de este trabajo así como las principales conclusiones se exponen a continuación:

- Se ha recopilado en un único documento la máxima información posible sobre el accidente de Palomares y sus implicaciones radiológicas y radioecológicas. Esta recopilación pone en evidencia que:
 - El accidente, producido el 17 de enero 1966, provocó la diseminación de óxidos de plutonio, americio y uranio principalmente al impactar con el suelo dos de las cuatro bombas termonucleares involucradas. Esta contaminación se encuentra presente mayoritariamente en forma de partículas refractarias.
 - Estudios realizados confirman la muy limitada movilidad del plutonio en los suelos contaminados y los muy bajos factores de transferencia suelo-planta: estimaciones realizadas basándose en las determinaciones experimentales de concentración de Pu en vegetales comestibles de la zona, concluyen indicando que la dosis recibida por ingerir vegetales procedentes de Palomares es muy inferior al límite de dosis por ingestión vigente en España.
 - En el caso de la fauna, el resultado de las investigaciones indica su prácticamente nula contaminación salvo en el caso de caracoles salvajes, a cuya consumición hay que prestar especial atención pues incorporan materiales transuránidos al ingerir tierra contaminada.
 - No hay evidentemente indicios de morbilidad ni de patologías específicamente inducidas por las radiaciones ionizantes en la zona de Palomares. Sin embargo, se debe tener en cuenta la posible incorporación de la contaminación a través de la inhalación o ingestión de la misma. Las investigaciones realizadas muestran que de incorporarse dicha contaminación, lo más probable es que se produzca vía in-

halación.

- La contaminación, bien a través del río Almanzora o bien con ayuda del viento, ha llegado también el medio marino situado en las cercanías de la zona terrestre contaminada, aunque en cantidades traza. Ello se ha evidenciado por ejemplo en que las algas de esta zona presentan una concentración de Pu superior a las de otras costas andaluzas.
- Se ha desarrollado y puesto a punto (con aportaciones originales) un experimento de laboratorio para estudiar la solubilidad in vitro, en una solución sintética simulando el fluido pulmonar, de plutonio presente en suelos contaminados de Palomares, como etapa esencial para poder evaluar las dosis recibidas por la población de Palomares debido a la inhalación de material resuspendido. Los resultados obtenidos muestran que:
 - La fracción de plutonio extraída por la solución es muy pequeña en los suelos de Palomares, inferior al 1.5 % en su valor a lo largo de las diferentes semanas en las que se ha realizado la simulación. Las muestras de la zona 6 presentan por otra parte una fracción extraída superior a aquellas de la zona 2 debido a las características particulares de las alícuotas en estudio. La fracción de plutonio inhalado con material resuspendido que puede incorporarse a los diversos órganos de la población afectada es pues limitada.
 - El proceso se encuentra totalmente optimizado para su aplicación en otras zonas contaminadas por eventos nucleares. Es un procedimiento versátil, adaptable a su aplicación a espectrometría alfa o espectrometría de masas y que se ha caracterizado por proporcionar altos rendimientos químicos.
- Se ha aplicado un protocolo bien definido y establecido por el Grupo Física Nuclear Aplicada para estudiar la disolución, frente a la acción de soluciones ácidas, del plutonio presente en suelos contaminados de Palomares. Con ello se perseguía obtener información sobre la posible disponibilidad de Pu desde dichos suelos ante la acción de fertilizantes ácidos. Los resultados obtenidos indican que:
 - La fracción de plutonio disuelta por la acción de las soluciones ácidas aunque no es mayoritaria, sí es considerable.
 - El proceso de disolución no es un proceso muy limitado en el tiempo en el que se alcance rápidamente un estado de equilibrio, sino que se produce de forma continuada a lo largo de todo el tiempo de interacción. La acción de fertilizantes ácidos en la zona de Palomares puede provocar pues la disponibilidad de una fracción considerable de Pu en los suelos afectados y su mayor incorporación a la cadena trófica.

Bibliografía

Aragón, A., 2003. *Radioecología de transuránidos. Caracterización y comportamiento de partículas de combustible nuclear en suelos afectados por el accidente de Palomares*. Tesis doctoral. Universidad autónoma de Madrid.

Aragón. A., Espinosa A., Antón M. P., 2006. Study on the contamination by the transuranides of pulmonata gastropoda collected in Palomares (Spain). *Czech. J. Phys*, 56, D129-D132.

Aragón, A., Espinosa, A., de la Cruz, B. & Fernández, J.A. 2008. Characterization of radioactive particles from the Palomares accident. *Journal of Environmental Radioactivity*, 99: 1061-1067.

Chamizo, E., García-León, M., Synal, H.A., Suter, M., Wacker & L. 2006. Determination of the $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atomic ratio in soils from Palomares (Spain) by low-energy accelerator mass spectrometry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B 249: 768-771.

Ciemat. *Investigaciones I+D+I: Palomares*, [en línea]. Dirección URL:
<<http://www.ciemat.es/portal.do?IDM=112&NM=2j>.

COMET Final Report on the European Commission Funded COMET-RATE Project. 2017. (Contract Number; FISSION-2012.3.4.1604494) Deliverable 3.7.

Consejo de Seguridad Nuclear, 2012. Palomares: Desde el accidente al plan de restauración.

Consejo de Seguridad Nuclear, 2013. *Conceptos básicos en dosimetría interna*. Dirección URL:
¡http://csn.ciemat.es/MDCSN/recursos/ficheros_md/90069852_268200993242.pdf¡.

Consejo de Seguridad Nuclear, 2013. Palomares (1966-2013): En el camino de la normalización radiológica.

Consejo de Seguridad Nuclear, 2017. Informe del Consejo de Seguridad Nuclear al Congreso de los Diputados y al Senado.

Eriksson, M., Holm, E., Roos, P. & Dahlgaard, H. 2004. Distribution and flux of ^{238}Pu ,

$^{239,240}\text{Pu}$, ^{241}Am , ^{137}Cs and ^{210}Pb to high arctic lakes in the Thule district (Greenland). *Journal of Environmental Radioactivity*, 75: 285-299.

Espinosa, A., Aragón, A., de la Cruz, B. & Gutiérrez, J. 2005. Influence of cow urine in the bioavailability of plutonium oxide particles in Palomares soils. *Radioprotection*, Suppl. 1, vol 40: 73-77.

Galván, J.A., Lind, O.C., Roos, P., García-Tenorio, R. & Salbu, B. 2018. Comparative assessment of actinide particle weathering rates in two different contaminated ecosystems. 7th International Conference on Radioactivity in the Arctic & other Vulnerable Ecosystems. Oslo, June 2018.

García-Tenorio, R., Vioque, I., Manjón, G. & El-Daoushy, F. 2003. The role of $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ activity ratios as isotopic signature of plutonium origin in environmental samples: quality assurance in Pu determination by alpha-particle spectrometry.

Gascó, C., 1991. *Estudio de la distribución de plutonio en el ecosistema marino de Palomares después de una descarga accidental de un aerosol de transuránidos*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. 390 pp.

Gascó, C., Antón, M.P., Espinosa, A., Aragón, A., Álvarez, A., Navarro, N., & García-Torano, E. 1997. Procedures to define Pu isotopic ratios characterizing a contaminated area in Palomares (Spain). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 222, Nos 1-2: 81-86.

Iranzo, E. & Richmond, C.R. 1987. Plutonium contamination twenty years after the nuclear weapons accident in Spain. 8th international congress of radiation research. July 19-24, 1987. Edinburgh, Scotland.

Iranzo, E., Espinosa, A. & Martínez, J. 1994. Resuspension in the Palomares area of Spain: a summary of experimental studies.

Iranzo, E. & García-Olivares, A. 1997. Resuspension and Transport of Plutonium in the Palomares Area. *J. Environ. Radioactivity*, Vol. 37, No. 1: 101-114.

Irlweck, K. & Hrnkecek, E. 1999. ^{241}Am concentration and $^{241}\text{Pu}/^{239(240)}\text{Pu}$ ratios in soils contaminated by weapons-grade plutonium. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 242, No. 3: 595-599.

Jiménez-Ramos, M.C., García-Tenorio, R., Vioque, I., Manjón, G. & García-León, M. 2006. Presence of plutonium contamination in soils from Palomares (Spain). *Environmental Pollution*, 142: 487-492.

Jiménez-Ramos, M.C., Vioque, I., García-Tenorio, R. & García León, M. 2008. Levels, distribution and bioavailability of transuranic elements released in the Palomares accident (Spain). *Applied Radiation and Isotopes*, 66: 1679-1682.

Jiménez-Ramos, M.C., Hurtado, S., Chamizo, E., García-Tenorio, R., León-Vintró, L. & Mitchell, P.I. 2010. ^{239}Pu , ^{240}Pu and ^{241}Am determination in hot particles by low level gamma-spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* 44: 4247-4252.

Jiménez-Ramos, M.C. 2013. *Caracterización de partículas calientes mediante técnicas analíticas avanzadas*. Tesis doctoral. Universidad de Sevilla. 279 pp.

Knoll, G.F., 1989. Radiation detection and measurement. Segunda edición Willey, Nueva York.

Krane, K.S. 1988. Introductory Nuclear Physics. In: *Detecting nuclear radiations*. J. Wiley (ed.): 192-245. USA.

Layne-Bretones, F. & Lozano-Padilla, C. 2017. Cincuenta años del accidente nuclear de Palomares (Almería). Repercusiones médicas. *Rev Clin Esp.*, 217: 263-266.

Lind, O.C., Salbu, B., Janssens, K., Proost, K., García-León, M. & García-Tenorio, R. 2007. Characterization of U/Pu particles originating from the nuclear weapon accidents at Palomares, Spain, 1966 and Thule, Greenland, 1968. *Science of the Total Environment*, 376: 294-305.

Manjón, G. & García-León, M. 1995. The presence of Man-Made Radionuclides in the Marine Environment in the South of Spain. *J. Environ. Radioactivity*, Vol. 28 No.2, pp. 171-189.

Mitchell, P.I., León Vintró, L., Dahlgaard, H., Gascó, C. & Sánchez-Cabeza, J.A. 1997. Perturbation in the $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ global fallout ratio in local sediments following the nuclear accidents at Thule (Greenland) and Palomares (Spain). *The Science of the Total Environment*, 202: 147-153.

Pöllänen, R. & 8 más, 2006. Multi-technique characterization of a nuclear bomb particle from the Palomares accident. *Journal of Environmental Radioactivity*; 90: 15-28.

Qingiang, C. et al, 1993. Determination of plutonium in environmental samples by controlled valence in anion exchange. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 172, No. 2: 281-288.

Rubio Montero, P. & Martín Sánchez, A. 2000. Plutonium contamination from accidental release or simply fallout: study of soils at Palomares (Spain). *Journal of Environmental Ra-*

radioactivity, 55: 157-165.

Sáez Vergara, J.C., 2015. *Caracterización radiológica del área afectada por el accidente de Palomares: evolución histórica y situación actual*. Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid. 193 pp.

Salbu, B., Kashparov, V., Lind, O.C., García-Tenorio, R., Johansen, M.P., Child, D.P., Roos, P. & Sancho, C. 2018. Challenges associated with the behaviour of radioactive particles in the environment. *Journal of Environmental Radioactivity*, 186: 101-115.

Sancho, C. & García-Tenorio, R. 2019. Radiological evaluation of the transuranic remaining contamination in Palomares (Spain): A historical review. *Journal of Environmental Radioactivity*, 203: 55-70.

Vioque, I., 2002. *Elementos transuránicos en un sistema acuático continental europeo afectado por acidificación*. Tesis doctoral. Universidad de Sevilla. 276 pp.