

R/7.971

DEPARTAMENTO DE FISICA ATOMICA,
MOLECULAR Y NUCLEAR

T.S./89

**RADIOACTIVIDAD ARTIFICIAL
EN VARIOS COMPARTIMENTOS
NATURALES DE ANDALUCIA**

Guillermo Manjón Collado

Trabajo presentado para optar al grado de

Doctor en Física

Director: **Dr. Manuel García León**

LIBS 410104



Universidad de Sevilla, 1991

147

187

Manuel García León

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
...
... el día ...
...
... de 1991

*A mis padres y hermanas, y a Manoli;
que me soportaron estoicamente durante
la realización de este trabajo.*

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Manuel García León, por la confianza que depositó en mí al encargarse de dirigir esta Tesis Doctoral, por su atención e interés en mi aprendizaje y por su amistad.

Al Profesor D. Gonzalo Madurga, por sus consejos y observaciones que han hecho posible la realización de un trabajo más riguroso.

A los compañeros del Grupo de Radiactividad Ambiental, que me han ayudado mucho facilitándome su experiencia y a los que me une una gran amistad.

A los compañeros del Departamento, que me han animado y apoyado desde el primer momento y con los que he compartido un ambiente fenomenal.

A la Agencia del Medio Ambiente de la Junta de Andalucía, que ha financiado parcialmente este trabajo.

Al Departamento de Radiofísica de la Universidad de Dublín y al Departamento de Física de la Universidad Autónoma de Barcelona, con quienes hemos colaborado en la realización de este trabajo, que nos han facilitado las muestras y nos han ayudado en la discusión de los resultados.

Al International Laboratory of Marine Radioactivity (OIEA) de Mónaco, en donde he aprendido diversas técnicas de análisis de radionúclidos durante el periodo de realización de este trabajo.

Al Dr. Serge Ballestra, que nos ha facilitado las medidas de elementos transuránicos en muestras de algas de Andalucía.

Al Dr. Pablo García Murillo, que ha identificado las diferentes especies de algas que recogimos en el litoral andaluz.

Al Dr. C. I. Sánchez Angulo, por sus medidas de ^{99}Tc y ^{137}Cs en agua de lluvia.

A los compañeros del Grupo de Radioactividad: Dr. Manuel García León, Dr. Rafael García-Tenorio García-Balmaseda, Dr. Estrella García Montaña, Dr. José M^a Abril, D^a Aránzazu Martínez Aguirre y D. José Díaz Ruiz; con quienes compartí esfuerzos y sacrificios en la ardua tarea de recoger algas marinas por todo el litoral de Andalucía durante las campañas de 1988 y 1989.

A D. José Díaz Ruiz, por su inestimable ayuda en el análisis de ^{99}Tc de las muestras de algas de Andalucía y por muchas cosas más.

A D^a Aránzazu Martínez Aguirre, con quien he compartido los esfuerzos para la realización de nuestras respectivas Tesis Doctorales, por su ayuda en los análisis de uranio en muestras de algas marinas y por su colaboración y amistad durante todo el periodo de trabajo.

Índice

1 INTRODUCCION	1
2 RADIATIVIDAD ARTIFICIAL EN LA ATMOSFERA	4
2.1 Composición y dinámica de la atmósfera	4
2.2 Fenomenología de un explosión nuclear	6
2.3 Ensayos de armas nucleares	8
2.4 El accidente de Chernobyl	10
3 RADIONUCLIDOS ARTIFICIALES EN EL MEDIO MARINO	13
3.1 Radionúclidos en sistemas acuáticos	13
3.1.1 Flora y fauna acuáticas: Modelos de transferencia	16
3.1.2 Cesio en ecosistemas acuáticos	20
3.1.3 Tecnecio en ecosistemas acuáticos	20
3.1.4 Elementos transuránidos en el medio marino	22
3.2 Revisión de estudios radioecológicos	25
3.2.1 Costa de Galicia	27
3.2.2 Costa de Cataluña	27
3.3.3 La costa mediterránea francesa	31
3.3.4 Otros lugares	36
3.3.5 Impacto de Chernobyl en el medio marino	39
4 SISTEMAS DE MEDIDA DE RADIATIVIDAD	42
4.1 Detector Geiger-Mueller	42
4.1.1 Tensión aplicada para la medida de ^{99}Tc	43

4.1.2	Eficiencia de los contadores GM	47
4.1.3	Fondo de los detectores GM	51
4.2	Detector proporcional	56
4.2.1	Diferenciación de distintos emisores β	56
4.2.2	Medidas simultáneas de partículas α y β	60
4.3	Sistema de espectrometría γ	61
4.3.1	Cálculo del área de los fotopicos	61
4.3.2	Calibración energía-canal	63
4.3.3	Fondo del detector HPGe	63
4.3.4	Eficiencia del detector HPGe	64
4.4	Detector INa(Tl)	71
4.5	Sistema de espectrometría α	72
5	METODOS RADIOQUIMICOS	78
5.1	^{137}Cs en agua de lluvia	78
5.2	^{99}Tc en agua de lluvia	79
5.3	^{137}Cs en algas	82
5.4	^{99}Tc en algas	82
5.4.1	Estudio del control de la calidad de los análisis	85
5.5	Transuránidos en algas	87
5.6	Uranio en algas	92
6	^{137}Cs Y ^{99}Tc EN AGUA DE LLUVIA	94
6.1	Niveles de ^{137}Cs en agua de lluvia	97
6.1.1	El accidente de Chernobyl	97
6.2	^{99}Tc en muestras de agua de lluvia	99
6.3	Razón de actividades $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$	100
7	NIVELES DE ^{99}Tc EN ALGAS DEL MAR DE IRLANDA	106
7.1	La central de Sellafield	106
7.2	Indicadores biológicos	109

7.3 Recogida de muestras y análisis	110
7.4 Medida de ^{99}Tc en algas	113
7.5 Niveles de ^{99}Tc en algas	119
8 ALGAS MARINAS DE LAS COSTAS DE ANDALUCIA	135
8.1 Motivaciones del estudio	135
8.2 Fuentes de radionúclidos en el medio marino de Andalucía	139
8.3 Indicadores biológicos	139
8.4 Recogida de muestras	139
8.5 Niveles de ^{137}Cs	141
8.5.1 Fucus	142
8.5.2 Ulva rigida	145
8.5.3 Halopteris scoparia	146
8.5.4 Dyctiota dichotoma	148
8.5.5 Codium	148
8.5.6 Sargassum vulgare	150
8.5.7 Ploccamium coccineum	150
8.5.8 Otras especies	151
8.5.9 Distribución de Poisson	152
8.6 Niveles de ^{99}Tc en algas. Relación de actividades $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$.	
Factores de concentración.	155
8.6.1 Fucus spiralis y Fucus vesiculosus	156
8.6.2 Halopteris scoparia	158
8.6.3 Otras especies	159
8.7 Transuránidos en algas de Andalucía	160
8.7.1 Fucus spiralis y Fucus vesiculosus	160
8.7.2 Halopteris scoparia	166
8.7.3 Otras especies	168
8.8 Radionúclidos naturales	170
9 RESUMEN Y CONCLUSIONES	191
10 REFERENCIAS	196

Capítulo 1

INTRODUCCION

El trabajo que presentamos a continuación consiste en el estudio de la presencia de radionúclidos artificiales en varios sistemas naturales en donde han aparecido recientemente como consecuencia del uso de isótopos radiactivos en actividades humanas.

La aparición de radionúclidos artificiales en el medio ambiente ha tenido como primera causa la diseminación, a lo largo de toda la superficie terrestre, de emisores radiactivos que han sido producidos en los ensayos de armas nucleares que han tenido lugar en la atmósfera desde 1945. El empleo de radioisótopos artificiales con fines pacíficos ha contribuido, como una segunda fuente, a la presencia de radiactividad artificial en el medio ambiente.

Vamos a exponer aquí un estudio de los niveles de actividad de varios radionúclidos artificiales en muestras naturales recogidas en nuestra Comunidad Autónoma de Andalucía durante estos últimos años.

Hemos estudiado los niveles de actividad de ^{137}Cs y ^{99}Tc en muestras de agua de lluvia recogidas en la ciudad de Sevilla. Se espera encontrar una distribución homogénea de radionúclidos artificiales en la atmósfera de toda Andalucía, por ello podemos considerar Sevilla como un punto representativo, en lo que se refiere a muestras atmosféricas, de toda la región.

Con este estudio pretendemos conocer algo más acerca del comportamiento del ^{99}Tc en la atmósfera, su tiempo de residencia, y compararlo con el comportamiento del ^{137}Cs , que es un radionúclido mucho más estudiado.

Un segundo sistema natural en que hemos fijado nuestra atención ha sido el medio marino de las costas de Andalucía. Al no existir instalaciones nucleares que arrojen residuos radiactivos al medio ambiente de nuestra Comunidad, en este

caso a las aguas costeras, esperamos obtener los niveles de radionúclidos artificiales producidos por ensayos atmosféricos de armas nucleares. Estos bajos niveles dan lugar necesariamente a niveles de actividades en agua muy bajos, aún en el caso de que se usen técnicas radioquímicas de preconcentración, lo que haría muy difícil su medición.

Por ello, la medida de niveles de radiactividad artificial en el medio marino se obtiene mediante la utilización de los llamados *bioindicadores*. Estos bioindicadores son seres vivos, animales o plantas, que habitan en el sistema natural estudiado y que, a través de sus funciones metabólicas, concentran, de una manera natural, los radionúclidos artificiales presentes en el medio que los rodea.

El hecho de que este trabajo sea el primero que se emprende sobre la presencia de radionúclidos artificiales en el medio ambiente marino de Andalucía nos ha conducido, en primer lugar, a plantearnos la elección del bioindicador más adecuado.

Las algas marinas, especialmente las algas pardas, han demostrado ser, por su factor de concentración, abundancia y su más fácil tratamiento radioquímico, uno de los mejores bioindicadores marinos para radionúclidos artificiales. Por ello las consideramos como la mejor elección, para buscar el bioindicador, en nuestro estudio. Como veremos en la exposición de este trabajo, la elección del bioindicador más adecuado para el medio marino de nuestra región ha contado con grandes dificultades.

La puesta a punto del método radioquímico de análisis de ^{99}Tc en algas marinas se llevó a cabo con un trabajo, en colaboración con las universidades de Dublín y Autónoma de Barcelona, sobre la presencia de radionúclidos artificiales en el Mar de Irlanda. Este trabajo, que también se presenta en esta memoria, se ha dirigido al estudio del impacto ambiental producido en el Mar de Irlanda por la central de reprocesamiento de combustible nuclear de Sellafield. Nuestra participación en él ha consistido en la medida de los niveles de ^{99}Tc presentes en muestras de algas, *Fucus vesiculosus*, recogidas en las costas de Irlanda.

También se han desarrollado estudios, previamente a la medida de las actividades, sobre las condiciones de trabajo de los detectores utilizados en la medida de radiactividad. Una descripción de los sistemas de detección y medida de radiactividad, así como los resultados de su calibración han sido incluidos en este trabajo.

En colaboración con el International Laboratory of Marine Radioactivity (OIEA) de Mónaco, hemos procedido a analizar los niveles de ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$ y ^{241}Am en un conjunto de muestras escogidas de algas, con objeto de obtener los niveles precipitacionales correspondientes a nuestra zona de estudio. Nos fijaremos con

especial atención en el caso de Palomares, en donde tuvo lugar en 1966 un accidente de aviación que produjo una alta contaminación de plutonio por los alrededores.

Describimos a continuación cada uno de los capítulos de los que cuenta esta memoria. Vamos a hacer, en primer lugar, una recopilación de algunos trabajos significativos que se han venido realizando en los últimos años sobre medida de radiactividad en los sistemas ambientales que hemos estudiado, la atmósfera y el medio marino, con objeto de presentar el estado actual en que se encuentra esta línea de investigación y de mostrar el contexto científico en el que se encuentra inmerso nuestro trabajo.

A continuación detallaremos las técnicas y sistemas de medida que se han utilizado en cada uno de los estudios que hemos realizado. En este apartado haremos especial mención a los métodos radioquímicos aplicados y describiremos los sistemas de detección utilizados en la medida de radiactividad.

En las tres secciones siguientes resumiremos cada uno de los tres trabajos citados, presentando los resultados más importantes y las consecuencias que de ellos se deducen.

En primer lugar veremos un estudio sobre los niveles de ^{137}Cs y ^{99}Tc en agua de lluvia recogida en Sevilla. Después presentaremos el estudio realizado sobre los niveles de radiactividad artificial en algas del Mar de Irlanda. Y terminaremos, finalmente, con nuestro trabajo sobre radiactividad artificial en algas marinas recogidas en la costa de Andalucía.

Un capítulo final de conclusiones destacará los objetivos más importantes que se han alcanzado con este trabajo.

Capítulo 2

RADIOACTIVIDAD ARTIFICIAL EN LA ATMOSFERA

En los próximos capítulos vamos a estudiar la presencia de radionúclidos artificiales en muestras naturales del medio ambiente de Andalucía. Como hemos indicado anteriormente, los radionúclidos artificiales que se encuentran en nuestra región tienen su origen en la deposición de partículas radiactivas desde la atmósfera. Hemos considerado en nuestro estudio dos tipos de muestras: agua de lluvia y algas marinas, en donde hemos medido concentraciones de radiactividad de varios radionúclidos artificiales. Las muestras del primer tipo nos van a dar una medida directa de la presencia de radiactividad artificial en la atmósfera, mientras que las del segundo tipo dan cuenta del posterior transporte de radionúclidos de la atmósfera al medio marino. En este capítulo vamos a introducir algunos de los conceptos fundamentales acerca de las características de las fuentes de radionúclidos artificiales que provocan su presencia en la atmósfera sobre nuestra región y de los fenómenos de transporte en que dichos radionúclidos se ven envueltos.

2.1 Composición y dinámica de la atmósfera

La atmósfera [Kathren, 1984] puede considerarse dividida en varias regiones diferentes atendiendo a su densidad, temperatura o grado de ionización. La región situada inmediatamente por encima de la superficie terrestre es la *troposfera*, que alcanza una altitud aproximada de 11 km en la zona templada. La altura de la troposfera varía dependiendo de la latitud y de las estaciones meteorológicas. La

troposfera contiene alrededor de las tres cuartas partes de la atmósfera (en peso) y es el único sitio donde se puede encontrar vapor de agua y contaminación química. La temperatura típica en esta región disminuye normalmente con la altura a razón de $-6.5^{\circ}\text{C}/\text{km}$. Este fenómeno es de gran importancia para la mezcla y difusión de masas de aire en la atmósfera.

La troposfera está separada de la siguiente región atmosférica más alta, la *estratosfera*, por una superficie imaginaria conocida como *tropopausa*. La estratosfera se extiende desde una altitud de 11 km hasta alcanzar 32 km, y es un capa isoterma con una temperatura de alrededor de -55°C . La estratosfera es seca y sin nubes, con vientos del oeste en invierno en el hemisferio norte y vientos del este en verano. En la estratosfera es donde entran en ignición los meteoritos y es donde se forma el ozono. La estratosfera tiene una gran importancia, desde el punto de vista de la radiactividad ambiental, pues en ella se han inyectado cantidades de radionúclidos artificiales de vida larga, durante los ensayos de armas nucleares, que luego caen a la superficie de la tierra siguiendo los movimientos de aire de la atmósfera.

Por encima de la estratosfera se encuentra la mesosfera u ozonosfera, que empieza a una altura de 30 km y llega hasta 80 km. La temperatura de esta capa aumenta durante unos cuantos km, luego se mantiene estable y finalmente disminuye. A partir de la mesopausa, la temperatura vuelve a aumentar por la región más externa de la atmósfera, la ionosfera, que es una región fuertemente ionizada y cuya altura alcanza quizás los 4000 km.

Los movimientos del aire en la atmósfera están determinados por los intercambios de calor de la tierra. El aire se calienta en el ecuador y asciende, mientras que en los polos se enfría y desciende. Este fenómeno da lugar a dos celdas convectivas, una en cada hemisferio, que enlazan el ecuador con los polos. El movimiento del aire en las dos celdas es modificado por la acción de la fuerza centrífuga y de Coriolis. Así, en las latitudes templadas del hemisferio norte, los vientos superficiales generalmente soplan de suroeste a noreste, y en dirección opuesta en el hemisferio sur [Kathren, 1984].

Un modelo más complicado de circulación global del aire considera seis bandas de viento dominante sobre la superficie de la tierra. Las tres bandas de vientos dominantes de cada hemisferio se explican en términos de un modelo de capas.

2.2 Fenomenología de una explosión nuclear.

Una explosión nuclear consiste en la liberación muy rápida de energía debido a la fisión o fusión nuclear en un volumen pequeño. La reacción tiene lugar en unos milisegundos, liberándose enormes cantidades de energía. La reacción por fisión precisa de una masa supercrítica de un apropiado núclido fisible y de una fuente inicial de neutrones. ^{233}U , ^{235}U y ^{239}Pu son núclidos utilizables en los procesos de fisión con neutrones de cualquier energía y tienen un periodo de semidesintegración aceptable para que no se desintegren en materiales no fisibles. La reacción de fisión básica, como por ejemplo para el ^{235}U , es



En la ecuación, un núcleo de ^{235}U es bombardeado con un neutrón y se divide en dos núcleos más ligeros o productos de fisión, emitiéndose energía y dos o tres neutrones que pueden causar otros procesos de fisión en otros núcleos de uranio.

Los productos de fisión tienen unos rendimientos de producción característicos. Como aparecen dos productos de fisión por reacción, el rendimiento total por fisión es del 200%, y el rendimiento por fisión de cada producto variará dependiendo de su número másico, con rendimientos más altos cerca de los llamados "números mágicos" asociados a capas nucleares completas. Un examen de la curva de rendimiento por fisión para ^{235}U muestra dos grupos distintos de productos de fisión con altos rendimientos, uno con número másico entre 85 y 104, y otro con número másico entre 130 y 149. Otros núcleos fisibles tienen unas curvas de rendimiento por fisión similares.

La energía liberada en el proceso de fisión produce extremadamente altas temperaturas que pueden producir la fusión de ciertos núcleos ligeros con la liberación adicional de más energía.

El proceso de explosión nuclear es muy rápido, teniendo lugar en menos de un microsegundo. Los materiales de la bomba se evaporan formando un gas caliente a alta presión. Se forma una gran bola de fuego que puede arrastrar parte del suelo sobre el que ha explotado y que se eleva rápidamente. Cuando llega al límite superior de la troposfera (15 km) la bola se expande en forma de hongo. La nube se extiende por la estratosfera alcanzando alturas de hasta 40 km. Cuando llega a

la altura máxima, el hongo se ensancha lateralmente a velocidades de hasta 160 km por hora.

Un minuto después de la explosión tiene lugar el fenómeno del fraccionamiento. Esto consiste en que las partículas se dividen según su tamaño. Los compuestos de óxidos de hierro, aluminio y otros materiales refractarios se encuentran en partículas con diámetros comprendidos entre 0.4 y 4 μm , mientras que los radionúclidos más volátiles se condensan en partículas de diámetro menor que 0.4 μm . Las partículas más grandes caen rápidamente a la tierra por la acción de la gravedad dando lugar a una deposición local alrededor del punto de la detonación. Las partículas más pequeñas, que contienen la mayoría de los radionúclidos volátiles como radiocesio, radioestroncio y radioiodo, permanecen en suspensión por largos periodos de tiempo cayendo a la tierra en áreas muy extensas del hemisferio y dan lugar al poso radiactivo global.

Para detonaciones con rendimientos de alrededor de 1kT, la mayor parte de la radiactividad se inyecta en la troposfera, en donde el índice de disminución o tiempo de residencia es de alrededor de tres semanas, cayendo casi todas las cenizas en 2 o 3 meses.

Las partículas depositadas en la estratosfera por una detonación da lugar al poso radiactivo estratosférico, confinado al hemisferio en el que la explosión se ha producido debido a la escasa mezcla de aire que existe entre los dos hemisferios. Una vez en la estratosfera, las partículas radiactivas tienden a permanecer allí mucho tiempo, generalmente alrededor de un año. El tiempo de residencia real varía dependiendo de diversos factores, entre los cuales están el rendimiento explosivo del artefacto, la altitud y la latitud del lugar y la estación meteorológica en que se produjo la explosión.

El aire situado en la troposfera se eleva hasta la estratosfera cerca de la tropopausa ecuatorial y se mueve después hacia los polos, en donde regresa a la troposfera. Así, el flujo del aire en la estratosfera es generalmente de sur a norte en el hemisferio norte y de norte a sur en el hemisferio sur. La transferencia a la troposfera tiene lugar en las zonas templada y polar y es máxima a finales de invierno y principios de primavera cuando el aire en latitudes altas es más frío y, por tanto, más denso. Esto, unido a las frecuentes lluvias y tormentas, da lugar al característico incremento de actividad del poso radiactivo que tiene lugar durante la primavera y que se denomina *pico de primavera* [Karol, 1970]. La desaparición desde la troposfera de las partículas radiactivas es muy rápida, generalmente del orden de un mes [Gavini *et al.*, 1974].

2.3 Ensayos de armas nucleares

La primera prueba de armas nucleares se realizó el 16 de julio de 1945 en Nuevo México (Estados Unidos). Desde entonces diversos países del mundo han realizado ensayos de este tipo de arma. La mayor parte de las pruebas se han producido en el hemisferio norte, aunque algunos países como Gran Bretaña y Francia han realizado ensayos en el hemisferio sur, por lo que podemos encontrar restos de las explosiones por todo el mundo.

Las pruebas atmosféricas de armas nucleares han dado origen, desde 1953, a la presencia de un gran número de radionúclidos artificiales en la atmósfera terrestre.

Aunque algunos de estos radionúclidos, productos de fisión o activación neutrónica de vida corta como ^{132}Te , ^{131}I , ^{99m}Tc , ^{106}Ru o ^{144}Ce , desaparecen rápidamente, existen otros, como ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{99}Tc y los transuránidos, cuyo largo periodo de semidesintegración asegura su presencia durante grandes periodos de tiempo.

Para estos últimos radionúclidos se ha venido produciendo una distribución estacionaria de los mismos por toda la atmósfera, de forma que puede encontrarse una correlación entre la concentración en que se muestran y la latitud terrestre correspondiente [Steward *et al.*, 1960]. Una serie de pruebas atmosféricas desarrolladas desde 1953 hasta 1980 han dado lugar a una acumulación sucesiva de estos radionúclidos, como mostramos en la Figura 2.1 para el caso del ^{90}Sr .

Los estudios sobre la presencia de radionúclidos artificiales en la atmósfera han sido realizados, principalmente, mediante la recogida de agua de lluvia y aerosoles que después son analizados y medidos. Afortunadamente algunos trabajos previos nos permiten tener constancia de datos procedentes de diversas partes del planeta correspondientes a periodos de tiempo diferentes.

Aunque se salga del marco del puro interés científico, hemos de mencionar que estos estudios han tenido una fundamental importancia, dando como consecuencia la suspensión de pruebas atmosféricas de armas nucleares ante la constatación de que la atmósfera terrestre no podía considerarse como un sumidero inalterable de productos radiactivos.

Actualmente, la vigilancia de la concentración de radioisótopos en muestras atmosféricas ha vuelto a adquirir una trascendental importancia tras el accidente de la central nuclear de Chernobyl, en donde los fenómenos de transporte, a través de las capas inferiores de la atmósfera han jugado un decisivo papel en la distribución de los radionúclidos allí originados por toda la superficie terrestre.

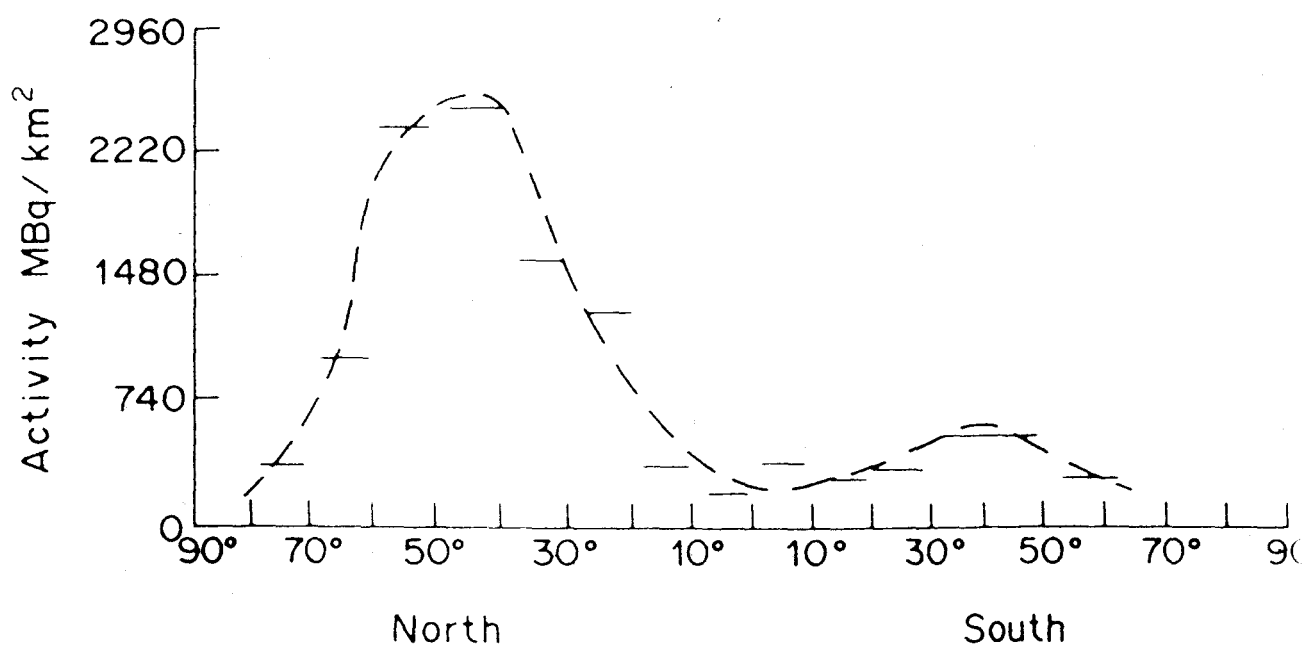


Figura 2.1. Distribución de la concentración de actividad de ^{90}Sr en muestras de suelo en función de la latitud.



Los estudios sobre la presencia de elementos radiactivos artificiales en la atmósfera han sido muy abundantes desde el inicio de los ensayos de armas nucleares.

Un seguimiento muy cuidadoso acerca de la presencia de radionúclidos artificiales en muestras atmosféricas, agua de lluvia o aerosoles, ha sido realizado por la UKAEA [Cambray *et al.* 1987]. En estos estudios se recogen datos desde estaciones repartidas por los cinco continentes y se recopilan trabajos anteriores que van desde 1951 hasta nuestros días.

Sin embargo, el ^{99}Tc ha sido uno de los radionúclidos artificiales menos estudiado y nuestro conocimiento sobre su comportamiento en la atmósfera es todavía escaso.

Las primeras medidas que se hicieron en muestras atmosféricas, sobre niveles de ^{99}Tc en agua de lluvia, fueron realizadas en Texas (Estados Unidos) y publicadas por Attrep *et al.*, 1978. Estos autores también presentan medidas de los niveles de ^{90}Sr en las mismas muestras. En estas publicaciones se aportan los primeros datos para el conocimiento del comportamiento del ^{99}Tc en la atmósfera, su distribución y posterior evolución, que nos sirven de partida para los estudios que nosotros hemos desarrollado.

Trabajos previos, que aportan resultados sobre los niveles de ^{99}Tc en aerosoles recogidos en Sevilla, desde 1965 hasta 1967, han sido publicados por García León *et al.* [García León *et al.*, 1984c] y dan cuenta de la experiencia que se tiene en nuestro Departamento en lo que se refiere a la medida y análisis de radiactividad artificial en muestras atmosféricas.

El estudio de la evolución temporal de los niveles de concentración de radionúclidos artificiales en la atmósfera ha dado lugar a cálculos de tiempo de residencia de cada uno de ellos. En la discusión de este problema entraremos también a lo largo de esta memoria.

Otro aspecto del problema general, que queremos destacar aquí, es el estudio de las razones de actividad $^{99}\text{Tc}/^{90}\text{Sr}$ y $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$ que aparecen en las muestras atmosféricas y que no se corresponden con las razones teóricas que se espera encontrar a partir de un proceso de fisión.

2.4 El accidente de Chernobyl

El 26 de abril de 1986 se produjo la explosión e incendio de uno de los reactores de la central de Chernobyl (URSS). Este accidente dió lugar a una nube radiactiva que

se elevó entre 1 y 2 km por encima del reactor [USSRSCUAE, 1986], [C. Persson *et al.*, 1987]. La nube se desplazó inicialmente hacia el noroeste de Suecia y Finlandia en donde se elevó, parcialmente, hacia capas más altas de la atmósfera. La nube, dividida en varios segmentos, situados a diferentes alturas, atravesó Escandinavia dividiéndose en varias secciones que siguieron trayectorias diferentes [Persson *et al.*, 1987]. Una parte de la nube, la capa inferior de la nube original, se desplazaría hacia el norte atravesando el Mar de Noruega. Davidson *et al.* [Davidson *et al.*, 1987] indicaron que una parte situada a baja altitud cruzó Groenlandia procedente del este y se dirigió hacia el sur y el oeste, alcanzando Canadá y eventualmente el noreste de los Estados Unidos el 9 de mayo.

La reciente aportación de radionúclidos artificiales a la atmósfera, producida por el accidente de Chernobyl, ha dado lugar a la publicación de diferentes estudios dedicados a evaluar su impacto medioambiental y sobre el hombre. Algunos de estos trabajos ha estado dedicado preferentemente al análisis de radionúclidos artificiales en muestras atmosféricas.

Larsen *et al.* [Larsen *et al.*, 1989], han encontrado concentraciones elevadas de radiactividad, procedentes del accidente de Chernobyl, a lo largo de la costa este y en el noroeste de los Estados Unidos el 9 y 10 de mayo de 1986. La llegada casi simultánea de los residuos radiactivos en lugares tan alejados se explica por las diversas trayectorias que siguió la nube radiactiva en los diferentes momentos del desarrollo del accidente. Así, las cenizas expulsadas durante la explosión del reactor de Chernobyl viajaron a través del Artico, por las capas medias de la troposfera, hasta caer en la costa este de los Estados Unidos. Mientras tanto, otra parte de los residuos, con una composición química bien diferente, expedidos por el reactor dañado durante las semanas siguientes a la explosión inicial atravesaron zonas de Asia y del Pacífico Norte, por las capas atmosféricas más próximas a la superficie, y se depositaron en el noroeste de los Estados Unidos.

Durante el accidente de Chernobyl, las primeras emisiones contenían en su mayor parte radionúclidos volátiles (^{131}I , ^{137}Cs , ...) pero conforme la temperatura del reactor aumentaba se incrementó la presencia, en los escapes radiactivos, de radionúclidos más refractarios (^{95}Zr , ^{140}Ba , ...). Las medidas secuenciales que se hicieron han mostrado que la razón entre los radionúclidos más refractarios, ^{103}Ru , respecto de los más volátiles, ^{137}Cs , aumentó durante el desarrollo del accidente desde un valor inicial de $\simeq 0.3$ hasta un valor final de $\simeq 3$.

Holm [Holm, 1988] ha recopilado datos sobre los niveles de ^{99}Tc y ^{137}Cs en muestras ambientales entre los que se encuentran los niveles correspondientes al impacto de Chernobyl en Mónaco.

Un estudio más general, que tiene en cuenta los radionúclidos de vida corta, ha sido publicado en 1988 por Whitehead *et al.*, 1988, en el cual se presentan datos acerca de radionúclidos artificiales que son raramente detectados en medidas rutinarias de muestras ambientales atmosféricas.

Whitehead *et al.* [Whitehead *et al.*, 1988] midieron concentraciones de radionúclidos en filtros de aire tomados en Mónaco durante las semanas siguientes al accidente de Chernobyl. Se han encontrado cantidades no usuales de radionúclidos tales como ^{105}Ru , ^{111}Ag , ^{125}Sn y ^{126}Sb . Los radionúclidos de los elementos más volátiles fueron los primeros en llegar (6-24 horas), mientras que los elementos más refractarios presentaron una distribución bien diferente. El segundo pico de actividad (4-5 de mayo) procedente del reactor de Chernobyl, caracterizado por un alto contenido en elementos refractarios, también se ha observado en Mónaco.

Finalmente, Mishra [Mishra, 1990] nos aporta un interesante estudio comparativo acerca del impacto ocasionado en la India por el accidente de Chernobyl respecto a las pruebas nucleares atmosféricas realizadas por China entre 1967 y 1978 y que afectaron también a esa región. Afortunadamente, tanto aquí como en los países europeos, las conclusiones de todos los trabajos publicados han dado dosis producidas por Chernobyl muy pequeñas comparadas con la exposición recibida por radiación natural.

Capítulo 3

RADIONUCLIDOS ARTIFICIALES EN EL MEDIO MARINO

3.1 Radionúclidos en sistemas acuáticos

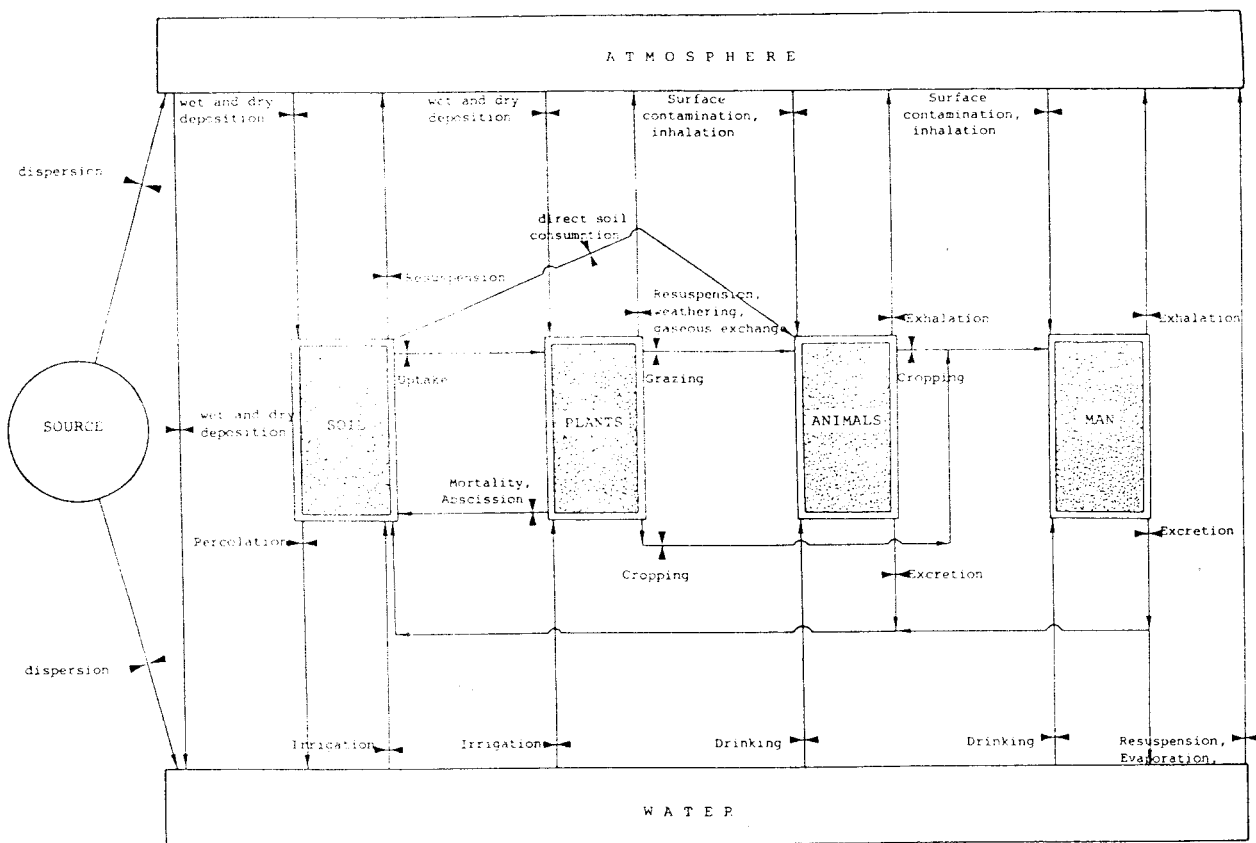
Existe un intercambio constante de nutrientes y energía entre los sistemas biológicos y sus alrededores que dan lugar a estados de equilibrio estable. La forma en que este intercambio tiene lugar, la concentración y transferencia de elementos y sus isótopos entre los diversos elementos de la biosfera, ha sido un importante objeto de investigación y de consideraciones teóricas.

La aparición y el grado de concentración de radionúclidos en la biosfera tras una fuga accidental, o a partir de los vertidos periódicos controlados, depende, en gran medida, de las características de la fuente. Las fuentes emisoras de radionúclidos las podemos clasificar en dos grandes clases:

- aquellas que liberan a la atmósfera partículas o gases contaminados con radionúclidos, y
- aquellas que descargan a la hidrosfera fluidos acuosos contaminados (tanto con radionúclidos asociados a partículas en suspensión como en disolución).

Los radionúclidos presentes en los vertidos se ven sometidos a continuación a fenómenos de dispersión, tanto por la atmósfera como por los sistemas acuáticos, que los distribuyen por los diferentes ecosistemas (Figura 3.1).

CAPÍTULO 3. RADIONUCLIDOS ARTIFICIALES EN EL MEDIO MARINO 14



Note: ➤ represents processes affecting transfers between components.

Figura 3.1. Fuentes y vías de dispersión de radionúclidos artificiales en el medio ambiente.

CAPÍTULO 3. RADIONUCLIDOS ARTIFICIALES EN EL MEDIO MARINO 15

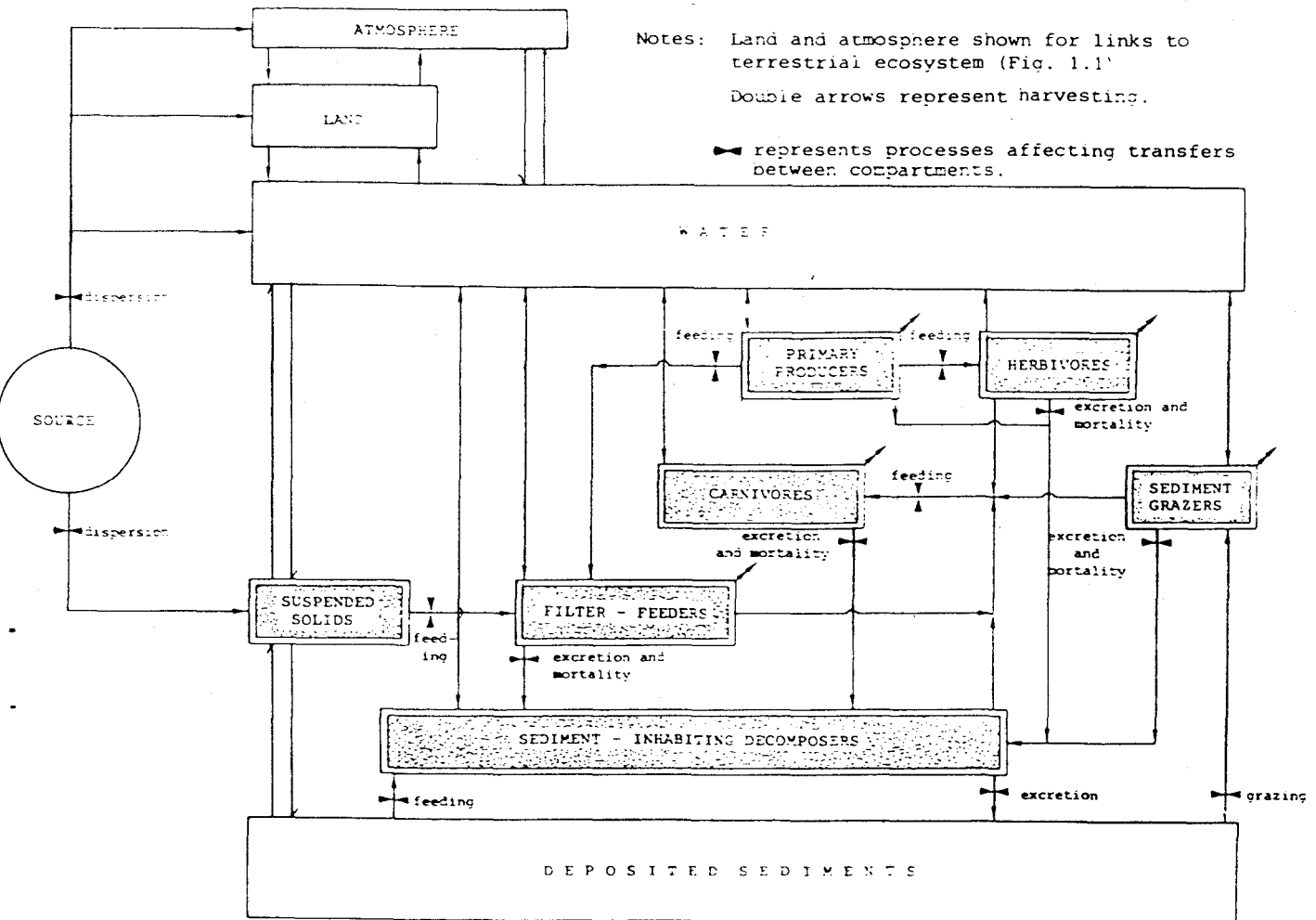


Figura 3.2. Fuentes y vías de dispersión de radionúclidos artificiales que tienen lugar en un medio ambiente acuático típico.

El comportamiento físico y químico de los radionúclidos en los sistemas acuáticos, así como su dispersión a través de ellos, es muy complejo. En la Figura 3.2 presentamos las vías de dispersión y transferencia de radionúclidos que tienen lugar en un medio ambiente acuático típico. La dispersión de los elementos traza, como metales pesados o radionúclidos, puede realizarse en disolución o a través de partículas en suspensión, alcanzando finalmente a los principales componentes biológicos.

En la Tabla 3.1 [Mitchell *et al.*, 1988a] resumimos las propiedades más importantes de los isótopos de tecnecio, cesio, plutonio y americio que se pueden encontrar en el medio marino.

En el modelo que hemos presentado (ver Figura 3.2) hemos considerado que los principales componentes biológicos (productores primarios, herbívoros, carnívoros, organismos que viven en los sedimentos y se alimentan de la descomposición de la materia orgánica, organismos que actúan como filtradores de agua y organismos que toman los alimentos directamente de los sedimentos) intercambian material con el agua que los rodea y con su materia en suspensión. Además, por excreción o muerte, transfieren material al sedimento en donde sufre diversas alteraciones por la presencia de organismos dedicados a la descomposición de la materia orgánica.

Como vemos en la Figura 3.2, los diferentes componentes biológicos tienen muy diferentes dietas alimenticias. Así, los consumidores de sedimentos (lapas) se alimentan de los nutrientes presentes en los sedimentos depositados; los filtradores de agua (mejillones) se nutren de sólidos en suspensión y plancton; mientras que los carnívoros se alimentan de todos los demás sistemas biológicos, excepto los productores primarios.

Como la transferencia de un radionúclido desde la fuente emisora hasta el hombre, después de su liberación a un medio acuático, puede hacerse por muchos caminos; los factores de concentración animal/agua no son suficientes para prever la concentración del contaminante en sus comestibles. Esto será aún más importante en los casos en que variaciones en el periodo de semidesintegración de los diferentes radionúclidos causen diferencias significativas en su capacidad de desplazarse a través de la cadena alimenticia.

3.1.1 Flora y fauna acuáticas: Modelos de transferencia

Las cadenas alimenticias en los medios acuáticos son considerablemente más complejas que en los medios terrestres. Cuando se hacen estudios de modelización de ecosistemas acuáticos se consideran, a menudo, grandes compartimentos pero éstos, a su

CAPÍTULO 3. RADIONUCLIDOS ARTIFICIALES EN EL MEDIO MARINO 17

Radionúclido	$T_{1/2}$ (a)	Modo de desintegración	Descendiente
^{99m}Tc	6 horas	TI	^{99}Tc
^{99}Tc	2.13×10^5	β^-	^{99}Ru (Estable)
^{134}Cs	2.06	CE, β^-	^{134}Ba (Estable)
^{137}Cs	30.17	β^-	^{137}Ba (Estable)
^{238}Pu	87.74	FE, α	^{234}U ($2.45 \times 10^5 a$)
^{239}Pu	2.41×10^5	α	^{235}U ($7.04 \times 10^8 a$)
^{240}Pu	6.54×10^3	FE, α	^{236}U ($2.34 \times 10^7 a$)
^{241}Pu	14.4	α, β^-	^{241}Am
^{241}Am	432.2	α	^{237}Np ($2.14 \times 10^6 a$)

Radionúclido	Principal radiación	Forma química/ Estado de oxidación ^a	Factor de Concentración ^b
^{99m}Tc	γ (140keV)		
^{99}Tc	β^-	TcO_4^-	8×10^4
^{134}Cs	β^-, γ (605,796 keV)	Cs^+	2×10^2
^{137}Cs	β^-, γ (662 keV)		
^{238}Pu	α (5.46, 5.50 MeV)	$Pu(III) \rightarrow Pu(IV)$	3×10^3
^{239}Pu	α (5.11, 5.14, 5.16 MeV)	Idem	Idem
^{240}Pu	α (5.12, 5.17 MeV)	Idem	Idem
^{241}Pu	β^-	Idem	Idem
^{241}Am	α (5.44, 5.49 MeV) γ (59.5 keV)	$Am(III)$	3×10^3

Tabla 3.1. Propiedades generales de los isótopos más importantes de tecnecio, cesio, plutonio y americio(I). TI= Transición isomérica, CE= Captura de electrones, FE= Fisión espontánea. ^a En agua de mar. ^b Factor de concentración para *Fucus* en agua de mar.

vez, pueden subdividirse en otros (por ejemplo, en el plancton se pueden considerar siete componentes según la complejidad de su interacción con su medio ambiente).

El uso de factores de concentración depende del conocimiento de los factores físicos y químicos que influyen en la toma de nutrientes y otros materiales por parte de organismos acuáticos y del conocimiento de los hechos que dominan en la concentración en agua o sedimentos.

El Factor de Concentración

El *factor de concentración* para un radionúclido se define como la actividad del núclido por unidad de peso del organismo vivo dividido por la actividad del mismo núclido por unidad de volumen de agua. Este factor de concentración se usa para asignar niveles de toma de radionúclidos por parte de organismos acuáticos y su uso, conjuntamente con la actividad encontrada en agua, sirve para calcular la ingestión de actividad por el hombre. El factor de concentración se define para cada tipo general de organismo marino, para cada radionúclido y para cada zona; ignorando posibles distinciones de especies, hábitos y área habitada.

Factores físicos que afectan a la toma de radionúclidos por organismos acuáticos

Las condiciones locales afectan fuertemente a los factores de concentración para cualquier organismo particular. Para un área dada, el factor de concentración se ve afectado por la estación meteorológica, la temperatura del agua y la biomasa total presente.

Hay un conjunto de parámetros que afectan, tanto a la distribución y actividad en los organismos mismos como al transporte de la radiactividad por el agua, algunos de ellos son:

- la viscosidad del agua
- la temperatura (metabolismo, ciclos vitales, estratificación y mezcla de aguas)
- la luz (proceso de fotosíntesis)
- las mezclas periódicas (ciclos vitales)

- gases disueltos (oxígeno y dióxido de carbono)
- condiciones redox y pH (el pH en aguas dulces superficiales puede variar de 2.2 a 10.5)

Probablemente, los procesos más importantes que controlan la tendencia de los radionúclidos hacia los organismos acuáticos es el grado y el coeficiente de sedimentación, que es controlado a su vez por factores físicos y fisiológicos. En el agua de mar los movimientos y mezcla de un radionúclido en el líquido depende de los movimientos horizontales y verticales del agua. Uno de los factores que puede afectar a la toma de radionúclidos por organismos vivos es la composición química del medio y, con frecuencia, el nivel de materia orgánica es el más importante. Tanto la adsorción como la absorción en, y a través de, las superficies son unos mecanismos de transferencia muy importantes. Los radionúclidos pueden encontrarse, así, asociados a sedimentos en suspensión que proporcionan una vía muy significativa de transferencia hacia animales acuáticos que lo utilizan para su alimentación.

Flora acuática

La flora acuática, aunque presenta los principales procesos ecológicos que tienen lugar en el medio ambiente marino, no da lugar a una vía de transferencia directa de radionúclidos hacia el hombre. Sin embargo, los factores de concentración que se derivan de sus datos, por ejemplo el fitoplancton, están relacionados a menudo con otras plantas acuáticas, por ejemplo plantas con raíces. La diversidad de plantas en ecosistemas marinos y de agua dulce es considerable y el estudio de la toma de radionúclidos por plantas acuáticas es esencial para predecir la consecuente acumulación por animales herbívoros en los modelos que tienen en cuenta las cadenas alimenticias de una forma realista. Se pueden hacer estudios de plantas acuáticas relacionándolos con estudios de animales acuáticos. Estos estudios requerirían datos de ingestión frente a adsorción superficial en algas unicelulares y, posteriormente, una diferenciación por acumulación en la flora epifítica (plantas con raíces) y fauna. En algunas circunstancias, las plantas pueden ser consumidas directamente por el hombre y sus productos son usados también como aditivos alimenticios. Hasta el momento, la concentración de un radionúclido en una planta acuática se deriva sobretodo del factor de concentración local y no parece haber ningún intento de construir modelos dinámicos generalizados para esos organismos.

3.1.2 Cesio en ecosistemas acuáticos

El cesio-137 se encuentra en el agua de mar como catión monovalente Cs^+ . Al ser muy soluble y no mostrar una gran tendencia a caer a los sedimentos marinos se utiliza para trazar los movimientos de las corrientes de agua de mar. La mayor parte del cesio radiactivo presente en el medio marino proviene de los ensayos de armas nucleares que tuvieron lugar en las décadas de los cincuenta y sesenta y de las centrales de energía basadas en el ciclo del combustible nuclear.

El estudio sobre la presencia de estos radionúclidos en agua y sedimentos está muy extendido por todo el mundo (Cap de la Hague [Guegueniat, 1977], Los Grandes Lagos [Lerman y Taniguchi, 1971], el río Hudson [Mc Donald *et al.*, 1971], el río Po [Smedile y Queirazza, 1975], ...). También existen diversos estudios biológicos.

El cesio se encuentra presente en el agua de mar en forma de Cs^+ . Algunos estudios [Hetherington y Harvey, 1978] han demostrado que el ^{137}Cs es uno de los isótopos más conservativos en agua de mar.

Plantas

Los datos sobre razones de concentración registrados para radioisótopos de cesio en plantas marinas, y de agua dulce, en condiciones experimentales muestran rangos de 1 a 2.4×10^2 y de 5×10^1 a 2.5×10^4 respectivamente. Las razones, considerando peso seco, son de alrededor de 1.3×10^2 a 8×10^3 . En comparación, también para plantas marinas (de agua dulce), en los estudios *in situ* se encuentran rangos y valores representativos de 7.2×10^2 (≈ 1 a 2.7×10^3) y 8×10^3 (4.4 a 1.2×10^4) respectivamente.

Los estudios realizados por Nakamura y Nakahara [Nakamura y Nakahara, 1979] sobre la distribución de ^{137}Cs absorbido por algas pardas y verdes mostraron que dicho radionúclido fue absorbido y no adsorbido. En otros estudios, [Nakamura *et al.*, 1976] registraron un periodo biológico de semidesaparición de 7 días.

La retención de cesio difiere considerablemente entre los diferentes tipos de plantas y los medio ambientes.

3.1.3 Tecnecio en ecosistemas acuáticos

El tecnecio-99 es el isótopo de tecnecio más importante de los vertidos al medio ambiente debido a su muy alto periodo de semidesintegración ($T_{1/2} = 2.1 \times 10^5 a$) y

CAPÍTULO 3. RADIONUCLIDOS ARTIFICIALES EN EL MEDIO MARINO 21

su relativamente alto rendimiento por fisión ($\approx 6\%$) a partir del ^{235}U . Aunque se puede encontrar en la Naturaleza por fisión espontánea del ^{238}U , su origen principal se encuentra en los procesos de fisión que tienen lugar en las armas nucleares y en los reactores nucleares. El empleo en medicina de ^{99m}Tc , originado por activación neutrónica del ^{98}Mo , es otra causa de la presencia en el medio ambiente del ^{99}Tc .

A pesar de todo lo anterior, el largo periodo de semidesintegración del ^{99}Tc hace que sus niveles de actividad en el medio ambiente sean casi despreciables. Por ello los datos de la presencia de ^{99}Tc en el medio ambiente son todavía escasos.

Comparando dos tipos de fuentes bien diferentes, digamos que se ha estimado la actividad global de ^{99}Tc en la atmósfera procedente de pruebas de armas nucleares en 140 TBq [UNSCEAR, 1982], mientras que los vertidos totales procedentes de las operaciones que constituyen el ciclo del combustible nuclear es del orden de 1000 TBq [Luykx, 1986].

Componentes físicos

Los datos sobre la distribución y dinámica del tecnecio en ecosistemas acuáticos son muy limitados. El ^{99}Tc es uno de los radionúclidos artificiales que se puede detectar en el medio marino.

Se considera habitualmente que la forma más estable en que se presenta el tecnecio en agua es de ion pertecnetato TcO_4^- . De la misma manera se presenta en los vertidos líquidos de las centrales de reprocesamiento [Till y Dunning, 1979]. Existen evidencias de que el enlace de pertecnetato con la materia inorgánica en agua de mar es pequeño. Por ello se conserva en la columna de agua con mucha más facilidad que otros elementos, como el cesio. El ion pertecnetato resulta ser muy soluble en los sistemas acuosos por lo que el tecnecio puede ser transportado fácilmente por aguas en movimiento (aguas subterráneas). El ^{99}Tc , como pertecnetato, podría ser asimilado fácilmente por sedimentos, aunque también podría ser retirado de ellos por lavados de agua.

Podemos decir que el tecnecio entra en el agua como ion pertecnetato y permanece sobretodo en forma soluble. También se puede asumir que el tecnecio en agua no se adhiere fácilmente a partículas inorgánicas en suspensión, pero sí es atrapado fácilmente por componentes orgánicos de partículas. No existen datos sobre factores de concentración sedimento/agua para el tecnecio, pero estos factores pueden ser muy bajos, probablemente del orden de 10.

Componentes biológicos

CAPÍTULO 3. RADIONUCLIDOS ARTIFICIALES EN EL MEDIO MARINO 22

Los factores de concentración para el tecnecio registrados en organismos acuáticos aparecen en la Tabla 3.1.

Sólamente hay unos cuantos estudios publicados sobre la toma y acumulación de tecnecio por parte de organismos acuáticos y cualquier factor de concentración ha de considerarse todavía muy provisional.

Se han hecho estudios experimentales para observar el comportamineto del tecnecio en organismos acuáticos [Masson *et al.*, 1980]. Para *Fucus serratus*, se obtuvieron factores de concentración del orden de 1500 tras 8 días de exposición al ^{99m}Tc .

Basándonos en los datos de la Tabla 3.1, se puede deducir que, normalizando respecto de la actividad encontrada en muestras de peces, las actividades de tecnecio varían según la razón: $10^2:10:5:1$ para algas : crustáceos+moluscos : otros invertebrados : peces.

3.1.4 Elementos transuránidos en el medio marino

Los elementos transuránidos que se encuentran en el medio ambiente proceden, en gran parte, de la dispersión por la atmósfera de los radionúclidos que se forman en la explosión de un arma nuclear durante los ensayos que se realizaron hasta 1963.

Los elementos transuránidos se producen en grandes cantidades en los reactores nucleares que trabajan con neutrones térmicos. En estos casos la captura de neutrones da lugar a elementos que pueden desintegrarse por radiación β , antes de otra captura neutrónica, dando lugar a elementos de un más alto número atómico. En el caso de las explosiones de armas nucleares son mucho más frecuentes las capturas neutrónicas y se obtienen isótopos de uranio y plutonio de grandes masas.

Los principales radionúclidos transuránidos que se distribuyeron por el medio ambiente fueron *plutonio-239*, *plutonio-240* y *americio-241*. Además varios accidentes de aparatos, con armas o reactores nucleares, han contribuido a hacer posible la presencia de *plutonio-238* en algunas zonas del planeta. Los vertidos de las plantas de reprocesamiento de combustible nuclear contienen también una apreciable cantidad de estos radionúclidos.

El plutonio es el elemento más intensamente estudiado, en experimentos de laboratorio, desde su aparición por primera vez en el verano de 1942. Desde entonces,

Especie	Factor de concentración	Referencia
Alga, general	10^3	(1), (2)
Alga, general	4×10^3	(1)
Plantas marinas	4×10^3	(4)
Plantas agua dulce	4×10^1	(4)
Crustáceos	10^2	(1), (2)
Moluscos	10^2	(1), (2)
Moluscos	$1.4 \times 10^2 - 2.1 \times 10^2$	(3)
Invertebrados:		
general	5×10^1	(1)
marinos	5×10^1	(4)
de agua dulce	5	(4)
Peces:		
general	10^1	(1), (2)
marinos	10^1	(4)
de agua dulce	1.5×10^1	(4)

Tabla 3.1: Factores de concentración especie/agua de mar para ^{99}Tc en diversos organismos acuáticos que se pueden encontrar en la literatura. Referencias: (1) [Ancellin et al., 1979], (2) [Freke, 1967], (3) [Spies, 1975] y (4) [Thompson et al., 1972].

CAPÍTULO 3. RADIONUCLIDOS ARTIFICIALES EN EL MEDIO MARINO 24

se han publicado muchos artículos que tratan acerca de sus propiedades físicas y químicas. También han sido muchos los artículos que explicaban el metabolismo y la toxicidad del plutonio en animales. Sin embargo, la presencia del plutonio en organismos acuáticos ha recibido una atención mucho menor. Esta tendencia se ha roto en los últimos diez años, cuando ha aparecido una abundante cantidad de publicaciones sobre la presencia y comportamiento de los elementos transuránicos en los ecosistemas acuáticos.

Tanto el plutonio como el americio son adsorbidos por las partículas del agua que se encuentran en suspensión. El plutonio puede encontrarse en el agua de mar en cuatro estados diferentes de oxidación. Dependiendo del grado de oxidación va a existir una tendencia mayor o menor a la adsorción por la materia en suspensión, disminuyendo esta tendencia conforme el estado de oxidación aumenta.

En condiciones normales, los grupos reducidos más probables en agua de mar son PuO_2 y $\text{Pu}(\text{OH})_4$, aunque la presencia de agentes que faciliten la formación de complejos puede favorecer la presencia de $\text{Pu}(\text{III})$. Entre los grupos oxidados, el $\text{Pu}(\text{V})$ es el dominante en el medio ambiente marino [Sánchez Cabeza, 1989].

Los estudios que se han realizado en el Mar de Irlanda han mostrado que el plutonio adsorbido por la materia en suspensión es, principalmente, $\text{Pu}(\text{III}, \text{IV})$ y que la fracción restante que queda en solución es, básicamente, $\text{Pu}(\text{V}, \text{VI})$ con algo (5-10 %) de $\text{Pu}(\text{III}, \text{IV})$.

El plutonio que forma parte de los vertidos de Sellafield se encuentra en estado reducido y asociado en un 99% a partículas en suspensión, quedando el resto en forma oxidada [Pentreath *et al.*, 1986]. Después de la descarga se produce la mezcla de los vertidos con el agua del mar lo que provoca cambios en las formas físico-químicas de las especies de plutonio. Estudios realizados [Nelson y Lovett, 1978] han mostrado que el 75% del plutonio en disolución y menos del 10% del plutonio asociado a materia en suspensión estaban oxidados.

Por ello la mayor parte del plutonio se queda en la zona costera próxima a los desagües y sólo una pequeña parte, 3-17%, será dispersada, adsorbida a pequeñas partículas, por el Mar de Irlanda.

Así, el plutonio es considerado como el mayor contribuyente a la dosis que producen los residuos de Sellafield a las aguas del Mar de Irlanda [BNFL, 1983].

El americio, cuyo estado de valencia con que se presenta en agua de mar es

Americio(III), tiene una afinidad mucho mayor que el plutonio para ser adsorbido por la materia en suspensión.

3.2 Revisión de estudios radioecológicos

Los estudios que se realizan sobre la presencia de radionúclidos artificiales en el medio marino van encaminados principalmente a evaluar el impacto radioecológico que puedan ocasionar en el hombre, por una parte, y a conocer, mediante su uso como trazadores, los procesos naturales que en dicho medio ambiente puedan tener lugar, por otra.

El conocimiento de la contaminación sufrida por los diferentes medios naturales que sirven de vía de transferencia de radionúclidos hacia el hombre tiene actualmente una gran importancia, especialmente tras el accidente de la central de Chernobyl [Desmet y Myttenaere, 1988].

La existencia de plantas nucleares que realizan vertidos radiactivos al mar, han convertido las aguas del Océano Atlántico que rodean el norte de Europa, desde Galicia a los países nórdicos, en un medio ambiente especialmente estudiado hasta nuestros días [BNFL, 1986].

Además del control radiológico que suponen estos estudios, los datos recogidos sobre niveles de radionúclidos artificiales han dado lugar a la realización de diferentes modelos de transporte de radionúclidos por el medio marino. En este último campo podemos encontrar varios ejemplos que han sido realizados en nuestro Departamento [García Montaña, 1987], [Abril, 1991].

Los bajos niveles de actividad de los radionúclidos artificiales que aparecen en las muestras de agua de mar y las grandes dificultades de su tratamiento ha conducido al estudio de la presencia de estos radionúclidos en otros tipos de muestras en los que se espera que su concentración sea mayor.

Aarkrog [Aarkrog, 1985] presentó, por ejemplo, factores de concentración entre 230 y 290 para ^{137}Cs en *Fucus* recogido en aguas que rodean los países nórdicos. Para el caso del ^{99}Tc tenemos factores de concentración alga seca/agua de mar de 100000 [Holm, 1988].

Por ello, las algas marinas han venido siendo utilizadas como bioindicadores marinos, no sólo para el caso de radionúclidos artificiales de vida larga, como el caso del ^{137}Cs , ^{99}Tc , ^{90}Sr , y transuránidos, sino incluso en el caso de aquellos que tienen un bajo periodo de semidesintegración, como ^{131}I y ^{103}Ru [Barci *et al.*, 1988].

CAPÍTULO 3. RADIONUCLIDOS ARTIFICIALES EN EL MEDIO MARINO 26

El estudio de los bioindicadores más adecuados para diferentes radionúclidos artificiales ha dado lugar al diseño de diferentes experimentos de laboratorio en acuario. Estos estudios tienen como finalidad el conocimiento de los factores de concentración de las diferentes especies biológicas, animales o vegetales, así como los ritmos de ingestión y excreción de estos radionúclidos.

Bonotto *et al.* (1986) [Bonotto *et al.*, 1986] han estudiado la absorción de tecnecio, usando ^{95m}Tc como trazador y técnicas cromatográficas de análisis, por diferentes especies de algas marinas, diferenciando los distintos tipos de células en las que se absorbe el tecnecio. Como éste, muchos otros ejemplos se pueden encontrar en la literatura.

Aunque estos experimentos de laboratorio dan claros resultados en lo que se refiere al diferente comportamiento de las distintas especies contaminadas con altas actividades de radionúclidos artificiales, la difícil reproducibilidad de las condiciones ambientales naturales hacen aconsejable la realización de estudios de campo que confirmen los resultados anteriores [Beasley y Lorz, 1986].

Para conocer fácilmente el papel que juegan los radionúclidos artificiales en los sistemas biológicos naturales, se requiere estudiarlos en aquellos ecosistemas especialmente afectados por vertidos radiactivos que den lugar a niveles apreciablemente elevados de contaminación.

Entre los paisajes europeos que se encuentran con estas características se encuentra el Mar de Irlanda. Esta zona ha sido especialmente sometida a vigilancia radiológica permanente al estar afectada por los vertidos radiactivos de industrias nucleares [Aarkrog *et al.*, 1984]. Sin embargo, los resultados que se obtuvieron de ese área no fueron concluyentes hasta que se compararon con los que se obtuvieron en la costa de Galicia [Mitchell *et al.*, 1988]. Casos como éste dan cuenta de la necesidad de estudiar no sólo aquellos lugares gravemente afectados por la presencia de altos niveles de radionúclidos artificiales, sino también otras áreas que se pueden considerar únicamente afectadas por efectos precipitacionales.

El Mar Mediterráneo también ha sido objeto de diferentes estudios [Holm *et al.*, 1980], fundamentalmente, para conocer el impacto ambiental que tiene lugar en la desembocadura del Ródano, río que transporta los posibles vertidos que realizan las centrales nucleares francesas hasta el mar.

Tras el accidente ocurrido en la central nuclear de Chernobyl, en abril de 1986, una gran cantidad de resultados sobre el impacto ambiental que ha tenido se han publicado hasta nuestros días. Algunos de estos trabajos se han referido también al área del Mediterráneo [Holm *et al.*, 1988].

CAPÍTULO 3. RADIONUCLIDOS ARTIFICIALES EN EL MEDIO MARINO 27

Aunque el Mar Mediterráneo puede considerarse como un mar limpio, respecto a contaminación por radionúclidos, el hecho de ser un mar cerrado y el incremento, en sus costas, de la actividad industrial en los últimos años le hacen especialmente vulnerable ante posibles vertidos contaminantes. Por ello, los estudios radioecológicos que se hacen en él actualmente tienen especial importancia.

A continuación vamos a repasar algunos de estos estudios radioecológicos que se han desarrollado en el medio marino. Haremos una especial referencia a aquellos trabajos cuyo objeto de estudio son mares cercanos a nuestras costas, como la zona mediterránea y algunos mares del Atlántico, aunque también repasaremos datos de zonas más alejadas, como los mares polares, que dan cuenta de las variaciones del peso radiactivo en función de la latitud terrestre.

3.2.1 Costa de Galicia

Mitchell et al. [*Mitchell et al.*, 1988] han publicado algunos resultados acerca de los niveles de actividad de algunos emisores γ en muestras recogidas en la costa de Galicia durante Abril de 1984. Aunque en este trabajo se estudiaron diferentes tipos de muestras (aguas superficiales, algas, sedimentos y peces) destacaremos en esta revisión los niveles que se encontraron en las muestras de algas (*Fucus vesiculosus* y *Fucus spiralis*), ya que estas muestras también han sido objeto de nuestro estudio.

Estas algas se recogieron entre Cabo Prior (NE) y la Ría de Arosa (SO) (Ver mapa de la Figura 3.3). Con objeto de medir con facilidad la actividad de ^{137}Cs las muestras se recogieron en grandes cantidades (7 kg) y fueron tratadas para su análisis por el procedimiento habitual.

Como se esperaba, el ^{40}K es el radionúclido más abundante con una concentración entre 700 y 4050 (*L. flexibilis*) mBq/g (peso seco). También se detectó ^{137}Cs , aunque con niveles muy inferiores, entre 0.4 y 1.8 mBq/g (peso seco). La concentración de ^{137}Cs en valor medio en *Fucus* fue de 0.84 mBq/g (peso seco). También se encontraron los factores de concentración para *Fucus* en Galicia entre 23 y 89.

3.2.2 Costa de Cataluña

También existen datos, obtenidos en la planta marina *Posidonia oceanica*, sobre los niveles de actividad de emisores γ en la costa de Cataluña [*Vidal-Quadras et al.*, 1988].

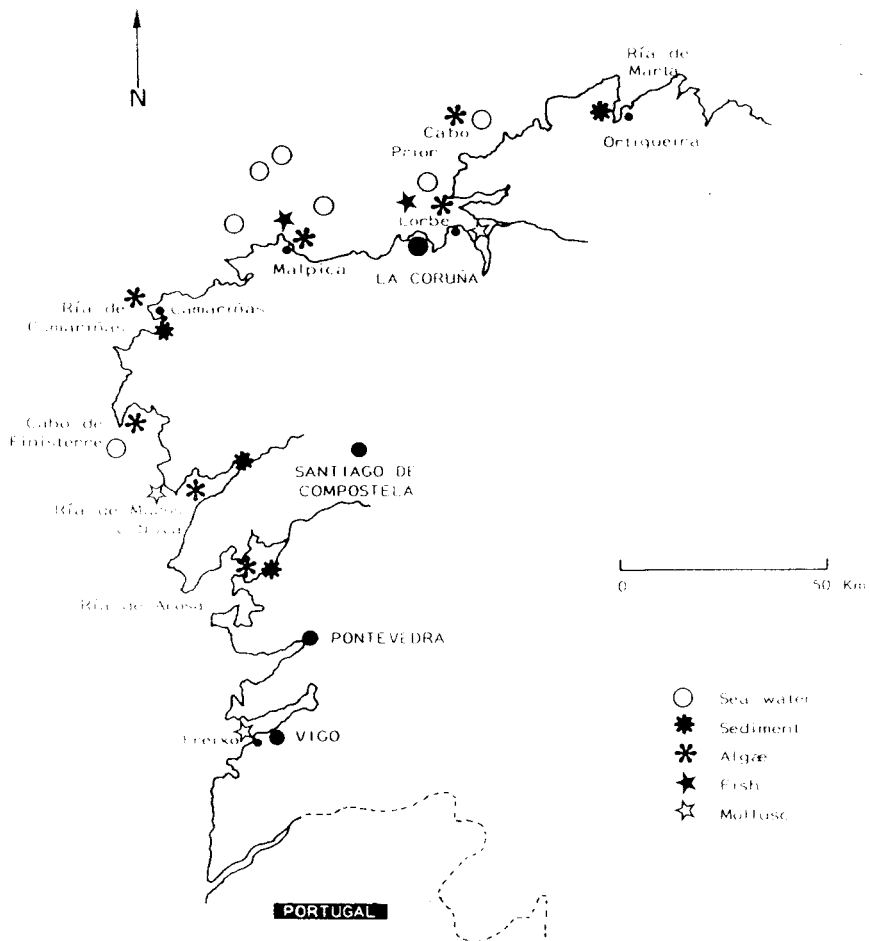


Figura 3.3. Mapa de la costa de Galicia en el que se muestran los puntos de recogida de muestras en la expedición desarrollada en abril de 1984 por Mitchell et al., 1988

CAPÍTULO 3. RADIONUCLIDOS ARTIFICIALES EN EL MEDIO MARINO 29

Existen cuatro instalaciones nucleares localizadas en el noroeste de España, en la provincia de Tarragona: dos de ellas en la misma costa (Vandellós I y II), y otras dos en las orillas del río Ebro (Ascó I y II). El funcionamiento de estas centrales convierten al medio ambiente de la costa noreste de la península ibérica en un ecosistema muy interesante desde el punto de vista radiológico.

En el trabajo referido anteriormente se presenta la concentración de diversos radionúclidos emisores γ (^{40}K , ^{60}Co , ^{106}Ru , $^{110\text{m}}\text{Ag}$, ^{134}Cs , ^{137}Cs y ^{144}Ce) junto con otros sobre ^{238}Pu y $^{239+240}\text{Pu}$ en muestras de *Posidonia oceanica* recogidas en las proximidades de Vandellós y la costa de Galicia durante 1987 y 1988. También se dan algunos valores de factores de concentración, para cesio y plutonio, para dicha especie.

La especie *Posidonia oceanica* se puede considerar [Calmet *et al.*, 1991] como un valioso bioindicador de radionúclidos, metales pesados y compuestos órganocloratados que contaminan el mar Mediterráneo. Puesto que esta hierba perenne está extensamente repartida por todo el mar Mediterráneo. *Posidonia oceanica* podría incluirse en los estudios que los diferentes países de las costas mediterráneas están realizando.

Las zonas pobladas por la planta *Posidonia oceanica* facilitan la supervivencia de muchas especies que viven en ellas que, además de acumular radionúclidos del agua del mar, pueden recibir radionúclidos de los mismos tejidos de dicha planta. De este modo, la *Posidonia oceanica* puede contribuir al ciclo de los radionúclidos en la cadena alimenticia y, por ello, está relacionada con la dieta humana. Si embargo, la interrelación entre las concentraciones de radionúclidos presentes en la *Posidonia oceanica* y la concentración que se obtiene en los organismos vivos que habitan los lechos de hierba aún es poco conocida.

En este trabajo se obtuvieron valores de actividad de emisores γ (^{40}K , ^{60}Co , ^{106}Ru , $^{110\text{m}}\text{Ag}$, ^{134}Cs , ^{137}Cs y ^{144}Ce) en muestras de *Posidonia oceanica* recogida en la costa de Cataluña. Los lugares donde se recogieron muestras se encuentran localizados en el mapa de la Figura 3.4. Los productos de fisión ^{134}Cs y ^{144}Ce , aunque no se encuentren en el poso radiactivo originado por la explosión de armas nucleares, se detectaron muy claramente, eso sí en muy bajas concentraciones, en muestras procedentes de las cercanías de Vandellós. Da la impresión también de que la planta de energía actúa como foco emisor para ^{60}Co y ^{137}Cs . En el caso de los radionúclidos ^{106}Ru y $^{110\text{m}}\text{Ag}$ no se encontró ninguna variación geográfica en su distribución. En general ambos radioisótopos son acumulados por las plantas marinas en concentraciones más altas que para el cesio [Coughtrey y Thorne, 1983]. No se detectaron diferencias significativas en las concentraciones de ^{40}K que no

CAPÍTULO 3. RADIONUCLIDOS ARTIFICIALES EN EL MEDIO MARINO 30

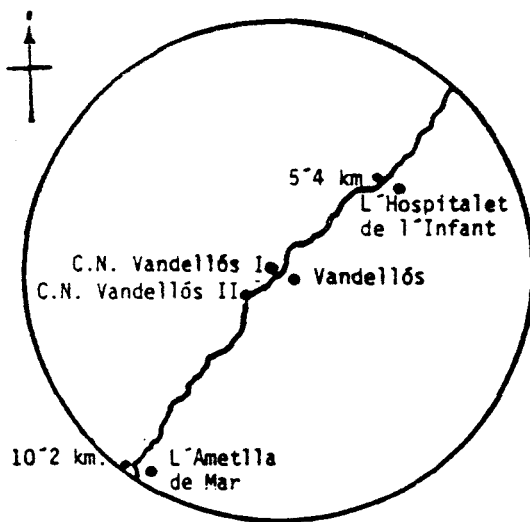
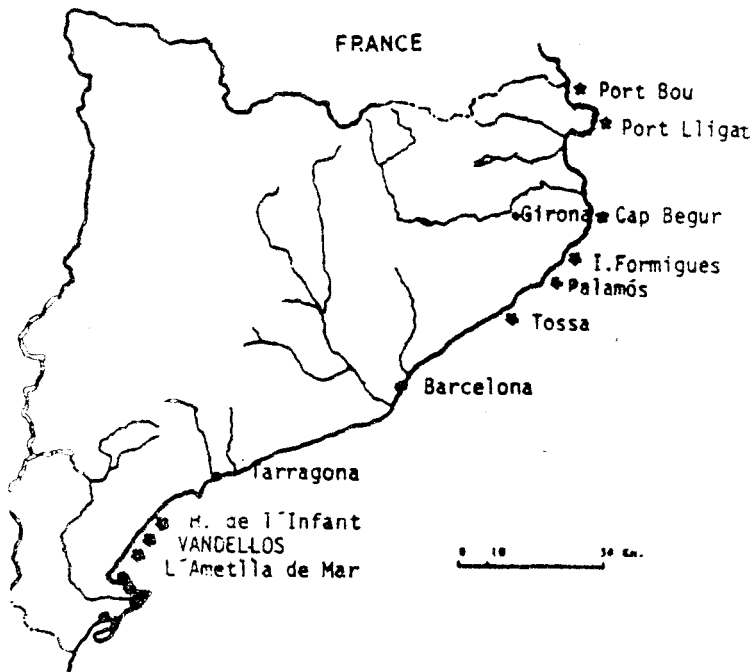


Figura 3.4. Mapa de la costa de Cataluña en donde se indican los puntos de recogida de muestras de *Posidonia oceanica* correspondientes al estudio realizado por Vidal-Quadras et al. en 1987-88.

CAPÍTULO 3. RADIONUCLIDOS ARTIFICIALES EN EL MEDIO MARINO 31

podieran ser atribuidas a diferencias en la edad, el momento de la recogida o la variabilidad puramente biológica.

Tomando la concentración obtenida en *Posidonia oceanica* y en agua de mar se obtuvo un factor de concentración de 95 ± 4 para ^{137}Cs .

3.2.3 La costa mediterránea francesa

Se pueden encontrar algunos trabajos que recogen una amplia información acerca de radionúclidos artificiales en el medio marino de la costa mediterránea. De esos resultados nos fijaremos específicamente en los que se refieren a los estudios realizados sobre algas y otras plantas marinas.

En la costa mediterránea francesa se encuentra la desembocadura del Ródano. Este río tiene la particularidad de que a lo largo de su cuenca se realizan todo tipo de actividades relacionadas con la industria nuclear: centros de investigación, fabricación de combustible, fábricas de separación isotópica de uranio, tratamiento de combustibles irradiados, reactores nucleares, etc. [Ballestra, 1980]. El río Ródano, con un caudal medio anual de aproximadamente 55 km^3 , arrastra una cantidad de materia sólida de alrededor de $2-4 \times 10^6$ Toneladas/año. La mayor parte de los radionúclidos (^{137}Cs , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$ y ^{241}Am) se encuentran ligados a la materia en suspensión.

Se pueden encontrar una gran cantidad de resultados acerca de la presencia de radionúclidos en los diferentes compartimentos marinos (agua, sedimentos, flora, fauna) de esta zona costera, en los informes que prepara la estación de vigilancia de Toulon [Tine *et al.*, 1982].

La radiactividad de los vegetales marinos resulta ser debida fundamentalmente al ^{40}K y, en ocasiones, al ^7Be . Las actividades de uranio y torio son muy inferiores.

Los niveles de radiactividad debidos a radionúclidos artificiales son muy bajos en el medio ambiente de Toulon comparados con los de otras regiones.

Los radionúclidos artificiales presentes en los vegetales marinos son esencialmente ^{144}Ce - ^{144}Pr , ^{137}Cs , ^{106}Ru + ^{106}Rh , ^{95}Zr + ^{95}Nb . Los radionúclidos ^{103}Ru , ^{125}Sb y ^{54}Mn sólo se detectan ocasionalmente. Los niveles de actividad son muy variables de un lugar a otro, de una especie a otra o, para la misma especie, incluso de un año a otro.

CAPÍTULO 3. RADIONUCLIDOS ARTIFICIALES EN EL MEDIO MARINO 32

La presencia de radionúclidos como el ^{103}Ru y el $^{106}\text{Ru}+^{106}\text{Rh}$ muestran la influencia de las explosiones nucleares que tuvieron lugar fundamentalmente en 1977 y 1981.

Las actividades de cesio-137 son siempre inferiores a 3.7 mBq/g (peso seco), estando la media, para cada punto de muestreo y para cada especie, entre 0.7 y 1.1 mBq/g (peso seco).

Los vegetales recogidos en el área de Toulon (La Ciotat-Cap Benat) tienen una radioactividad comparable a la observada en el litoral al este del Ródano y en Córcega. Los niveles de actividad son quizás algo más elevados al oeste del Ródano (Figura 3.5).

De las especies recogidas, para la vigilancia de los lugares resultan los bioindicadores siguientes:

- *stypocaulon scoparium*
- *ulva rigida*
- *corallina elongata*
- *codium vermilara*
- *padina pavonia*
- *lithophyllum incrustans*
- *cystoseira stricta*
- *cystoseira compressa*
- *asparagopsis armata*
- *rissolea verruculosa*

El fitoplancton constituye otro excelente indicador de contaminación radiactiva, como lo demuestra los diversos resultados obtenidos a lo largo del estudio citado.

Los niveles (mBq/g peso seco) encontrados en algunas de las especies mencionadas anteriormente se muestran en las Tablas 3.2 (para muestras recogidas en 1980 y 1981) y 3.3 (para muestras recogidas en 1978). A partir de estas tablas, y del conjunto de este trabajo, se pueden deducir las siguientes conclusiones:

CAPÍTULO 3. RADIONUCLIDOS ARTIFICIALES EN EL MEDIO MARINO 34

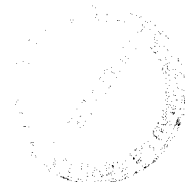
Lugar	Especie	Fecha	¹⁴⁴ Ce+Pr	¹³⁷ Cs	⁹⁵ Zr	⁹⁵ Nb	⁷ Be	⁴⁰ K
La Ciotat	Styp. scopar.	1981	271	-	89	54	1414	492
	Padina pavonia	1980	-	4.8	-	-	-	3176
		1981	313	-	61	23	-	287
	Cystoseira st.	1980	-	2.5	-	-	26	1262
		1981	32	-	51	22	-	994
	Asparagopsis ar.	1980	-	-	-	-	-	397
		1981	3.8	-	-	-	-	553
La Madragne	Cystoseira st.	1980	-	-	-	-	-	730
		1981	48	-	41	20	44	1349
	Asparagopsis ar.	1980	-	1.2	-	-	-	510
	Ulva rigida	1980	-	-	-	-	-	2450
	Padina pavonia	1980	-	-	-	-	-	412
Bandol	Cystoseira st.	1980	-	2.4	-	-	-	2752
		1981	42	0.6	58	39	80	1193
	Padina pavonia	1980	-	1.4	-	-	28	1470
		1981	225	-	27	16	-	803
	Corallina elo.	1981	67	8	6	4	-	73
	Codium verm.	1981	33	-	-	-	-	225

Tabla 3.2: Niveles mBq/g (peso seco) de algunos emisores γ en muestras de algas recogidas en la costa mediterránea francesa en 1980 y 1981. - significa nivel no detectado.

CAPÍTULO 3. RADIONUCLIDOS ARTIFICIALES EN EL MEDIO MARINO 35

Lugar y fecha	Especie	$^{144}\text{Ce}+\text{Pr}$	^{137}Cs	$^{106}\text{Ru}+\text{Rh}$	^7Be	^{40}K
BANUYLS (1978)	Stypocaulon	426	16	172	437	918
	Corallina	86	0.5	34	14	253
	Codium	99	1.7	46	22	291
	Asparagopsis	10	-	6	4	83
	Cystoseira	-	-	-	200	
CAP D'AGDE (1978)	Codium	16	2.1	-	-	333
	Ulva	-	2.2	-	-	1152
	Asparagopsis	-	1.0	-	-	681
SETE (1978)	Codium	21	1.7	-	10.9	357
	Ulva	6	1.1	-	-	1353
PORT CAMARGUE (1978)	Codium	59	2.6	50	-	420
	Ulva	18	4.5	82	-	1392
SAINTES MARIES (1978)	Ulva	-	4.9	130	-	984
THEY DE LA GRACIEUSE (1978)	Cymodocea	112	5.3	82	32	1200
	Ulva	-	2.8			1125
	Zostera	71	-			1302
CAP COURONNE (1978)	Stypocaulon	154	1.0	20	38	250
	Corallina	60	1.3	-	-	280
	Codium	113	2.1	-	15	299
	Ulva	69	4.1	-	30	711
	Asparagopsis	-	1.4	-	32	517
	Cystoseira	-	-	-	-	421
LA REDONNE (1978)	Stypocaulon	333	-	71	930	1347
	Corallina	100	9.4	-	13	207
	Codium	123	2.8	29	123	259
	Ulva	-	-	-	-	1434
	Asparagopsis	-	0.9	-	29	480
CAP CROISETTE (1978)	Corallina	172	3.4	45	101	373
	Asparagopsis	183	4.1	75		644
LA CIOTAT (1978)	Stypocaulon	430	3.1		388	743
	Corallina	101	-			86
	Codium	11	-		11	213

Tabla 3.3: Niveles mBq/g (peso seco) de algunos emisores γ en muestras de algas recogidas en la costa mediterránea francesa en 1978. Nota: - significa nivel no detectado.



CAPÍTULO 3. RADIONUCLIDOS ARTIFICIALES EN EL MEDIO MARINO 36

1.- Los principales radionúclidos que contaminan el medio marino estudiado son productos de fisión que proceden de las explosiones nucleares atmosféricas que han tenido lugar en los ensayos de armas nucleares. Estos radionúclidos pueden proceder tanto de pruebas antiguas (^{137}Cs) como de experimentos más recientes (cesio-144, cerio-144, antimonio-125, rutenio-106, rutenio-103, circonio-95, niobio-95) efectuados por China. El conjunto de estos radionúclidos ha sido detectado en medidas por espectrometría γ (con un detector $\text{Ge}(\text{Li})$) de muestras de sedimentos, agua de mar, fauna y flora.

2.- Sin embargo, la mayor parte de la radioactividad es debida a los radionúclidos naturales, en particular ^{40}K , los descendientes del U y el Th y el ^7Be .

3.- Ciertas especies vegetales o animales se han revelado, por otra parte, como muy buenos indicadores biológicos.

4.- En algunas zonas concretas (Cap Sicié) se ha logrado detectar niveles de contaminación radiactiva procedente de otras instalaciones nucleares, con una notable presencia de ^{134}Cs . Este contaminante procede de los residuos efectuados al Ródano, río que desemboca en el mar a 80 km al este de Toulon.

3.2.4 Otros lugares

No queremos dejar de citar en esta memoria los trabajos publicados recientemente por Holm [Holm, 1991] que tratan de los niveles de radionúclidos artificiales que se han obtenido en macroalgas recogidas en las regiones polares.

Estas regiones han tenido siempre un gran atractivo, desde el punto de vista de la investigación científica, por el papel que juegan en el control de los cambios climáticos y en el transporte a largas distancias de sustancias producidas por el hombre.

Durante los últimos diez años han tenido lugar diversas expediciones tanto al Artico como al Antártico. Estas expediciones, de carácter multidisciplinario, han servido para conocer los niveles en que se presentan los radionúclidos artificiales en esas regiones, sus orígenes, distribución y transporte.

El Artico

Cesio

Muestra	Lugar de recogida	^{137}Cs (mBq/g)	$^{239+240}\text{Pu}$ (mBq/kg)
Fucus(1)	Svalbard	1.8 ± 0.6	130 ± 25
Laminaria	Svalbard	1.1 ± 0.5	70 ± 30
Hojas(3)			
Laminaria	Svalbard	1.7 ± 0.6	100 ± 40
Tallos(3)			

Tabla 3.4: Concentración de actividades de cesio y plutonio (peso seco) en muestras biológicas recogidas durante 1980 en Groenlandia y el Mar de Barents.

Podemos diferenciar dos fuentes de radionúclidos que contribuyen a la presencia de cesio radiactivo en esta zona septentrional. Primero, el cesio radiactivo que aparece como consecuencia de las pruebas nucleares atmosféricas se presenta de acuerdo con la distribución general con dos máximos a 45° latitud N y S y tres mínimos en los polos y el ecuador. Segundo, los vertidos de las industrias nucleares radicadas en las costas atlánticas europeas. Se ha evaluado en 47 PBq la cantidad de ^{137}Cs liberada al medio ambiente, de esta cantidad unos 7PBq tienen su origen en las pruebas nucleares atmosféricas. La central de Sellafield ha liberado desde 1952 alrededor de 40PBq, mientras que Cap de la Hague ha descargado alrededor de 1 PBq.

Sin embargo, las instalaciones de reprocesamiento de Europa han sido probablemente la fuente de vertidos radiactivos más importante ya que la corriente del Golfo arrastra los radionúclidos liberados al Mar de Irlanda o al Canal de la Mancha hasta esas latitudes septentrionales. Se ha medido el tiempo de recorrido del cesio desde Sellafield hasta la costa Este de Groenlandia resultando ser de 6-8 años [Dahlgaard *et al.*, 1986]. Los resultados obtenidos en muestras biológicas se pueden ver en la Tabla 3.4.

Plutonio

Para el caso de elementos transuránidos, la distribución que se obtiene es homogénea, con una concentración media de 13 mBq/m^3 , en los mares que forma el océano ártico. Para estos radionúclidos no se encuentra una distribución dependien-

Radionúclido	Concentración
$^{239+240}\text{Pu}$	0.021 ± 0.006
^{238}Pu	0.004 ± 0.001
^{241}Am	0.014 ± 0.005
^{137}Cs	0.36 ± 0.07
^{210}Pb	8.0 ± 2.3

Tabla 3.5: Concentración de actividad (mBq/g peso seco) de radionúclidos en macroalgas recogidas en el área de la península antártica.

te de la latitud, como es el caso del cesio. Estos resultados nos llevan a pensar en que los elementos transuránicos procedentes de los vertidos industriales del norte de Europa no afectan de forma significativa al Océano Artico.

Un accidente que tuvo lugar en la base aérea de Thule (1968) provocó una contaminación local de transuránicos que perturba esa zona del continente ártico.

El Antártico

Los radionúclidos artificiales presentes en esta zona tienen su origen más posible en las pruebas atmosféricas de armas nucleares que se desarrollaron en los años 50 en el Pacífico (Islas Bikini, Islas Johnson) y en las pruebas francesas realizadas en los años 60 y 70 en el Archipiélago Tomato. La reentrada en la atmósfera, con su consiguiente combustión, del satélite SNAP-9A, que portaba un reactor nuclear, en abril de 1964 es el origen de la mayor parte del ^{238}Pu que hay en el Hemisferio Sur.

En la Tabla 3.5 presentamos los niveles de $^{239+240}\text{Pu}$, ^{238}Pu , ^{241}Am y ^{137}Cs en macroalgas. Los niveles de actividad son, en general, más bajos en el Antártico que en el Artico. Los factores de concentración en macroalgas para ^{137}Cs varían entre 150 y 1800 respectivamente. Mientras que para el plutonio los factores de concentración son similares para las dos regiones polares (10000 y 60000 respectivamente).

3.2.5 Impacto de Chernobyl en el medio marino

El accidente tiene lugar en la central nuclear soviética de Chernobyl el 26 de abril de 1986. Dicho accidente provoca la aparición en la atmósfera de una nube radiactiva que se dirige hacia el oeste de Europa.

Las consiguientes precipitaciones de radionúclidos que tienen lugar, especialmente con el agua de lluvia, contaminan las aguas superficiales del Mediterráneo. Aunque las medidas de radionúclidos ha podido hacerse sin dificultad, en ningún caso han supuesto, en este área, ningún riesgo para la salud humana [Calmet et al, 1987].

Podemos encontrar otros estudios desarrollados en muestras de algas que crecen en la misma zona. En Mónaco [Holm *et al.*, 1988] se vienen recogiendo desde 1984 muestras de diversos tipos de macroalgas como *Codium tormentosum* (verde), *Coralina mediterranea* (roja), *Sphaerococcus coronopifolius* (roja) y *Dyctiota dichotoma* (parda).

Antes del accidente de Chernobyl, las concentraciones de ^{137}Cs en algas variaban entre 0.5-1 mBq/g (peso seco). También se encontraban trazas de elementos transuránicos y ^{99}Tc . Todos ellos tenían su origen en las explosiones nucleares. Casualmente, durante la tarde del 30 de abril de 1986, en Mónaco se estaban recogiendo muestras de algas cuando la nube radiactiva llegó.

Se observó en seguida un fuerte incremento en los niveles de ^{137}Cs en diferentes especies, además de otros productos característicos de la fisión, procedente de Chernobyl.

Los niveles radiactivos presentes en la atmósfera aumentaron hasta alcanzar valores máximos los días 2 y 3 de mayo. Sin embargo las concentraciones más altas en agua de mar no se alcanzaron hasta los días 5 y 6 de mayo cuando se produjo una fuerte lluvia.

El accidente de la central de Chernobyl proporciona así una magnífica oportunidad para examinar las macroalgas como bioindicadores atmosféricos de radionúclidos.

En la Figura 3.5 presentamos las concentraciones de actividad, obtenidas en el trabajo antes citado, en *Dyctiota dichotoma*. Puede observarse la rápida eliminación

3.2.5 Impacto de Chernobyl en el medio marino

El accidente tiene lugar en la central nuclear soviética de Chernobyl el 26 de abril de 1986. Dicho accidente provoca la aparición en la atmósfera de una nube radiactiva que se dirige hacia el oeste de Europa.

Las consiguientes precipitaciones de radionúclidos que tienen lugar, especialmente con el agua de lluvia, contaminan las aguas superficiales del Mediterráneo. Aunque las medidas de radionúclidos ha podido hacerse sin dificultad, en ningún caso han supuesto, en este área, ningún riesgo para la salud humana [Calmet et al, 1987].

Podemos encontrar otros estudios desarrollados en muestras de algas que crecen en la misma zona. En Mónaco [Holm *et al.*, 1988] se vienen recogiendo desde 1984 muestras de diversos tipos de macroalgas como *Codium tormentosum* (verde), *Coralina mediterranea* (roja), *Sphaerococcus coronopifolius* (roja) y *Dyctiota dichotoma* (parda).

Antes del accidente de Chernobyl, las concentraciones de ^{137}Cs en algas variaban entre 0.5-1 mBq/g (peso seco). También se encontraban trazas de elementos transuránidos y ^{99}Tc . Todos ellos tenían su origen en las explosiones nucleares. Casualmente, durante la tarde del 30 de abril de 1986, en Mónaco se estaban recogiendo muestras de algas cuando la nube radiactiva llegó.

Se observó en seguida un fuerte incremento en los niveles de ^{137}Cs en diferentes especies, además de otros productos característicos de la fisión, procedente de Chernobyl.

Los niveles radiactivos presentes en la atmósfera aumentaron hasta alcanzar valores máximos los días 2 y 3 de mayo. Sin embargo las concentraciones más altas en agua de mar no se alcanzaron hasta los días 5 y 6 de mayo cuando se produjo una fuerte lluvia.

El accidente de la central de Chernobyl proporciona así una magnífica oportunidad para examinar las macroalgas como bioindicadores atmosféricos de radionúclidos.

En la Figura 3.5 presentamos las concentraciones de actividad, obtenidas en el trabajo antes citado, en *Dyctiota dichotoma*. Puede observarse la rápida eliminación

CAPÍTULO 3. RADIONUCLIDOS ARTIFICIALES EN EL MEDIO MARINO 40

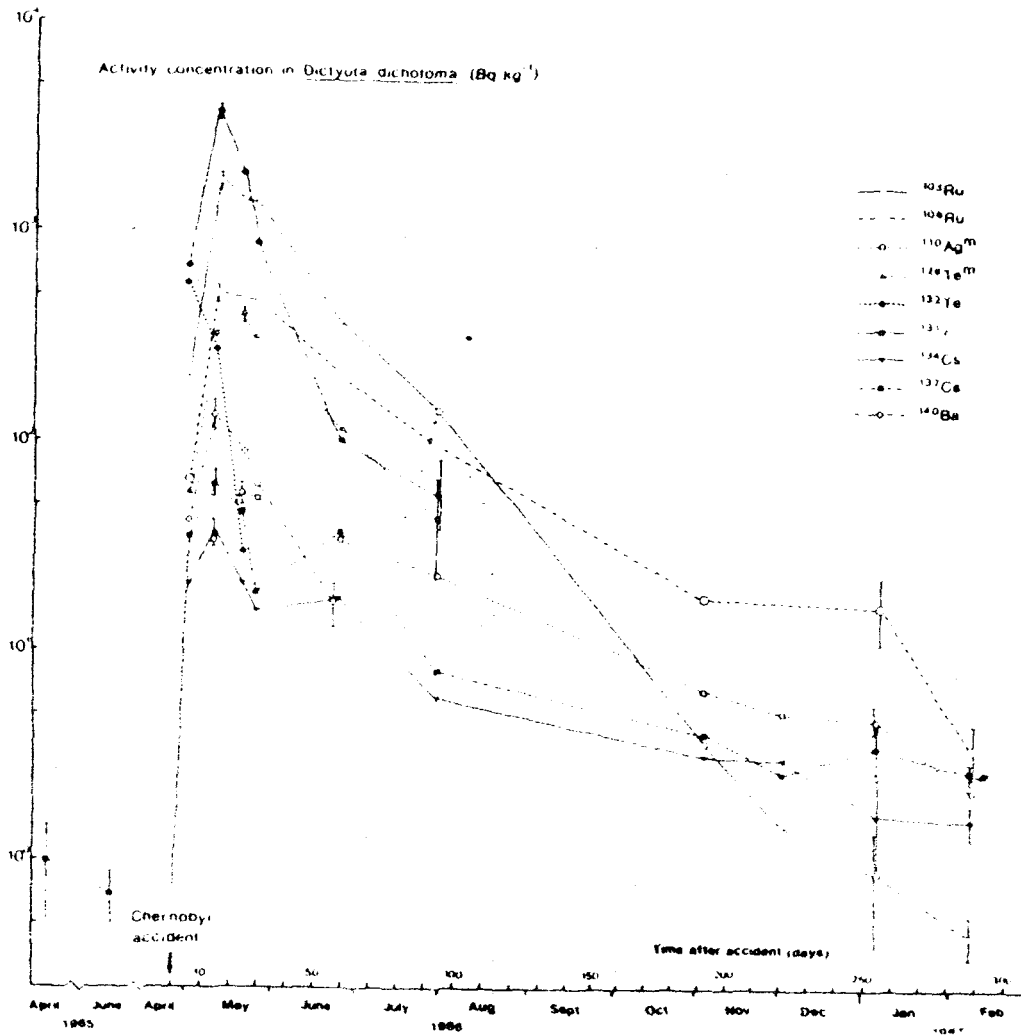


Figura 3.5. Niveles de actividad (mBq/g) de diversos emisores γ , medidos por Holm et al., 1988, en algas marinas recogidas en Mónaco durante los días que siguieron al accidente de Chernobyl.

CAPÍTULO 3. RADIONUCLIDOS ARTIFICIALES EN EL MEDIO MARINO 41

de elementos radiactivos que tiene lugar en el alga una vez terminado el proceso de contaminación de las aguas costeras.

Las actividades disminuyeron al 1% de dichos valores una semana más tarde y al 0.1% tras dos semanas. La mayor parte de la actividad (80%) se depositó con las lluvias del 5-6 de mayo mientras que el resto lo hizo por deposición seca. Más tarde siguió siendo posible detectar radionúclidos de vida larga en la atmósfera debido a la resuspensión desde el suelo que tuvo lugar a partir de entonces.

Las concentraciones máximas de radionúclidos en algas tiene lugar alrededor del 11 de mayo de 1986. La disminución de la actividad a partir del 11 de mayo se produce de acuerdo con una simple exponencial, lo que posibilita el cálculo de los índices de eliminación para las diferentes especies y diferentes radionúclidos en el medio ambiente.

Los índices de eliminación así obtenidos corresponden a tiempos de residencia entre 60 días para ^{137}Cs en *Corallina mediterranea*. Las curvas de pérdidas, para radionúclidos en algas presentan, normalmente, dos o tres componentes de eliminación. El hecho de que las aguas que rodeaban a las algas contuvieran también altos niveles de radionúclidos enmascaró las componentes más rápidas (1-10 días), mientras que las componentes más suaves están más de acuerdo con otros estudios.

Capítulo 4

SISTEMAS DE MEDIDA DE RADIATIVIDAD

Los detectores de radiactividad aprovechan los fenómenos de interacción de la radiación con la materia. Dependiendo de la radiación de que se trate se han diseñado diferentes tipos de detectores a los que se les asocia sistemas electrónicos de recuento y análisis que transmiten información de las características de la radiación detectada. En este capítulo vamos a describir los detectores de radiactividad, con su electrónica asociada correspondiente, que se han utilizado en este trabajo. Además, damos la puesta a punto realizada de los mismos para su adecuada utilización en los problemas que nos planteamos.

4.1 Detector Geiger-Mueller

En nuestros trabajos de medida de pequeñas actividades de ^{99}Tc hemos utilizado un sistema multicontador Geiger-Mueller de flujo de gas. Este detector se basa en el efecto de ionización gaseosa que causa una partícula cargada a su paso por un gas [Knoll, 1979]. La carga liberada se recoge, mediante la acción de un campo eléctrico y se almacena en un condensador. La descarga subsiguiente del condensador da lugar a un pulso de corriente que se cuenta en la escala.

El sistema multicontador RISØ-GM-25-5, que hemos utilizado, ya ha sido descrito detalladamente en un trabajo previo [Manjón, 1990], por lo que únicamente resumiremos aquí algunas de sus características más importantes.

Se trata de un sistema multicontador β de bajo nivel que consiste en una unidad mecánica de recuento de flujo de gas que incorpora cinco elementos detectores Geiger-Mueller y un contador de guarda común.

La misión del contador de guarda es la reducción del fondo mediante una técnica de anticoincidencia. Cada contador está provisto de una ventana de mylar de 1 mg/cm^2 de espesor másico y un diámetro de 25 mm. El gas de recuento que se utiliza es una mezcla 99% He / 1% Isobutano. El multicontador se sitúa en el interior de un blindaje de plomo (de 100 mm de anchura) para reducir suficientemente la radiación de fondo ambiental.

La carga liberada por las partículas β detectadas se convierten en pulsos electrónicos en los contadores Geiger-Mueller. Unos preamplificadores envían la señal a un módulo amplificador/discriminador, donde los pulsos son otra vez amplificados y reformados. Las conexiones en anticoincidencia, acopladas al contador de guarda, son enviadas a una escala donde las cuentas son sumadas y apuntadas. Un dibujo del esquema electrónico de nuestro sistema multicontador Geiger-Mueller se presenta en la Figura 4.1.

4.1.1 Tensión Aplicada para la Medida de ^{99}Tc

El funcionamiento adecuado de nuestro sistema de medida G-M requiere que el número de cuentas que se produce como respuesta a una fuente radiactiva dada sea independiente de las fluctuaciones que en la fuente de tensión puedan tener lugar.

Por ello se realiza un estudio de la respuesta de los detectores ante una fuente emisora dada para diferentes valores de la tensión aplicada. El experimento consiste en situar una fuente activa de ^{99}Tc frente a cada uno de los detectores y obtener el índice de cuentas que se produce conforme vamos incrementando la tensión aplicada.

Como resultado de este experimento se forman unas curvas características en el diagrama respuesta-tensión aplicada (Figura 4.2) cuya parte plana se denomina plateau. Un valor cualquiera situado en el centro del plateau es el que se toma como tensión aplicada de trabajo.

Como se observa en las curvas de la Figura 4.2, hemos encontrado una tensión de partida diferente para cada uno de los cinco detectores, siendo de 1170 voltios para el D1 y 1205 voltios para el D5, mientras que la zona de plateau ha resultado estar comprendida entre 1215 y 1400 voltios para todos los detectores. Como consecuencia de este resultado podemos escoger un valor de 1250 voltios como tensión aplicada de trabajo para nuestro sistema multicontador.

Aunque teóricamente podría esperarse un plateau completamente plano para un detector Geiger-Mueller, en realidad, debido a la no uniformidad del campo eléctrico aplicado a los detectores, aparece una cierta pendiente. El valor de dicha pendiente da idea de la calidad del sistema que estamos utilizando.

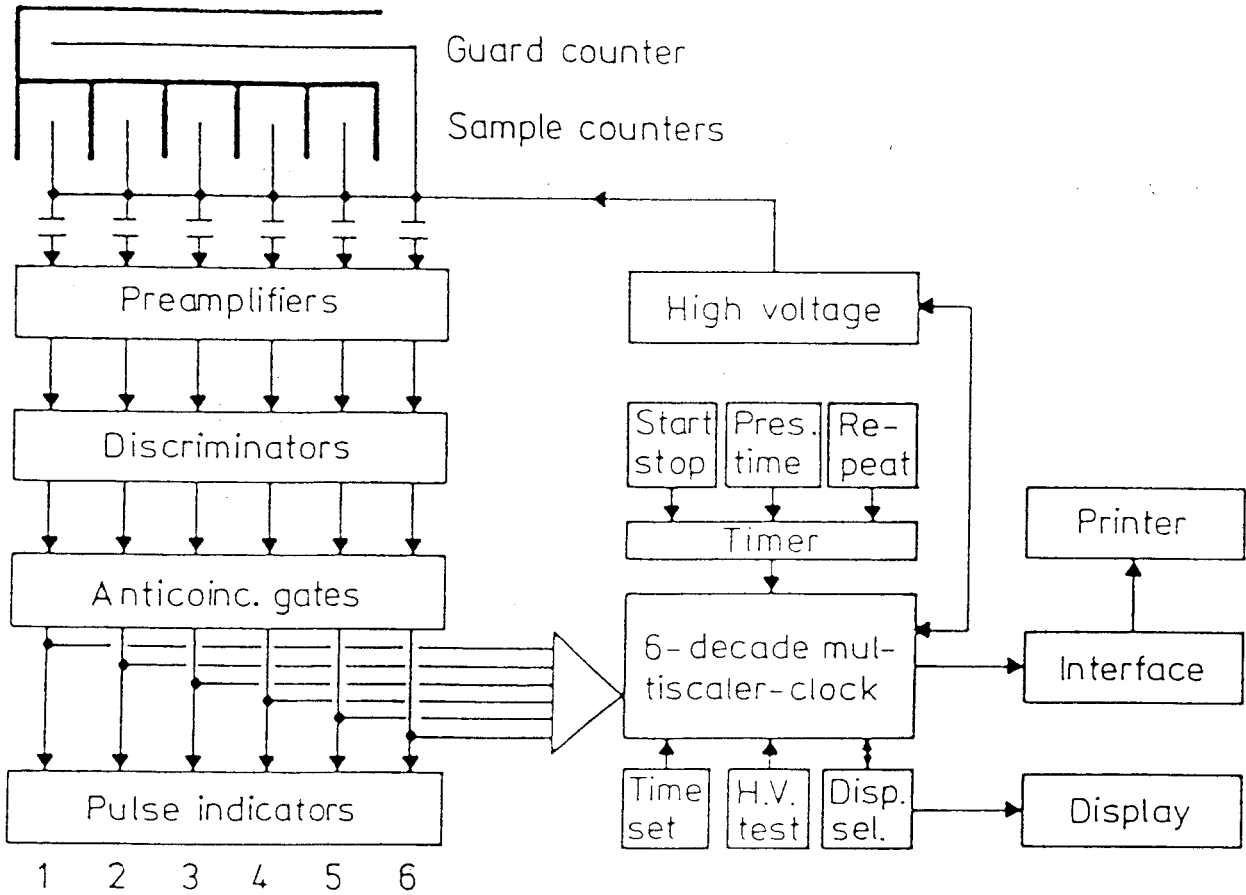


Figura 4.1. Esquema electrónico de nuestro sistema multicontador Geiger-Mueller.

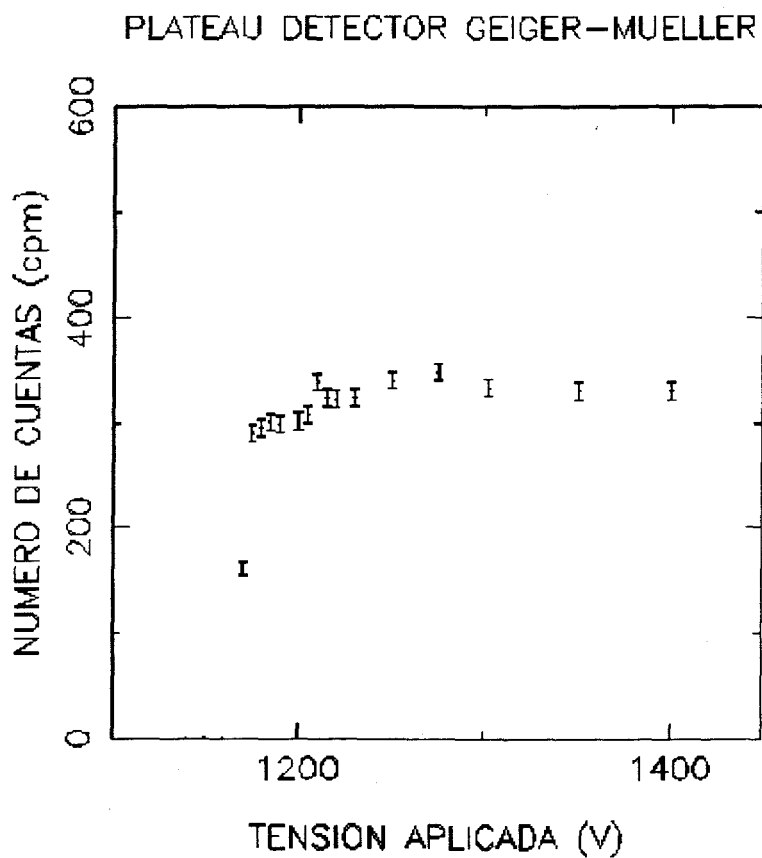


Figura 4.2. Número de cuentas (cpm) frente a tensión aplicada (HV) para una fuente calibrada de ^{99}Tc en uno de los detectores de nuestro sistema multicontador Geiger-Mueller.

Podemos encontrar varias definiciones para describir la pendiente del plateau, en las ecuaciones siguientes presentamos las más características:

$$M_1 = \frac{N_2 - N_1}{HV_2 - HV_1} \frac{1}{\frac{N_1}{HV_1}} \times 100 \quad (4.1)$$

$$M_2 = \frac{N_2 - N_1}{HV_2 - HV_1} \frac{1}{N_1} \times 100 \quad (4.2)$$

$$M_3 = \frac{N_2 - N_1}{HV_2 - HV_1} \frac{100}{N_1} \times 100 \quad (4.3)$$

donde (N_1, HV_1) corresponden, respectivamente, al número de cuentas y la tensión aplicada en el punto donde comienza el plateau y (N_2, HV_2) es el punto donde termina. Destaquemos que, tal y como se han ido definiendo, M_1 sería la pendiente relativa en %, M_2 sería la pendiente relativa en % por voltio y M_3 la pendiente relativa en % por cada 100 voltios.

En nuestro caso, hemos considerado el plateau, para los cinco detectores entre $HV_1=1215$ voltios y $HV_2=1350$ voltios (ver Figura 4.2).

Teniendo en cuenta las ecuaciones (4.1), (4.2) y (4.3) y nuestros resultados experimentales, los valores de las pendientes M_1 , M_2 y M_3 para cada detector G-M, resultan ser los expuestos en la Tabla 4.1 .

Encontramos unas rectas prácticamente planas, con unas pendientes afectadas por un error cercano al 100% en casi todos los casos. Esto último es debido a que los valores de las ordenadas en los puntos inicial y final del plateau están mucho más próximos que el error absoluto de dichos valores.

El carácter plano del plateau de nuestros detectores G-M queda mucho más claro con el siguiente ejemplo. Veamos el efecto sobre el número de cuentas que tiene lugar ante una variación fortuita del valor de la tensión de trabajo de 10 voltios por encima o por debajo del valor de trabajo establecido.

Llamando N_1 al índice de cuentas que se obtiene ante una tensión aplicada HV_1 y N_2 al índice de cuentas que se obtiene tras variar la tensión aplicada hasta HV_2 , de acuerdo con la ecuación (4.1), la variación relativa en el número de cuentas sería de:

Detector	M_1	M_2	M_3
D1	20±30 %	$(1.6±2.5) \times 10^{-2}$ % por voltio	1.6±2.5 %/100V
D2	21±29 %	$(1.7±2.3) \times 10^{-2}$ % por voltio	1.7±2.3 %/100V
D3	30±30 %	$(2.5±2.5) \times 10^{-2}$ % por voltio	2.5±2.5 %/100V
D4	123±34 %	$(1.01±0.28) \times 10^{-2}$ % por voltio	1.01±0.28 %/100V
D5	35±29 %	$(2.8±2.4) \times 10^{-2}$ % por voltio	2.8±2.4 %/100V
G	7±55 %	$(0.6±4.5) \times 10^{-2}$ % por voltio	0.6±4.5 %/100V

Tabla 4.1. Pendientes de los plateaus de los detectores D1, D2, D3, D4, D5 y de guarda (G) del multicontador Geiger-Mueller calculadas a partir de las ecuaciones (4.1), (4.2) y (4.3) considerando $HV_1=1215$ V y $HV_2=1350$ V.

$$100 \frac{N_2 - N_1}{N_1} = \frac{HV_2 - HV_1}{HV_1} \times M_1 = \frac{10 \text{ voltios}}{1250 \text{ voltios}} M_1 = \frac{M_1}{125} \quad (4.4)$$

por lo que un cálculo bien simple nos dará los valores de la variación relativa que provocaría esta variación de 10 voltios. Los resultados de este cálculo lo presentamos en la Tabla 4.2 .

Si tenemos en cuenta que nuestros resultados de medida del número de cuentas raramente va a estar cercanos al 1% de indeterminación, predominando un error del orden del 10%, resulta que una variación casual de la tensión aplicada no va a afectar al valor del resultado de la medida. De esta forma podemos estar seguros de que, en estas condiciones de trabajo, nuestro aparato se comporta de una manera estable ante cualquier perturbación que tenga lugar en la fuente de tensión.

4.1.2 Eficiencia en los contadores GM

Cuando situamos una fuente radiactiva frente a un detector tienen lugar una serie de procesos que dan como consecuencia una pérdida de información acerca de la actividad de dicha fuente [Knoll, 1979]. De esta forma, tendremos procesos de autoabsorción en la propia fuente, pérdida de partículas por absorción en el camino que separa la muestra del detector y en la ventana del mismo, pérdidas por efecto de tiempo muerto y otras relacionadas con la electrónica asociada, además del efecto de

Detector	Variación relativa % en 10 voltios
D1	0.16±0.24
D2	0.17±0.23
D3	0.24±0.24
D4	0.98±0.27
D5	0.28±0.23
G	0.06±0.44

Tabla 4.2. Variaciones relativas % en el número de cuentas provocadas por una variación de la tensión aplicada de 10 voltios.

ángulo sólido subtendido entre la muestra y el detector. Definimos así la eficiencia, ϵ , como la razón entre el número de cuentas por unidad de tiempo (descontado el fondo) y la actividad de la fuente radiactiva que las origina.

Es necesario, pues, conocer ϵ para poder calcular la actividad, A , de una muestra problema con la ecuación siguiente:

$$A = \frac{N - F}{T \times \epsilon \times I} \quad (4.5)$$

donde N y F son el número de cuentas que producen la muestra y el fondo, respectivamente, durante un tiempo T , siendo I la intensidad de la radiación considerada. Si el tiempo viene dado en segundos la actividad, A , de la muestra aparecerá en Bq.

La eficiencia depende de varios parámetros: energía y tipo de radiación, espesor de la muestra, geometría de recuento, espesor del aire entre la muestra y el detector, etc. Ello hace que su cálculo teórico no sea trivial.

Sin embargo, existe un método más sencillo para obtener el valor de la eficiencia. Este se basa en la utilización de un conjunto de muestras calibradas, cuyas actividades son conocidas, que tengan las mismas características que las fuentes de actividad desconocida que queremos medir. De esta forma, todos los factores que

dan lugar a pérdidas influirán de la misma manera tanto en las muestra patrón como en la fuentes radiactivas problema. Así, la eficiencia de recuento se calculará como:

$$\epsilon = \frac{N_p - F}{T \times A_p \times I} \quad (4.6)$$

donde N_p es el número de cuentas que obtenemos en el detector, F es lo mismo para el fondo del detector, T es el tiempo de recuento en segundos y A_p es la actividad (en dps) de la muestra patrón, e I es la intensidad de la radiación considerada.

En este trabajo, sin embargo, y sin entrar en consideraciones teóricas, preferimos encontrar una relación de la actividad de la muestra patrón (en dpm) con la tasa de recuento neta producida (en cpm), y no ϵ directamente [García León et al., 1984b]. Y, con objeto de obtener la curva de actividad (dpm) frente a tasa de recuento (cpm), que en realidad es ϵ , de cada detector para muestras de ^{99}Tc , radionúclido de interés en nuestro trabajo ¹, hemos utilizado un conjunto de muestras calibradas de dicho radioisótopo [Manjón y García León, 1990]. En la Figura 4.3 presentamos las rectas que se obtuvieron al representar el logaritmo de la actividad de la muestra patrón ($\ln A(\text{dpm})$) frente al logaritmo del número de cuentas obtenido ($\ln \sigma(\text{cpm})$), para cada uno de los detectores.

En la Tabla 4.3 presentamos los valores característicos de estas rectas, donde a se corresponde con la ordenada en el origen, b es la pendiente y r es el coeficiente de regresión.

Los valores que se han obtenido para el coeficiente de correlación dan cuenta de que nos encontramos ante un buen ajuste, por lo que se comprueba la bondad del método de cálculo utilizado.

Obtenemos, por otra parte, un valor de la ordenada similar en todos los casos, y un valor de la pendiente algo mayor a 1 para los cinco detectores. Lo primero se explica porque las características (geometría, materiales, campo eléctrico,...) de todos los detectores GM son parecidas. El efecto de disminución de la eficiencia conforme la actividad de la muestra patrón aumenta se presenta muy comúnmente en los detectores ionización gaseosa y se explica por efectos de autoabsorción de partículas β en la muestra (conforme las muestras patrón son más activas su espesor puede ser mayor).

¹El detector Geiger-Mueller se ha utilizado durante todo el periodo de trabajo para la medida de la actividad β del ^{99}Tc procedente de muestras electrodepositadas. Los resultados de dichas medidas nos han dado una gran información acerca de la presencia de este radionúclido en diferentes sistemas naturales.

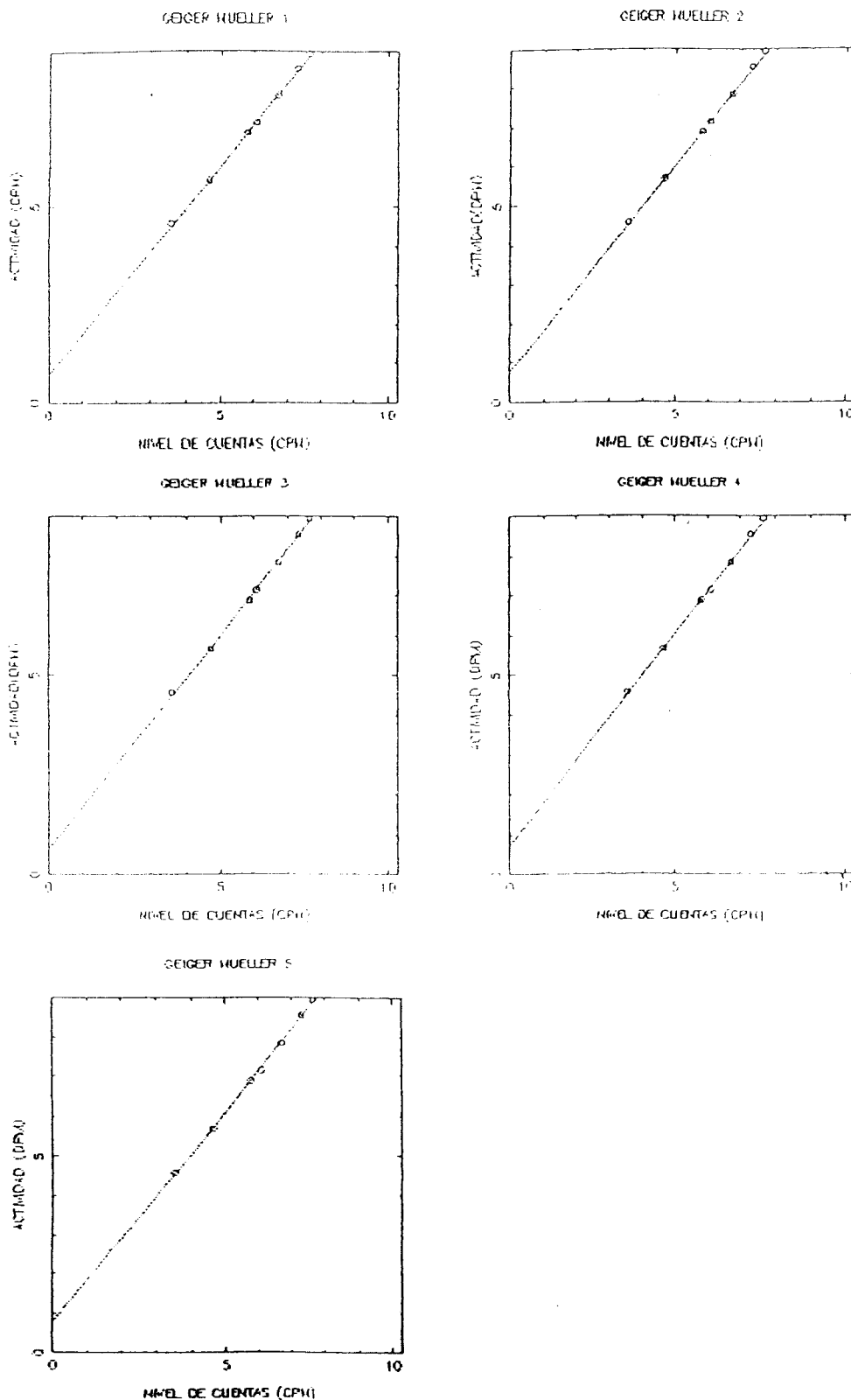


Figura 4.3. Curvas de calibración $\ln(\text{dpm})$ (dpm: desintegraciones por minuto) frente a $\ln(\text{cpm})$ (cpm: cuentas por minuto) obtenidas con un conjunto de muestras de calibración de ^{99}Tc para los cinco detectores [Manjón y García-León, 1990]. Los datos de estas curvas se pueden encontrar en la Tabla 4.3.

Detector	a	b	r
D1	0.73±0.03	1.060±0.006	0.9995
D2	0.70±0.03	1.064±0.004	0.9996
D3	0.67±0.03	1.067±0.004	0.9997
D4	0.77±0.04	1.058±0.007	0.9993
D5	0.72±0.03	1.057±0.005	0.9996

Tabla 4.3. Resultados de uno de los ajustes de la recta de calibración $\ln(dpm)$ frente a $\ln(cpm)$, donde a es la coordenada en el origen, b es la pendiente y r el coeficiente de regresión.

La disminución de la eficiencia cuando se trata de muestras patrón de alta actividad, en un detector Geiger-Mueller, es el resultado también de los efectos de tiempo muerto, τ , que tienen lugar en el detector. Para nuestro trabajo, ya que medimos muestras muy poco activas, su existencia es irrelevante. Sin embargo, podría ser interesante abordar el modelo de comportamiento, frente a τ , de nuestro sistema. Ello es complicado puesto que a las pérdidas por τ , propio de los detectores, se superpone, de una manera que no conocemos en la actualidad, las pérdidas producidas por el sistema de anticoincidencia.

4.1.3 Fondo de los detectores GM

Sobre nuestro detector van a incidir constantemente un conjunto de radiaciones que van a dar lugar a un número de cuentas que se denomina fondo del detector.

Este fondo puede ser causado por la radiactividad natural de los elementos que rodean al detector: sus materiales de fabricación, soportes y accesorios, las paredes del laboratorio, el aire que rodea al detector; y los componentes primario y secundario de la radiación cósmica.

La mayor parte de la radiactividad que da origen a la radiación de fondo que llega al detector procede de los elementos radiactivos naturales que se encuentran en los materiales de construcción en forma de impurezas [Knoll, 1979]. Los más importantes son el potasio, el torio, el uranio y el radio.

Una última fuente de radiación de fondo de nuestro detector la forman aquellos productos de fisión, sobretodo ^{137}Cs , que se han ido diseminando por todo el planeta como consecuencia del ensayo de armas nucleares.

Una clasificación de las diversas fuentes de radiaciones de fondo que llegan al detector nos la facilita Oeschger *et al.* [Oeschger *et al.*, 1981]. Ellos descomponen la radiación de fondo en tres clases: la radiactividad natural que rodea al detector, la actividad γ que lo rodea y el Breemstrahlung que producen los muones de origen cósmico.

El blindaje que rodea al detector para detener la radiación cósmica contribuye también al fondo del detector con la radiactividad que pueda contener.

En nuestros detectores Geiger-Mueller la posible contribución al fondo de la radiación incidente reside en tener la energía necesaria para crear un par de iones en el interior del gas de llenado. Por ello, todas las fuentes de radiación de fondo mencionadas anteriormente podrán contribuir al valor del fondo observado en un Geiger.

Para reducir el fondo de nuestro detector rodeamos al mismo de un blindaje de 10 cm de plomo y le conectamos un sistema de anticoincidencia.

Debido a su gran capacidad de producir efecto fotoeléctrico, con una alta probabilidad hasta 0.5 MeV, el blindaje de varios centímetros de plomo reduce considerablemente la radiación γ del fondo (incluso la del ^{40}K que tiene 1.46 MeV).

Para reducir la contribución de la radiación cósmica se haría necesario una inmensa cantidad de blindaje ordinario alrededor del detector. Por ello se opta por utilizar un blindaje de anticoincidencia.

Sobre los cinco detectores principales se coloca un detector de guarda que los cubre a todos ellos. El sistema de anticoincidencia se basa en anular las señales que, provenientes de los detectores principales, son acompañadas por una señal del detector de guarda, y ha sido descrito con anterioridad en esta memoria.

Basándonos en un estudio hecho por Hooton y Parsons [Hooton y Parsons, 1973] para comprobar la estabilidad de un sistema de espectrometría de rayos X, hemos puesto a punto la aplicación de un conjunto de pruebas estadísticas para verificar la estabilidad del fondo de nuestro detector [Manjón, 1990]².

²Las pruebas estadísticas propuestas por Hooton y Parsons, aplicadas por nosotros a medidas rutinarias del fondo del multicontador Geiger-Mueller, se basan en el cálculo de varios parámetros

Así, hemos constatado que las variaciones a que se ve sometido el valor del fondo de nuestros detectores son explicables por causas meramente estadísticas, lo que nos ha permitido espaciar con mayor seguridad las mediciones de fondo en nuestro multicontador.

Para nuestro estudio del fondo del multicontador Geiger-Mueller hemos realizado cuatro periodos de medida: junio de 1987, noviembre de 1987, enero de 1988, verano de 1989 y febrero de 1990.

En la Figura 4.4 hemos representado los valores del fondo del detector Geiger-Mueller n° 2 durante todo el periodo de medida. En este caso, la aplicación de las pruebas estadísticas propuestas por Hooton y Parsons (χ^2 , t de Student, etc.) nos ha llevado a concluir que el fondo presenta una situación de fondo estable. Así, las variaciones de los valores del fondo que aparecen a lo largo de la curva de la Figura 4.4 son compatibles con una sucesión de valores experimentales que siguen una distribución poissoniana, como es el caso de la medida de la actividad de una fuente radiactiva.

También hemos podido describir, a través de los parámetros estadísticos mencionados, una situación anómala en la evolución del fondo de un detector. Tal es el caso representado en la Figura 4.5, en donde la curva representa la evolución del fondo del detector Geiger-Mueller n° 1 a lo largo de todo el periodo de medida.

Observando la Figura 4.5 vemos que, durante las 30 primeras medidas la evolución del fondo corresponde a una situación de fondo estable similar a la representada para el detector Geiger-Mueller n° 2 en la Figura 4.4 (la situación de fondo estable fué confirmada aplicando las pruebas estadísticas.).

Sin embargo, a partir de la medida n° 30 se observa un incremento puntual de los valores del fondo del detector seguido de una sucesión de fuertes oscilaciones. Este fenómeno coincidió con el desarrollo de un experimento que consistía en la obtención del plateau de los detectores Geiger-Mueller utilizando fuentes radiactivas que contenían diferentes emisores β (^{14}C , ^{210}Bi , ...). Una contaminación del detector Geiger-Mueller n° 1, producida durante la manipulación de una de estas fuentes radiactivas podría ser la causa de la elevación del fondo del detector.

La aplicación de las pruebas estadísticas mencionadas han confirmado la existencia de una situación de fondo inestable, caracterizado por fuertes oscilaciones, estadísticos (χ^2 , t de Student, etc.) que se obtienen a partir de los resultados experimentales. Estos parámetros estadísticos se encuentran regulados por funciones de distribución de probabilidad conocidas. Las probabilidades correspondientes a los resultados experimentales van a dar cuenta de la estabilidad o del tipo de inestabilidad que sigue el fondo del detector a lo largo del periodo de medida.

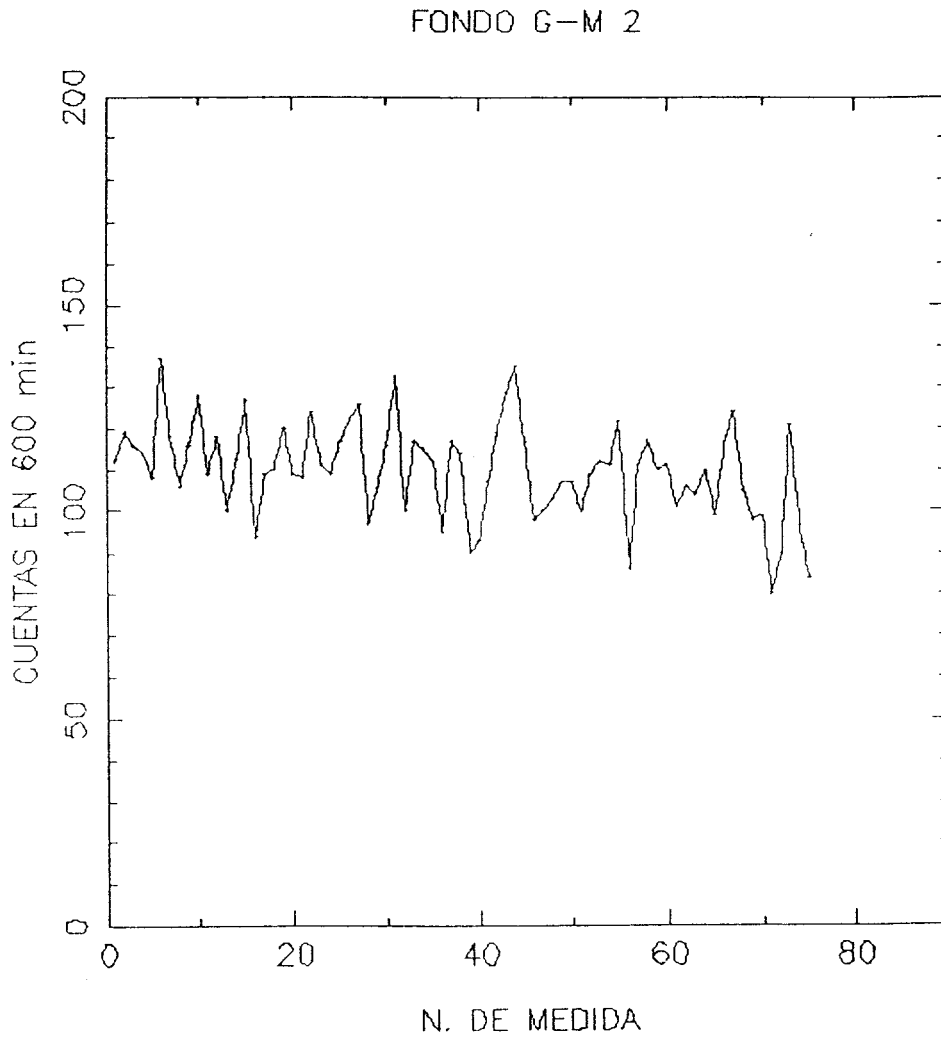


Figura 4.4. Valores del fondo del detector D2 de nuestro sistema multicontador Geiger-Mueller durante todo el periodo de medida.

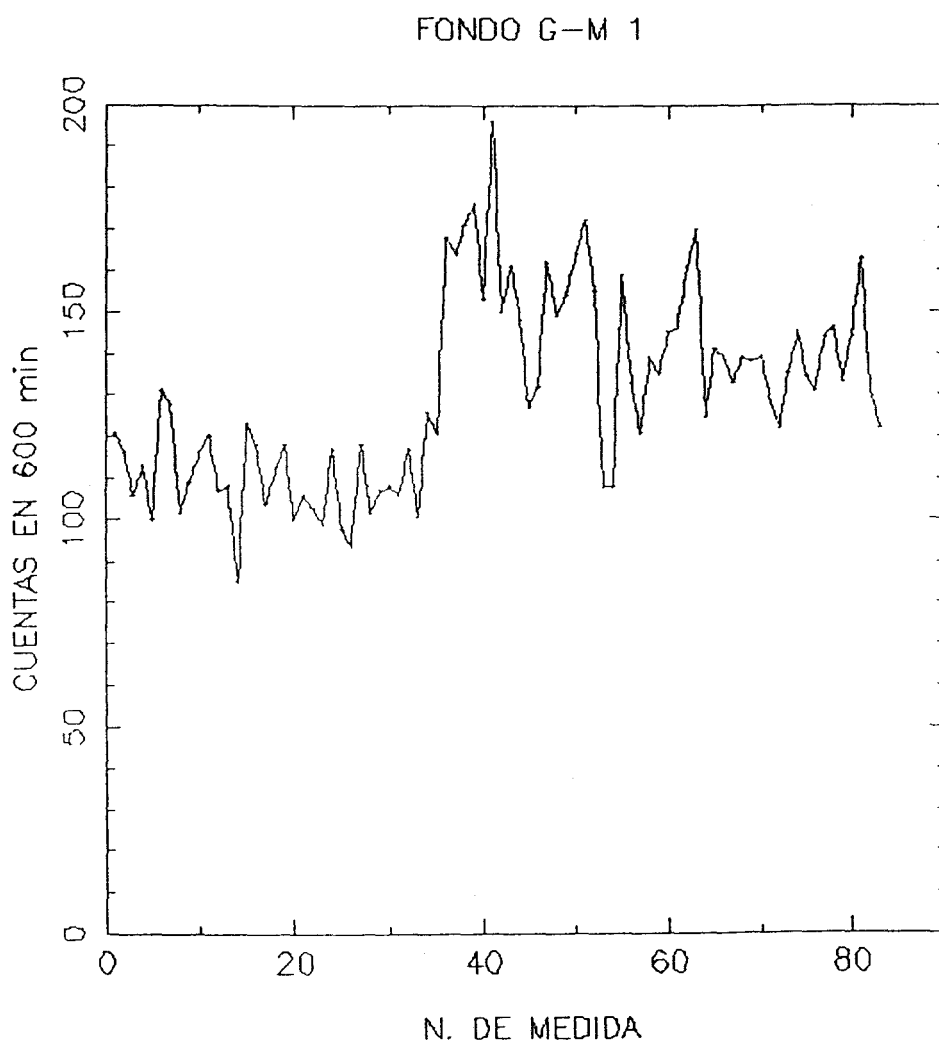


Figura 4.5. Valores del fondo del detector D1 de nuestro sistema multicontador Geiger-Mueller durante todo el periodo de medida.

durante el periodo de medida que contiene el instante en que se produjo la contaminación.

4.2 Detector Proporcional

El detector descrito en la sección anterior, por ser un detector Geiger-Mueller, no puede darnos información alguna acerca de la energía de la partícula ionizante que penetra en él, Por ello, ya que en algunas ocasiones es necesario identificar el ^{99}Tc , a través de la medida de la energía máxima de su emisión β de 292 keV, hemos utilizado un detector proporcional.

Las características de este detector ya han sido descritas en varias ocasiones [García Montaña, 1981], [García León, 1983], [García León *et al.*, 1984a], [Sánchez Angulo, 1986], por lo que nos limitaremos a exponerlas aquí brevemente.

Se trata de un contador proporcional de bajo fondo (Canberra Inc., Mod. 2200) de flujo de gas (P-10). Consta de un detector principal protegido contra la radiación ambiental y cósmica por un blindaje pasivo de 10 cm de plomo en geometría 4π , alineado internamente con 3 mm de cobre, y por un detector de guarda, también proporcional, conectado en anticoincidencia.

Ambos detectores están polarizados por la misma fuente de tensión, que está conectada a la electrónica habitual.

Este contador puede repartir la señales que provienen del detector principal en forma de pulso [García Montaña, 1981] en dos escalas diferentes, escala A y escala B, dependiendo de la altura del pulso correspondiente.

Para ello en nuestro contador se pueden regular, en el amplificador del detector proporcional, los tres parámetros siguientes: nivel inferior de discriminación (LLD), nivel superior de discriminación (ULD) y ventana ($W=LLD+ULD$).

De esta forma, no se contará en ninguna escala cualquier pulso que tenga una altura inferior al valor LLD (eliminación del ruido electrónico), se contarán en la escala B aquellos pulsos que estén comprendidos entre LLD y W, y se contarán en la escala A aquellos pulsos cuya altura sea mayor que W.

4.2.1 Diferenciación de distintos emisores β

Vamos a explicar a continuación como nuestro detector proporcional es capaz de diferenciar diferentes emisores β de acuerdo con la energía máxima de su emisión

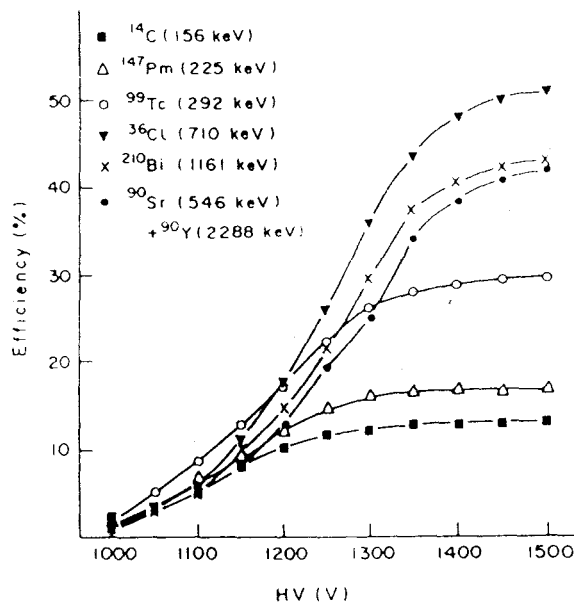


Figura 4.6. Eficiencia frente a tensión aplicada, con ganancia de amplificación $G=10$ para seis muestras patrón de diferentes emisores β .

[García León *et al.*, 1984a].

En la Figura 4.6 presentamos las curvas de plateau³ que se han obtenido en el detector proporcional para diferentes radionúclidos emisores β cuyas características se presentan en la Tabla 4.4. Estas medidas se hicieron con $ULD=10$ voltios, por lo que todas las cuentas producidas por estos radionúclidos van a la escala B.

Como regla general se encuentra un valor de la eficiencia mayor en la zona de plateau para un valor más alto de la energía máxima del emisor β . Esto no sucede para el ^{210}Bi debido a que las partículas emitidas por éste último han de atravesar una lámina de aluminio que rodea la plancheta para impedir el paso de emisores α de su descendiente el ^{210}Po . En el caso de emisores β de baja energía, sólo una pequeña parte de su espectro es capaz de entrar en el detector pero, como son más lentos y, por tanto, más ionizantes que los de alta energía, dan pulsos detectables incluso con valores de la tensión aplicada muy bajos. De esta forma también podemos decir, como regla general, que los plateaus correspondientes a más bajos valores de

³Ver este concepto en la sección que describe las características del multicontador Geiger-Mueller.

Nucleido	$T_{1/2}$ (a)	Intensidad (%)	E_{max} (keV)	E_{med} (keV)
^{14}C	5.73×10^3	100	156.5	49.5
^{147}Pm	2.62	100	224.7	62.0
^{99}Tc	2.13×10^5	100	294	85
^{36}Cl	3.0×10^5	99	709.6	251.3
^{210}Bi	1.37×10^{-2}	100	1161	389
^{40}K	1.28×10^9	89.3	1311.6	509
^{90}Sr	28.6	100	546	196
^{90}Y	7.3×10^{-3}	100	2284	935

Tabla 4.4. Características más importantes de los radionúclidos utilizados en la medición del plateau del detector proporcional (García León et al., 1984a). Las emisiones β , electrones de conversión de baja energía procedentes del ^{210}Pb y las emisiones α procedentes del ^{210}Po , ambos descendientes del ^{210}Bi , son absorbidas por una lámina de aluminio que rodea a la muestra y que no afecta a las emisiones de este último radionúclido.

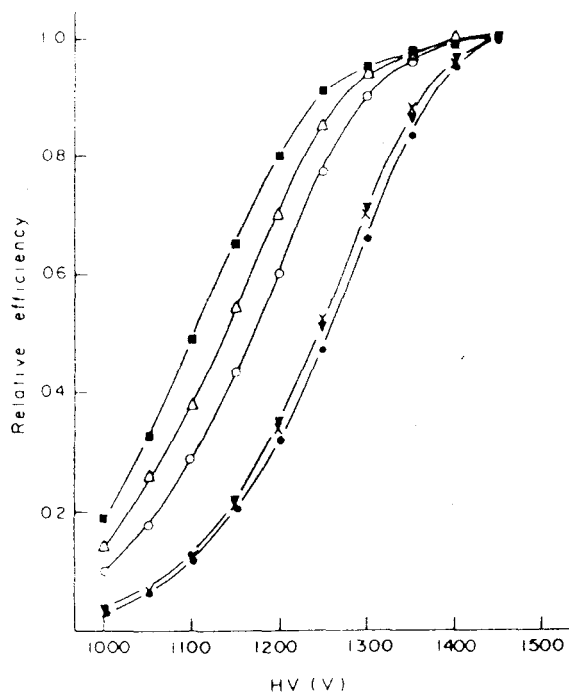


Figura 4.7. Curvas de plateau, con la eficiencia normalizada a su valor respectivo a 1450 V, para las cinco muestras patrón de emisores β ya mencionadas en la Figura 4.6.

la energía comenzarán a un valor más bajo de la tensión aplicada. Por el contrario, cuando el valor de la tensión aplicada es muy alto, todas las partículas β que llegan al detector son contadas y la penetración de los electrones por la ventana del detector es entonces lo que cuenta.

En la Figura 4.7 presentamos las mismas curvas de plateau normalizadas, respectivamente, a su valor a una tensión de 1450 voltios. Podemos ver que los isótopos con una E_{max} más baja presentan el hombro del plateau a un valor de la tensión más bajo. Este efecto se manifiesta claramente para el caso del ^{14}C , ^{147}Pm , ^{99}Tc y ^{36}Cl con $E_{max} = 156.5, 224.7, 294$ y 709.6 keV, respectivamente. Mientras que la diferencia ya no es apreciable entre el ^{36}Cl y el ^{210}Bi ($E_{max} = 1961$ keV, aunque frenado por una cubierta de aluminio).

A la vista de todo lo anterior [García León *et al.*, 1984a]. podemos proponernos estimar la E_{max} de un emisor β usando las propiedades de este detector proporcional. Para ello vamos a considerar el cociente entre la eficiencia que se obtiene a una tensión aplicada de 1200 voltios y la que se obtiene a 1450 voltios. Al cociente entre

esas dos cantidades le vamos a llamar Δ . Se obtienen unos valores de Δ claramente diferenciados para los diferentes emisores β hasta una $E_{max}=700$ keV, a partir de la cual las eficiencias varían muy lentamente. Como veremos más adelante, este método puede ser utilizado para comprobar la pureza de una muestra en la que se espera la presencia de un solo emisor β . En particular, trataremos el caso del ^{99}Tc .

4.2.2 Medidas simultáneas de partículas α y β

Como se ha visto en publicaciones anteriores [García León y García Montaña, 1982], podemos utilizar nuestro detector proporcional para la medida simultánea de emisores α y β .

Como sabemos, una partícula α , que cruce el detector, ioniza mucho más que una β debido a su mayor masa y carga. Por ello, los pulsos originados por partículas α serán de mayor altura y podrán ser separados con una elección adecuada del valor del ULD.

Así, los pulsos generados por partículas β serán contados en la escala B mientras que los pulsos generados por partículas α lo serán en la escala A. Sin embargo, la utilización de una ganancia óptima para el recuento simultáneo de α y β da lugar a una discriminación α/β insuficiente debido a la aparición del "crosstalk".

Se define el crosstalk β , C_β , como la razón entre el índice de cuentas que aparece en la escala A y el que aparece en la escala B cuando se mide la actividad de un emisor β puro. Para el caso del ^{99}Tc resultó que con HV=1450 voltios C_β se anulaba para ULD por encima de 4 voltios, y con HV=1200 voltios se reducía mucho más rápidamente, desapareciendo a partir de 0.54 voltios.

Este resultado se comprobó para los demás emisores β : ^{14}C , ^{147}Pm , ^{36}Cl , ^{210}Pb y ^{40}K ; por lo que se pudo concluir que todos los pulsos por encima de 4V (0.5V) con HV=1450V (1200V) son causados por un emisor α . Como veremos después, usaremos este par de valores de tensión para detectar la presencia de contaminantes emisores α en las muestras de ^{99}Tc .

Para el caso en que contemos partículas α en la escala A, análogamente aparecerá un crosstalk α (razón entre el resultado de la escala B y el resultado en la escala A con un emisor α puro) que perturbará el recuento.

4.3 Sistema de Espectrometría γ

Para la medida de ^{137}Cs en muestras de algas marinas y de agua de lluvia hemos utilizado un sistema de espectrometría γ formado por un detector semiconductor, una serie preamplificador y amplificador, más un analizador multicanal.

El detector utilizado está formado por un cristal de germanio intrínseco (HPGe^4) de tipo coaxial, fabricado por Canberra. Sus características se pueden encontrar con detalle en otros trabajos. Sánchez Angulo [Sánchez Angulo, 1990], en su trabajo sobre medida de ^{137}Cs y ^{99}Tc en sedimentos y turbas, da una buena descripción de dicho sistema.

Una fuente de tensión, regulada a 4000 voltios, sirve para polarizar el detector. Un preamplificador y un amplificador reforman y aumentan la señal de salida y la introducen en el analizador multicanal. En nuestros diferentes análisis, por espectrometría γ , hemos utilizado alternativamente un multicanal Canberra 35 y una tarjeta Nucleus conectada a un PC.

En su modo de operación de análisis por altura de impulsos el analizador multicanal distribuye los pulsos de tensión procedentes del amplificador en 4096 canales o direcciones de memoria.

4.3.1 Cálculo del área de los fotopicos

El cálculo del área se inicia marcando la región de interés que es delimitada por un canal inicial, C_i , y un canal final, C_f . La tarjeta Nucleus tiene una función de búsqueda de pico que, teniendo en cuenta la resolución (FWHM^5), marca automáticamente las regiones de interés para todos los fotopicos.

Se define el valor de la integral, Σ , para un fotopico dado, como la suma, extendida a todos los canales marcados, del número de cuentas que aparece en cada canal del fotopico.

$$\Sigma = \sum_{j=C_i}^{C_f} N_{C_j} \quad (4.7)$$

⁴High Purity Germanium

⁵Full Width at Half Maximum

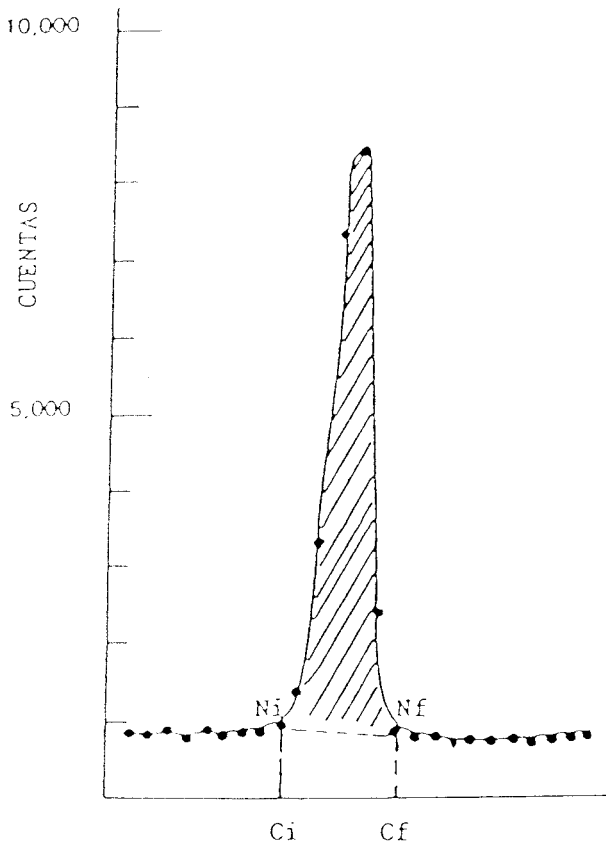


Figura 4.8. Pico fotoeléctrico típico que aparece en un espectro γ . C_i y C_f son los canales inicial y final que definen al pico. Σ se denomina integral del pico y A área del pico. F es, en este caso, el fondo producido por efecto Compton en la zona en del espectro en que se encuentra el pico fotoeléctrico.

El área del fotopico vendrá dada por la diferencia entre el valor anterior, Σ , y el fondo Compton, F , producido por otros emisores γ de energía mayor.

$$A = \Sigma - F \tag{4.8}$$

El valor del fondo se aproxima por el área del rectángulo de base el número de canales de la región de interés y de altura el valor medio del número de cuentas de los cuatro canales situados, respectivamente, a ambos lados del fotopico. En la Figura 4.8 presentamos un fotopico típico de un espectro γ , en él se resaltan los diferentes parámetros que hemos mencionado con anterioridad.

Este método presenta, sin embargo algunos problemas en el caso de que existan dos picos muy próximos. Entonces tenemos dos alternativas.

1. Seleccionar en un espectro de fondo el mismo número de canales que en el espectro de la muestra medida y restar las integrales.
2. Considerar como fondo Compton el área del trapecio cuya base es el número de canales del fotopico y cuyos lados perpendiculares tienen de altura el número de cuentas del canal inicial y final, respectivamente.

En nuestro trabajo hemos considerado más apropiada la segunda opción, ya que los radionúclidos emisores γ de alta energía presentes en la muestra incrementan el valor del fondo Compton, respecto a un espectro que se hubiera tomado sin muestra alguna sobre el detector, sobre el que se sitúan los fotopicos de energías inferiores dando lugar a una sobreestimación de la actividad de la muestra.

4.3.2 Calibración energía-canal

Normalmente hemos utilizado una calibración lineal entre el número de canal y la energía correspondiente. Para ello se introducen en el multicanal los valores de los números de canal correspondiente al pico de aniquilación de positrones (511 keV) y el fotopico del ^{40}K (1460.8 keV) que se encuentran siempre presentes en los espectros de fondo⁶ del detector (Figura 4.9). Pequeñas fluctuaciones, de uno o dos canales, en la ADC⁷ nos han obligado a revisar la calibración energía-canal en la medida de cada muestra. La utilización simple de una recta de calibración ha resultado suficiente para la identificación del emisor correspondiente a cada fotopico.

La elección de la ganancia de amplificación adecuada ($G_a=33$) nos ha permitido contar un rango de energías comprendido entre 0.6 y 1900 keV.

4.3.3 Fondo del detector HPGe

Los radionúclidos presentes en el medio que lo rodea y la radiación cósmica⁸ que incide sobre él dan lugar a la aparición de fotopicos en los espectros de fondo de

⁶Los espectros de fondo se obtienen cuando en el proceso de recuento no se sitúa ninguna muestra frente al detector de germanio. A veces se sitúan los contenedores de muestras vacíos dando lugar a espectros blanco.

⁷ADC = Analog to Digital Converter. Unidad que sirve para distribuir las señales del amplificador al canal correspondiente atendiendo a la altura del pulso.

⁸La radiación cósmica no da lugar a la aparición de fotopicos, al menos directamente, sino que contribuye a aumentar los niveles del continuo Compton en los espectros. La radiación cósmica puede ocasionar reacciones nucleares con elementos estables que rodeen al detector cuyos productos sí sean la causa de picos fotoeléctricos.

nuestro detector.

Para minimizar este efecto, hemos rodeado el detector con un doble blindaje de plomo (de 100 mm de anchura) y de cobre (de 3 mm de anchura) en geometría 4π .

En nuestros espectros de fondo sólo hemos encontrado fotopicos correspondientes a descendientes de las cadenas naturales. La zona correspondiente al fotopico de ^{137}Cs ha sido estudiada especialmente, no encontrándose trazas de este radionúclido en ningún caso, por lo que podemos tomar directamente el área del fotopico, correspondiente a este radionúclido, que aparece en la medida de una muestra para el cálculo de la actividad. En la Figura 4.9 presentamos un espectro de fondo típico de nuestro detector HPGe.

4.3.4 Eficiencia del detector HPGe

El valor de la concentración de actividad, A , de un radionúclido en una muestra, medida por espectrometría γ , viene dado por la expresión:

$$A = \frac{\Sigma - F}{ITM\epsilon_{ph}} \text{ Bq/g} \quad 4.9$$

donde Σ es el área neta encerrada bajo el fotopico correspondiente del espectro que se obtiene al medir la muestra, F es lo mismo para un espectro de fondo, I es la intensidad de la emisión considerada, T es el tiempo de recuento en segundos y M ⁹ es la masa de la muestra en gramos.

El factor ϵ_{ph} es la eficiencia de nuestro detector para ese fotopico. Por diversas causas: autoabsorción en la muestra, absorción entre la muestra y el detector, la geometría de recuento y la probabilidad de efecto fotoeléctrico en el cristal del detector, el número de fotones registrados en nuestro sistema detector es mucho menor que el número de fotones emitidos por la muestra. La eficiencia, ϵ_{ph} , se introduce para corregir esas pérdidas en el cálculo de la actividad.

Durante todos los procesos de medida vamos a mantener fija la geometría de recuento, por lo que quedarán fijados tanto el valor del ángulo sólido como las pérdidas por absorción. Debido a que variaciones menores del 20% en la densidad no afectan a la autoabsorción en la muestra, para energías comprendidas entre 80 y

⁹En caso de muestras líquidas se utiliza el volumen (V), en litros y la concentración de actividad vendrá en Bq/l.

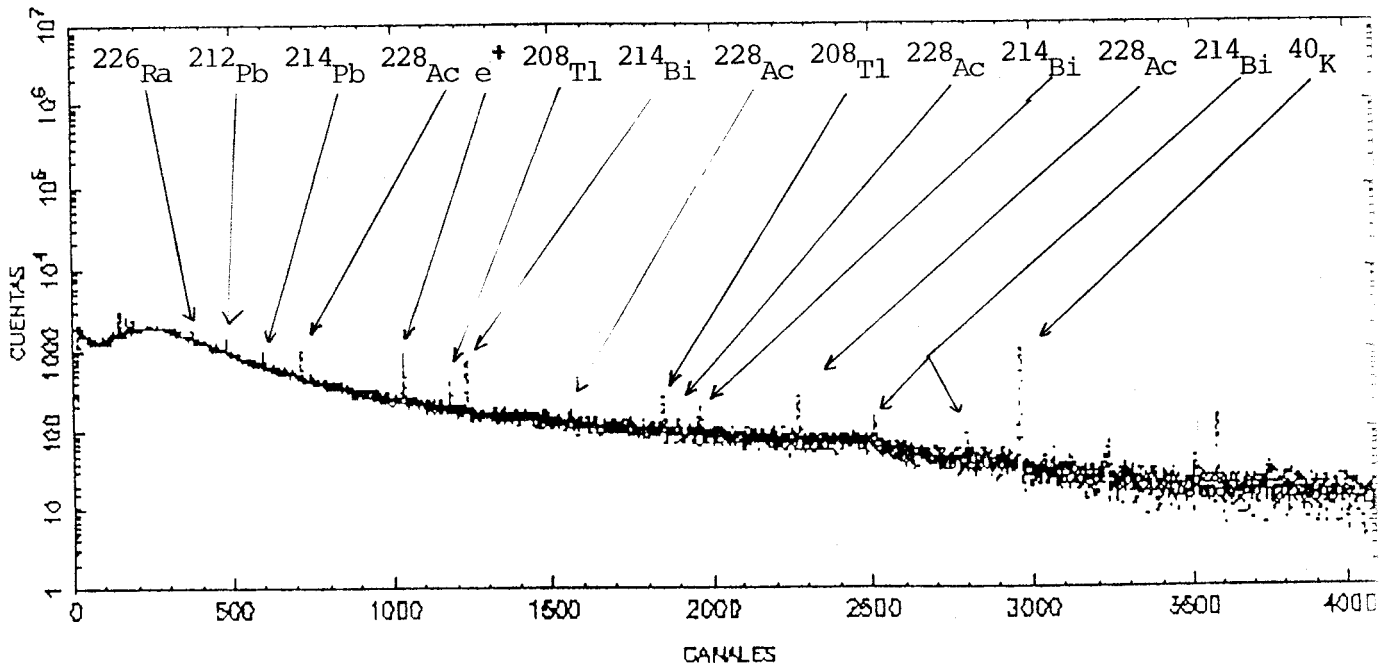


Figura 4.9. Espectro γ de fondo obtenido con nuestro detector HPGe utilizando la tarjeta Nucleus como multicanal.

1800 keV [Roca *et al.*, 1989], podemos utilizar muestras patrón de agua para calcular la eficiencia correspondiente a muestras de algas que ocupen el mismo volumen.

En otros casos, la utilización de un mismo soporte en la medida de la muestra problema y de la muestra de calibración nos permite eliminar esta dependencia. De esta forma, la eficiencia de recuento es sólo función de la energía del fotón γ incidente.

Para la puesta a punto de nuestro detector HPGe [Sánchez Angulo, 1986] se procedió a una calibración eficiencia-energía para muestra puntual utilizando una solución patrón de ^{152}Eu de actividad conocida ($7.5 \pm 0.1 \text{ Bq}/\mu\text{l}$).

Con esta calibración ya efectuada, se calcularon las actividades de dos soluciones patrón de ^{137}Cs y ^{134}Cs respectivamente. Estas dos soluciones son las que se utilizan, a su vez, para la calibración de nuestro detector cuando medimos ^{137}Cs en agua de lluvia.

Efectivamente, al ser sometidas a un proceso radioquímico previo¹⁰ de separación del cesio en las muestras de agua de lluvia, cuando realizamos su medida por espectrometría γ sólo estamos interesados en el fotopico correspondiente al ^{137}Cs (y al ^{134}Cs para el cálculo del rendimiento químico). Por ello, el conocimiento de la eficiencia para esos dos fotopicos es suficiente para la solución de nuestro problema.

Para ello se procedió [Sánchez Angulo, 1986] a aplicar cuidadosamente el mismo procedimiento radioquímico a un volumen de 3 litros de agua marcado con diversos volúmenes de ambas soluciones patrón. Así, asumiendo una recuperación del 100% en ese proceso, se pudo obtener una muestra de referencia de las mismas características que la resultante en los análisis de agua de lluvia.

En el caso de los análisis, por espectrometría γ , de muestras de algas, estamos interesados en conocer la eficiencia de recuento para cualquier energía γ . Por esta razón, hemos utilizado una solución patrón de ^{152}Eu de actividad conocida.

Para evitar problemas de bajas intensidades, solapamiento de picos, la proximidad de picos naturales y la posibilidad de picos suma; se han elegido sólo diez de sus emisiones (Tabla 4.5) que son bien conocidas por trabajos anteriores [Sánchez Angulo, 1986].

Por requerimientos experimentales hemos necesitado realizar espectros de calibración para muestras de agua con diversos volúmenes para poder conocer, de este

¹⁰Una explicación más detallada acerca del procedimiento químico referido se encontrará más adelante en el capítulo correspondiente.

E_γ (keV)	I(%)
121.78	28.40
244.69	7.49
344.27	26.50
411.11	2.21
688.63	0.84
778.89	12.74
964.01	14.40
1112.02	13.30
1299.04	1.61
1407.95	20.70

Tabla 4.5. Fotones del ^{152}Eu utilizados en la calibración.

modo, la dependencia, para cada energía, de la eficiencia en función del volumen de la muestra.

Para cada una de las medidas de calibración hemos procedido a realizar un ajuste lineal por mínimos cuadrados según la expresión

$$\text{Ln}\epsilon_{ph} = a\text{Ln}E_\gamma + b \quad 4.10$$

utilizando el método de cálculo habitual. También hemos probado otros tipos de ajuste como el polinómico u otros más complicados [Sánchez Reyes *et al.*, 1987] que dan una mayor precisión. Sin embargo, en nuestro caso de medida de bajas actividades, nos es suficiente la aplicación del primer ajuste debido a la incertidumbre que se obtiene en las medidas. La mayor sencillez de cálculo nos aconsejan la primera opción.

En la Figura 4.10 presentamos un ejemplo de ajuste lineal $\text{Ln}\epsilon_{ph} - \text{Ln}E_\gamma$. Un resumen de los parámetros de ajuste y los coeficientes de regresión correspondientes se presentan en la Tabla 4.6. De acuerdo con lo que decíamos anteriormente obtenemos un coeficiente de regresión muy próximo a 1 y una precisión suficiente para nuestros propósitos.

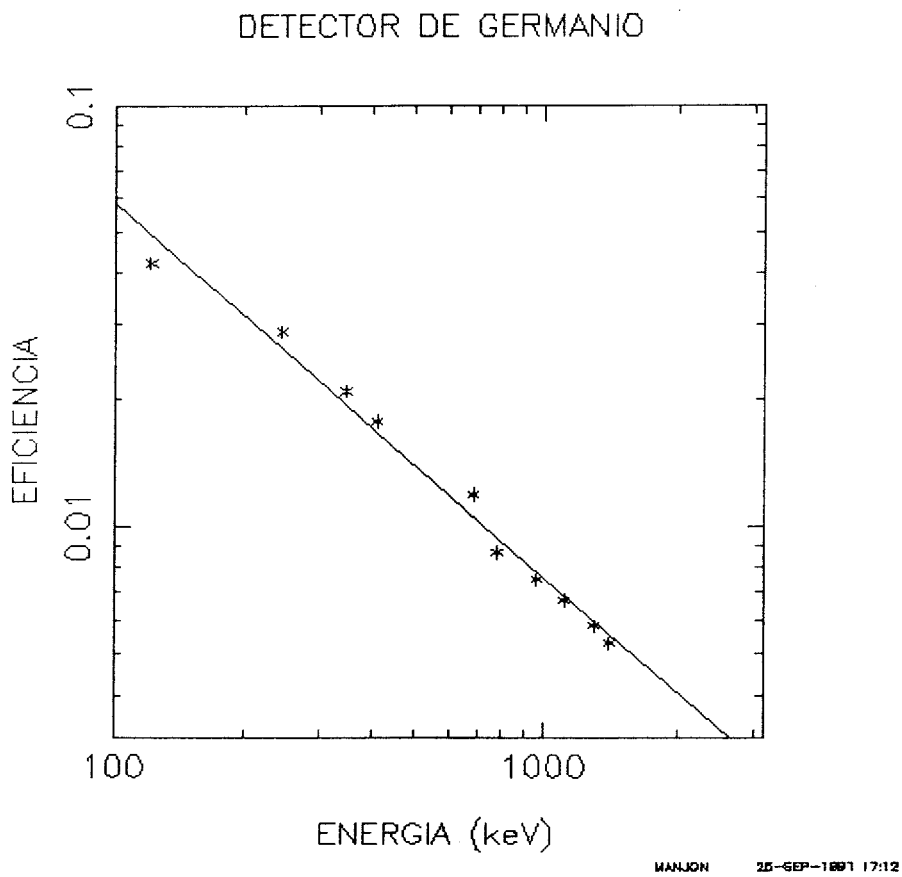


Figura 4.10. Eficiencia frente a Energía para una muestra normalizada de algas a la que se le ha añadido una cantidad conocida de ^{152}Eu .

Volumen (ml)	a	b	r
50	1.21±0.09	-0.89±0.01	-0.996
100	0.88±0.09	-0.87±0.01	-0.995
150	0.78±0.10	-0.88±0.01	-0.995
200	0.74±0.11	-0.88±0.02	-0.994
250	0.04±0.09	-0.83±0.01	-0.994

Tabla 4.6. Ajustes eficiencia - energía, de acuerdo con la recta de calibración $\ln(Ef) = a + b \ln(En)$, para distintos volúmenes de agua destilada en la geometría de recuento.

Hemos realizado cinco ajustes eficiencia-energía para distintos volúmenes de agua comprendidos entre 50 y 250 ml. A partir de ellos hemos calculado la eficiencia de recuento, en función del volumen, para diferentes valores de la energía que serán de nuestro interés. Estos valores de la energía corresponden a los fotopicos más intensos que producen los emisores γ naturales y el ^{137}Cs que se encuentran presentes, presumiblemente, en las muestras que van a ser objeto de nuestro estudio. Estos resultados los presentamos en la Tabla 4.7.

Con estas curvas de calibración procedemos a calcular la eficiencia correspondiente a muestras de algas, asumiendo un valor medio para la densidad de las muestras de 0.84 kg/dm^3 , teniendo en cuenta el volumen que ocupan. La aplicación de estas curvas de calibración, obtenidas con muestras de agua, a muestras de algas se puede hacer considerando despreciable la diferencia de autoabsorción de los fotones de alta energía (por encima de 180 keV) que se puede producir por las variaciones de densidad de unas muestras a otras.

En la Figura 4.11 presentamos los ajustes correspondientes a la energía del fotopico del ^{137}Cs (^{137m}Ba) de la eficiencia en función de la masa. Como se observa en dicha figura los valores obtenidos en muestras de agua son comparables a los que se obtienen directamente en muestras de algas. Las diferencias que aparecen en los ajustes pueden explicarse, sobretodo, por posibles fenómenos de inhomogeneidad en las muestras de algas que dan lugar a una sobreestimación de la eficiencia. En cualquier caso, los ajustes realizados con ambos conjuntos de muestras de calibración no afectan al resultado final del cálculo de la actividad.

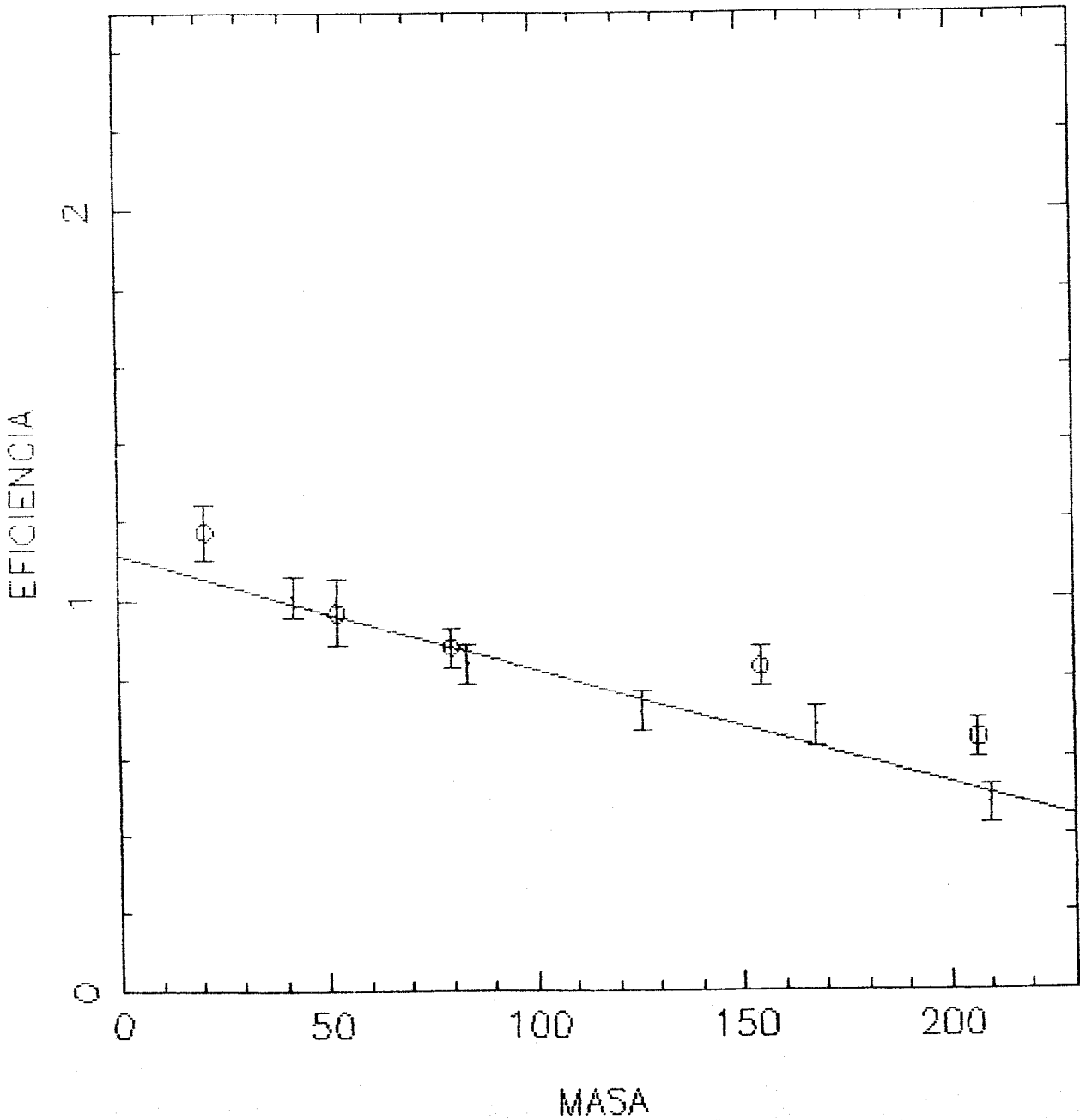


Figura 4.11. Eficiencia (%) en función del volumen de la muestra de algas. Esta calibración se ha utilizado para la medida de muestras de algas, por espectrometría γ , utilizando un recipiente de aluminio.

Energía (keV)	a	b	r
185.7	3.35±0.22	$(-6.92±1.64) \times 10^{-3}$	-0.95
238.6	2.69±0.16	$(-5.54±1.23) \times 10^{-3}$	-0.95
352.0	1.90±0.11	$(-3.88±0.82) \times 10^{-3}$	-0.96
583.1	1.21±0.07	$(-2.48±0.51) \times 10^{-3}$	-0.96
609.4	1.16±0.06	$(-2.30±0.48) \times 10^{-3}$	-0.96
661.6	1.11±0.06	$(-2.44±0.34) \times 10^{-3}$	-0.98
727.2	1.00±0.06	$(-2.02±0.41) \times 10^{-3}$	-0.96
911.1	0.81±0.05	$(-1.62±0.35) \times 10^{-3}$	-0.96
1460.8	0.54±0.03	$(-1.08±0.19) \times 10^{-3}$	-0.97

Tabla 4.7. Ajustes eficiencia (%) - volumen (ml) para cada energía de interés de acuerdo con la ecuación $Ef = a + b V$. r es el coeficiente de regresión.

4.4 Detector INa(Tl)

Para la medida del rendimiento químico en el proceso de separación de ^{99}Tc de muestras naturales hemos contado sucesivamente con dos detectores, de 3'×3' y 4'×4' respectivamente, de INa(Tl). Dichos detectores han sido conectados a la electrónica tradicional de preamplificador/amplificador, siendo registrados los pulsos en un multicanal Canberra Serie 30.

Aunque estos detectores tienen una resolución de pico fotoeléctrico mucho peor que los detectores de cristal semiconductor, su utilización es posible ya que medimos sólo un radionúclido, ^{99m}Tc , y no es necesario proceder a la identificación de picos. Además, los detectores de centelleo, uno de los cuales es el INa(Tl), tienen la ventaja sobre los detectores de semiconductor de contar con una mayor eficiencia de recuento.

Como ya sucedía con los otros detectores citados anteriormente hemos protegido al detector con un blindaje de plomo en geometría casi 4π para reducir el fondo ambiental.

4.5 Sistema de Espectrometría α

Describimos en esta sección las características más importante de un sistema de espectrometría α , refiriéndonos a la cadena de medida utilizada en el International Laboratory of Marine Radioactivity (OIEA) de Mónaco que se ha utilizado para la medida de los niveles de transuránidos en muestras de algas recogidas en la costa de Andalucía. Un sistema de espectrometría α , similar al que vamos a describir, se ha utilizado en la Universidad de Sevilla para el análisis de isótopos de uranio en las mismas muestras.

El poder de penetración de la radiación α es muy bajo: algunos centímetros en el aire, algunas decenas de micras en el agua o en tejidos orgánicos y es suficiente una hoja de papel para detenerla. Por esta razón el recuento se realiza en condiciones de vacío.

Las muestras se colocan ante detectores de barrera de superficie de Si que tienen las siguientes características [Ballestra *et al.*, 1991]:

- Superficie sensible: 300 a 500 mm², según detector.
- Eficiencia de detección: variable, entre 0.2 y 0.3.
- Resolución: varía según la calidad del depósito que aparece tras la electrodeposición, alrededor de 30-50 keV.
- Ruido de fondo: en general inferior a 0.001 cpm en la región de interés.

Debido a la interacción entre la radiación α y el detector, la energía cinética de la partícula se pierde por frenado en la región activa del detector, donde existe un campo eléctrico creado por la aplicación de una tensión de polarización externa (Figura 4.12).

La radiación crea en el cristal, por interacción con la materia, un gran número de portadores de carga, arrancando los electrones de valencia y dejando los átomos con carga positiva, lo que se denominan *huecos*. Se da la circunstancia de que el número de pares electrón-hueco creados es proporcional a la energía de la radiación.

La radiación se absorbe completamente en el cristal si el volumen activo del detector es lo suficientemente grande para contener en su interior todo el recorrido de la radiación. Nuestro sistema podrá diferenciar las energías correspondientes a cada emisión α con tal de que el campo eléctrico resultante de la polarización sea suficiente para evitar la recombinación de los pares electrón-hueco formados.

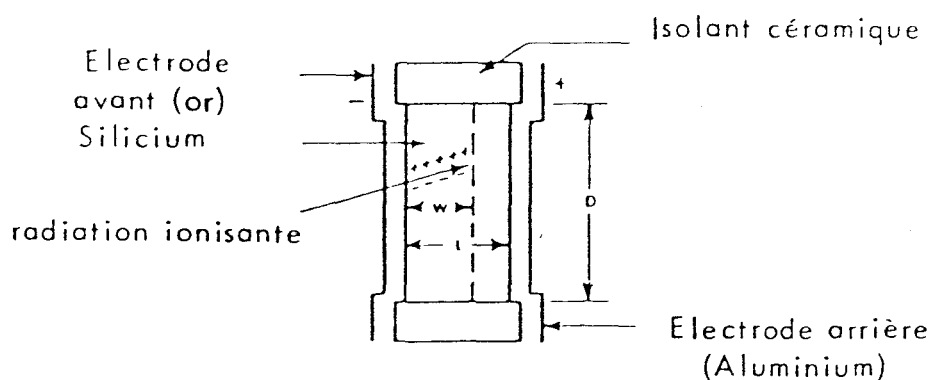


Figura 4.12. Esquema de un detector de barrera de superficie.

En condiciones normales, una tensión de 50 a 100 voltios y una profundidad de volumen activo entre 100 y 200 micras permiten detectar energías comprendidas entre 0.05 y 10 MeV. Las cargas así creadas se recogen en los electrodos y dan lugar a una señal eléctrica que es proporcional a la energía de la desintegración α considerada.

Como la señal eléctrica es demasiado débil para ser registrada directamente se le somete a un proceso de preamplificación y amplificación antes de analizar y almacenar en una memoria de 1024 canales, que se pueden utilizar en cuatro partes independientes de 256 canales en conjunción con un distribuidor de señales (Figura 4.13). El selector de amplitudes, multicanal, consiste esencialmente en un convertidor analógico-digital que transforma la amplitud de la señal en un tren de impulsos periódicos cuyo número es proporcional a esta amplitud y representa la dirección del canal de la memoria en donde se cuenta esa señal.

Cada canal puede registrar todo impulso correspondiente a una fracción constante del rango energético correspondiente a la totalidad del espectro. Este rango, de 4 MeV, se selecciona, entre la gama de emisores α , por el amplificador. Para un espectro de 256 canales la elección corresponde a aproximadamente 15.6 keV por canal.

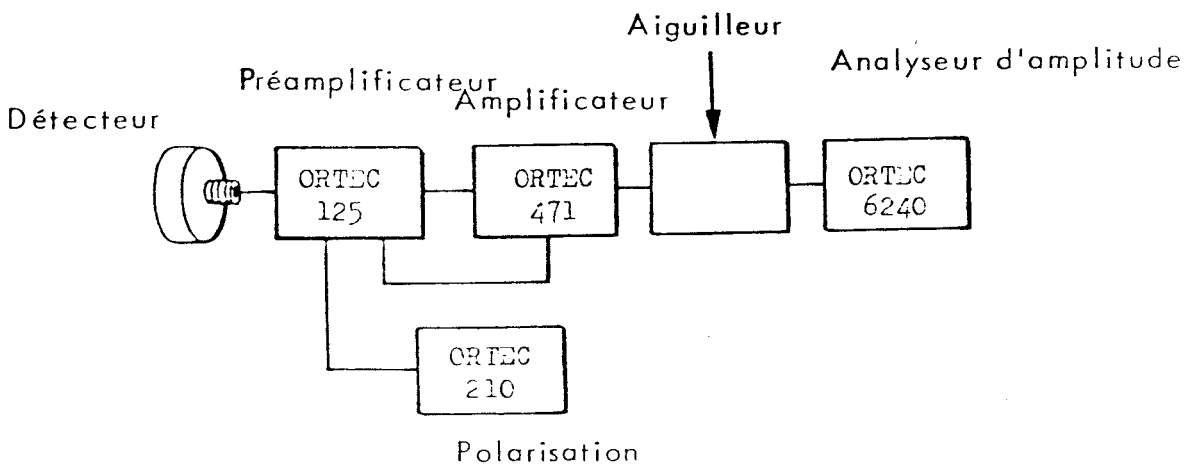


Figura 4.13. Esquema de una cadena de espectrometría α .

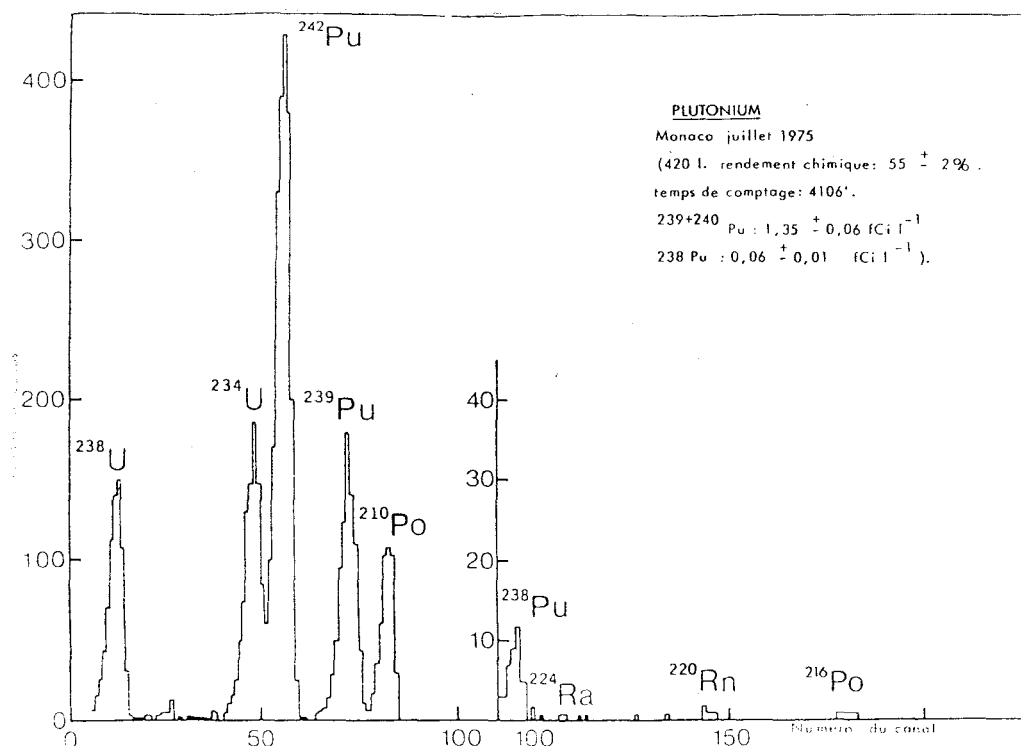


Figura 4.14. Típico espectro α obtenido en la medida de una muestra natural.

El conjunto de detección y recuento de espectrometría α comprende entonces: un detector de barrera de superficie (cristal semiconductor de Si), un preamplificador ORTEC tipo 125, un amplificador ORTEC tipo 471, un analizador multicanal ORTEC tipo 6240A, así como una impresora TTY (Figura 4.13).

Gráficamente, el resultado obtenido es una sucesión de picos de forma asimétrica: la pendiente izquierda se ve afectada por las pérdidas de energía debido, entre otras causas, a las imperfecciones de la fuente electrodepositada que no es siempre lo suficientemente fina.

Los otros factores que son responsables de la anchura de los picos son el poder de resolución de la cadena de recuento que es del orden de unas decenas de keV (la del detector es del orden de 20 keV) así como, en el caso de ciertos radioisótopos, la emisión múltiple de radiaciones α de energías muy próximas (ejemplo: el ^{241}Am tiene una emisión de 5.49 MeV (85%) y otra de 5.44 MeV (13%)). En la Figura 4.14 presentamos un típico espectro α .

La calibración energía-canal en una cadena de espectrometría α consiste en es-

tablecer una relación $E=f(i)$, donde E es la energía de la radiación α incidente e i es el número de canal. La utilización de fuentes de energías conocidas (^{244}Cm , ^{241}Am , ^{239}Pu , ^{233}U , ^{237}Np) nos permite poner en evidencia el carácter lineal de la relación

$$f(i) = a + b i \quad (4.11)$$

obteniéndose coeficientes de correlación, r , de 0.999. Lo cual prueba la validez de la aproximación [Radenac, 1983].

Para determinar la actividad de una muestra es necesario conocer la respuesta del detector ante una fuente de emisiones α caracterizada por una actividad (desintegraciones por segundo) dada. La probabilidad de detección de una partícula α depende de varios factores: geometría de la fuente, naturaleza y dimensiones del detector y distancia fuente-detector (noción de ángulo sólido).

La eficiencia $\epsilon(d)$, expresada en tanto por uno, que depende de la distancia fuente-detector, puede calcularse según la expresión.

$$\epsilon(d) = \frac{\Sigma(d)}{A I t} \quad (4.12)$$

en donde

- $\Sigma(d)$ es el área total del pico tras sustraer, eventualmente, el ruido de fondo.
- A es la actividad conocida de la fuente calibrada (en Becquerelios).
- t es el tiempo de medida (en segundos).
- I es la intensidad de la emisión expresada en tanto por uno.

La eficiencia del sistema de medida disminuye conforme la distancia fuente-detector aumenta. Sin embargo, la anchura de los picos disminuye también conforme dicha distancia aumenta, encontrándose una resolución mejor. Por ello es necesario llegar a una solución de compromiso para elegir el valor de la distancia fuente-detector óptimo.

La medida de la actividad de una fuente obtenida tras aplicar un procedimiento radioquímico a una muestra natural se puede calcular, entonces, según la expresión:

$$A = \frac{\Sigma}{\epsilon(d) t I Rq} \quad (4.13)$$

donde Σ es el área del pico, $\epsilon(d)$ es la eficiencia del detector, Rq es el rendimiento químico del análisis, I es la intensidad de la emisión α y t es el tiempo de medida.

En el caso de que tratemos multipletes el cálculo de la actividad se suele hacer mediante aproximaciones. Así, tenemos métodos de convolución, que requieren la utilización de grandes medios informáticos; o métodos semiempíricos basados en la diferencia relativa entre los máximos de los picos que forman el multiplete.

Capítulo 5

METODOS RADIOQUIMICOS

5.1 ^{137}Cs en agua de lluvia

En la Figura 5.1 presentamos un esquema del procedimiento radioquímico que hemos aplicado para el análisis de las concentraciones de ^{137}Cs y ^{99}Tc en una misma muestra de agua de lluvia. Para la extracción del cesio de muestras de agua de lluvia utilizamos una técnica de separación por adsorción [Sánchez Angulo y García León, 1988], [García León *et al.*, 1988]. Se añade 0.1 g/l de AMP a 50 l de agua de lluvia previamente acidificada. La mezcla se deja decantar durante aproximadamente 8 horas y se desecha el sobrenadante. El volumen restante se deja decantar de nuevo durante toda la noche. Finalmente se realiza una filtración, con un filtro circular de diámetro fijo de poro fino. El diámetro se fija para que coincida con el de la superficie superior del detector HPGe. El filtro, seco y convenientemente protegido, se almacena hasta su posterior medida.

A pesar de que el proceso de adsorción de cesio por AMP da rendimientos químicos cercanos al 100 %, el hecho de tratar grandes volúmenes de agua (que da lugar a pérdidas fortuitas de AMP) aconsejan la utilización de un trazador para la medida del rendimiento químico del proceso.

Hemos utilizado ^{134}Cs ($T_{1/2}=2.06$ a) como trazador, añadiendo una actividad conocida de una solución patrón del mismo (181 ± 6 Bq/ μl [30.06.86]) al comenzar el análisis. El rendimiento químico se obtiene al medir el área del fotopico de la emisión de 604.699 keV del ^{134}Cs utilizando la expresión:

$$R = \frac{\Sigma_{net}}{vA\epsilon It} \quad 5.1$$

donde Σ_{net} es el número de cuentas registradas bajo el fotopico, v el volumen de la disolución de ^{134}Cs añadido, A la actividad por unidad de volumen de dicha disolución, ϵ es la eficiencia de recuento para el fotón considerado en esa geometría, I su intensidad de emisión, y t el tiempo de recuento.

La eficiencia, ϵ correspondiente al ^{134}Cs , en la geometría de recuento, se ha tenido que calcular previamente de acuerdo con lo expuesto en la Sección 4.3.4.

Una vez conocidos los diversos factores que influyen en su cálculo (rendimiento químico del proceso y eficiencia del sistema de espectrometría γ para la geometría de recuento y la energía de 661.6 keV), la actividad de ^{137}Cs presente en la muestra de agua de lluvia analizada se obtiene según la expresión:

$$A = \frac{\Sigma_{net}}{R \times \epsilon \times I \times t \times V} \quad (5.2)$$

donde Σ_{net} es el número de cuentas netas registradas bajo el fotopico correspondiente al ^{137m}Ba , R es el rendimiento químico del proceso calculado según la expresión 5.1, ϵ es la eficiencia de recuento para el fotón de 661.6 keV en esa geometría, I es la intensidad de la emisión, t es el tiempo de recuento y V es el volumen de la muestra. Si el tiempo de recuento se da en segundos y el volumen de la muestra en litros, la actividad calculada vendrá dada en Bq/l.

La utilización de este método tiene la ventaja añadida de permitir el análisis subsiguiente, en la misma muestra, del tecnecio presente en ella. Comprobaciones realizadas anteriormente han dado como consecuencia que el tecnecio presente en el agua de la muestra no es afectado por la adición, y posterior filtración, del AMP. Este resultado nos conduce a la realización simultánea de medidas de ^{137}Cs y ^{99}Tc en la misma muestra y nos permite un estudio más detallado acerca de la presencia de radionúclidos artificiales en agua de lluvia.

5.2 ^{99}Tc en agua de lluvia

El tecnecio, en su estado de valencia más bajo (+IV), coprecipita con $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en medio básico. Por ello, se procede en primer lugar a una reducción y precipitación

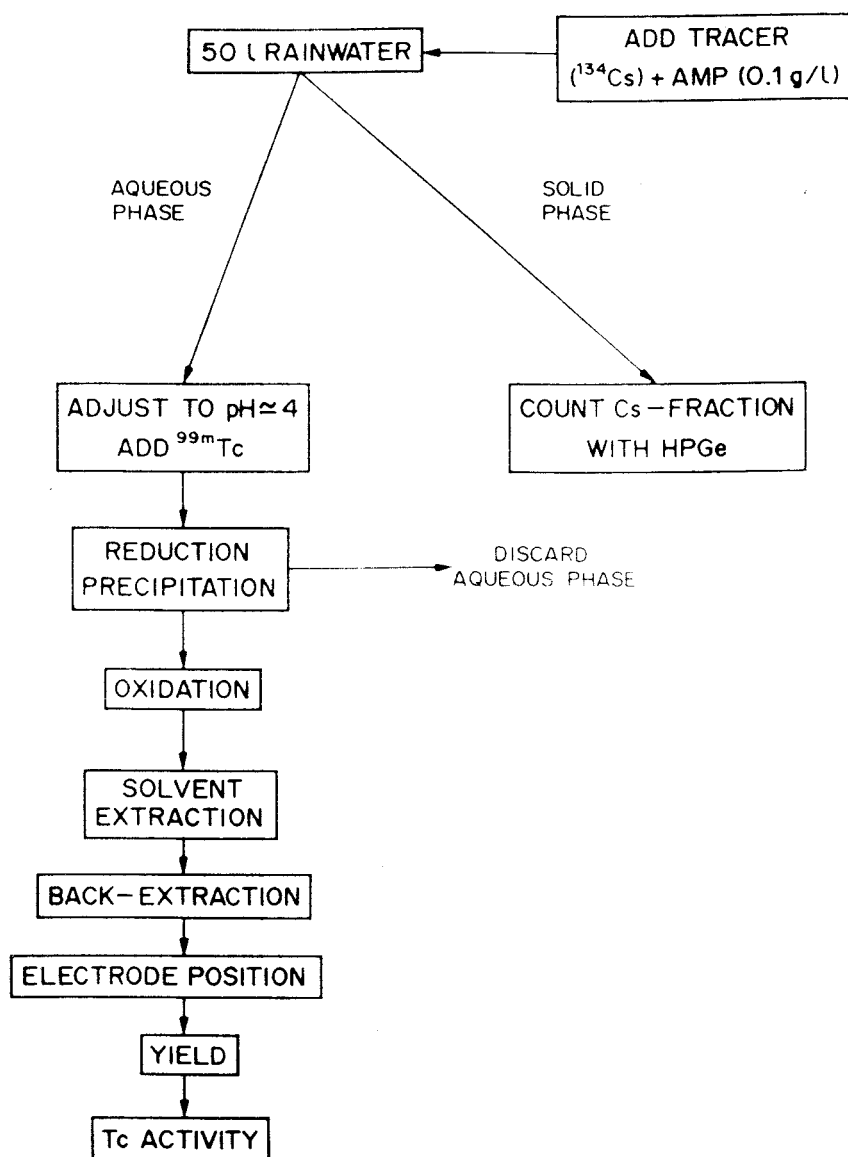


Figura 5.1. Esquema del método radioquímico aplicado a muestras de agua de lluvia para el análisis de la concentración de ^{137}Cs y ^{99}Tc .

para la extracción de tecnecio del volumen ($\simeq 50$ l) de agua de lluvia [Sánchez Angulo y García León, 1988].

El tecnecio se encuentra presente en las soluciones acuosas en forma de TcO_4^- . Para reducirlo a Tc(IV) se añaden, a pH=3-4 para una mejor precipitación, 0.7 g/l de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Además se añaden 0.3 g/l de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ para facilitar la coprecipitación posterior del tecnecio.

Una vez que el proceso de reducción se puede considerar concluido ($\simeq 1$ hora) se realiza la precipitación de Fe^{3+} y Tc(+VII) añadiendo NH_4OH cuidadosamente.

Cuando la precipitación se ha producido eliminamos el sobrenadante mediante dos procesos consecutivos de decantación y centrifugación. El precipitado obtenido se disuelve en 300 ml de H_2SO_4 3M y se calienta añadiéndole 60g de $(NH_4)_2S_2O_8$ y 10 ml de H_2O_2 . De esta forma conseguimos oxidar nuevamente el tecnecio recogido y podemos pasar a la siguiente etapa del método. El hierro añadido al principio puede estorbar el proceso de oxidación del tecnecio, por lo que los agentes oxidantes se deben añadir en grandes cantidades.

La solución se filtra y se calienta de nuevo añadiendo 10 g de $(NH_4)_2S_2O_8$ y 3 ml de H_2O_2 para asegurar la oxidación.

Una vez enfriada, la solución de H_2SO_4 3M el ^{99m}Tc se extrae con 15 ml de tributilfosfato (TBP), previamente equilibrado con un volumen igual de H_2SO_4 4.5M, utilizando 2 ml de HF como agente coadyuvante para la formación de compuestos complejos [Anderson, 1987]. La extracción, agitando la mezcla durante dos minutos, sólo se produce eficazmente si todo el tecnecio se encuentra en su estado de valencia (+VII) [García León y Sánchez Angulo, 1986].

Después de esperar 15 minutos para la separación de fases, eliminamos la fase acuosa (inferior) y lavamos la fase orgánica (superior) con 25 ml de H_2SO_4 3M y 0.5 ml de HF. Eliminamos de nuevo la fase acuosa y diluimos la fase orgánica en 30 ml de xileno. Añadiendo 15 ml de una solución NaOH 2M conseguimos traspasar el tecnecio a la fase acuosa. La disolución de sosa así obtenida se somete a un proceso de electrólisis haciendo pasar una corriente de 0.35A durante dos horas. En este proceso el tecnecio se fija en una plancheta de acero inoxidable de 2 cm de diámetro que ha actuado de cátodo durante todo el proceso de electrólisis anterior.

Para el cálculo del rendimiento químico añadimos al comienzo del análisis unos 1500 Bq de ^{99m}Tc ($T_{1/2}=6.02$ h). Para ello se colocan las muestras obtenidas en nuestro detector de INa(Tl) 3'x3' y se mide el fotopico de 140 keV que emite el ^{99m}Tc . Este resultado se compara con el obtenido al medir una muestra patrón, marcada

con la misma actividad añadida a la muestra de agua, de la misma geometría y se obtiene el rendimiento químico.

Llamando Σ_1 al área del fotopico obtenida para la muestra problema y Σ_2 al área del fotopico que produce la muestra patrón, en el mismo tiempo, tenemos que el rendimiento químico, R_q , vendrá dado por la expresión:

$$R_q = \frac{\Sigma_1}{\Sigma_2 e^{-\lambda t}} \quad 5.3$$

donde t es el periodo de tiempo que pasa entre el recuento de la muestra patrón y de la muestra problema y $\lambda = \ln 2 / T_{1/2}$ es la constante de desintegración para el ^{99m}Tc .

5.3 ^{137}Cs en algas

Para la medida de ^{137}Cs , y de emisores γ naturales, en muestras de algas, hemos procedido a su análisis por espectrometría γ .

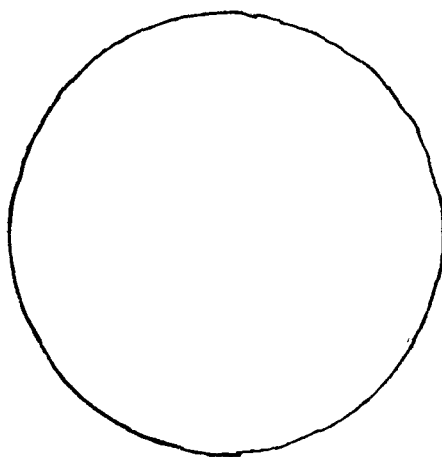
Para ello las algas, tras su recogida, son sometidas a un pretratamiento que da como resultado una muestra normalizada de la cual podemos calcular, con una precisión adecuada, su eficiencia de recuento.

Dicho pretratamiento ha consistido en lavar con agua del mar, secar y pulverizar las algas recogidas. Las muestras, convertidas en polvo seco, se han situado en el interior de unas tarrinas de aluminio (ver Figura 5.2) y se han situado frente al detector HPGe.

5.4 ^{99}Tc en algas

El método radioquímico que hemos utilizado para la medida de ^{99}Tc en muestras de algas [Manjón y García León, 1990] es una evolución del método utilizado en el análisis de tecnecio en muestras vegetales [Martínez Lobo *et al.*, 1986], aunque se pueden encontrar precedentes de esta técnica de análisis muy anteriores [Holm *et al.*, 1984]. Un esquema del procedimiento radioquímico aplicado a muestras de algas se presenta en la Figura 5.3.

Se toma una masa, entre 15 y 30 g, de una muestra de alga que ha sido previamente desecada y pulverizada. La cantidad de alga que se toma ha resultado ser



Diámetro 107 mm

Altura 43 mm

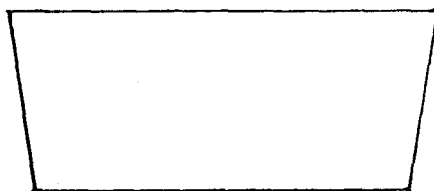


Figura 5.2. Tarrina de aluminio utilizada como soporte de las muestras de algas (polvo seco) para su medida por espectrometría γ

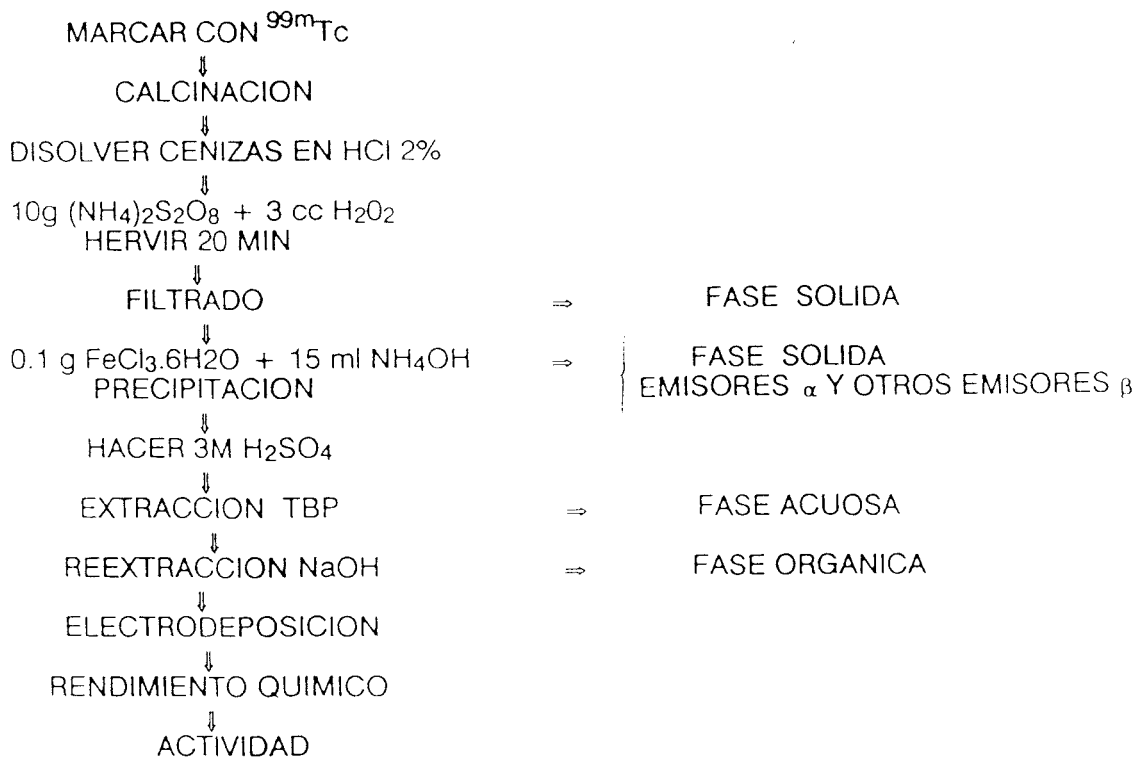


Figura 5.3. Esquema del método radioquímico aplicado a muestras de algas para el análisis de la concentración de ⁹⁹Tc.

muy importante a lo largo de nuestros trabajos, ya que es necesario incrementarla en aquellas muestras cuya concentración de tecnecio se presume muy baja. Sin embargo los análisis realizados demuestran que el tratamiento de grandes masas ($\approx 30\text{g}$) suelen dar rendimientos químicos muy bajos por lo que es necesario tener en cuenta ambos fenómenos para conseguir muestras con actividades por encima de los límites de detección de nuestro detector GM. A la muestra se le añaden, antes de todo el proceso, unos 1500 Bq de ^{99m}Tc , para el cálculo del rendimiento químico.

Las muestras se someten a un proceso de calcinación a 600°C con objeto de eliminar la materia orgánica. Se añade ácido oxálico eventualmente para acelerar el proceso de calcinación.

Las cenizas se disuelven en HCl 2% para que el tecnecio del alga pase a la disolución acuosa en forma de sal soluble. Al mismo tiempo se inicia el proceso de oxidación del tecnecio añadiendo $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ y H_2O_2 y calentando la mezcla suavemente durante unos minutos.

Añadimos a la disolución FeCl_3 [García León y Sánchez Angulo, 1987] y provocamos una precipitación de hidróxidos añadiendo NH_4OH hasta que la disolución tenga pH básico. En el precipitado, que se desecha, se recogen una gran cantidad de emisores α y/o β que podrían interferir en la medida de la actividad del ^{99}Tc . El tecnecio, que se encuentra en su más alto estado de oxidación, permanece en disolución¹.

A la disolución resultante se le añade H_2SO_4 suficiente para que se encuentre en una concentración 3M. A esta disolución se le aplica el método de extracción solvente con TBP ya señalado en la sección anterior para muestras de agua de lluvia y la electrodeposición. Finalmente se calcula el rendimiento químico.

5.4.1 Estudio del control de la calidad de los análisis

El método radioquímico utilizado en el análisis de ^{99}Tc en muestras vegetales, y en este caso aplicado a algas marinas, es muy complejo. El papel jugado por el trazador del proceso, ^{99m}Tc , sobretodo en el proceso de calcinación, ha sido un tema de discusión, desde hace tiempo, en nuestro laboratorio [Martínez Lobo, 1985]. Por ello, durante los últimos diez años se han ido desarrollando varios ejercicios de intercomparación, con otros laboratorios, con objeto de asegurar la buena calidad de nuestras medidas [García León, 1982)]. Los resultados de tales ejercicios nos han permitido asegurar hasta ahora un buen grado de fiabilidad en nuestras medidas.

¹Recuérdese que en el caso de la precipitación del tecnecio con el hierro, en el análisis de agua de lluvia, al añadirse NH_4OH , se requeriría el estado de oxidación (+IV)

Muestra	Actividad (Bq/g)	R(%)	Δ
AG-I-2 (1)	114±7	27±2	0.38
AG-I-2 (2)	85±5	54±2	0.36

Tabla 5.1. Concentración de actividad (A), rendimiento químico (R) y valor de Δ obtenidos en una muestra de calibración que se le ha aplicado el método de extracción para el ^{99}Tc .

Además, hemos podido comprobar también la bondad del método utilizado por nosotros para la identificación del ^{99}Tc .

Continuando con esa serie de experimentos de control de la calidad analítica de nuestras medidas de ^{99}Tc , hemos aplicado nuestro método radioquímico a una muestra de algas, *AG-I-2*, utilizada en un ejercicio de intercomparación del OIEA [Ballestra, 1990].

A las muestras, una vez tratadas químicamente y medido el rendimiento químico correspondiente, se les midió su actividad β utilizando nuestro contador Geiger-Mueller de flujo de gas. Los resultados que hemos obtenido los presentamos en la Tabla 5.1. En la columna 2 se encuentra la actividad calculada para cada alícuota de la muestra, en la columna 3 el rendimiento químico obtenido y en la columna 4 el valor de Δ que se utiliza para la identificación del ^{99}Tc .

El valor medio obtenido en el ejercicio de intercomparación fue de 79.1 Bq/g, con un rango de resultados entre 62.9 y 105.8 Bq/g. En el caso de la alícuota *AG-I-2 (2)*, el resultado obtenido se encuentra en el centro del intervalo. Es un valor plenamente compatible con el valor medio y se ha obtenido con un rendimiento químico que se puede considerar alto para este tipo de análisis.

En el caso de la alícuota *AG-I-2 (1)*, el rendimiento químico del proceso fue mucho menor. La actividad obtenida fue más alta, quedando ligeramente por encima del rango de valores encontrado en el ejercicio de intercomparación. Esto podría llevarnos a pensar que, en los casos en que el rendimiento químico es muy pequeño, el resultado de la actividad puede quedar sobrevalorado. Sin embargo, a pesar del pequeño rendimiento químico obtenido en la alícuota (1), su resultado, que se

desvía en un 42 % del valor medio, puede considerarse compatible con el rango de intercomparación, cuyo valor máximo se desvía en un 32 % del valor medio.

Además, hemos procedido a identificar el radionúclido presente en la muestra analizada utilizando nuestro contador proporcional de flujo de gas. Los valores de Δ que se obtuvieron fueron de 0.379 ± 0.004 y 0.361 ± 0.003 para cada alícuota de la muestra AG-I-2. El valor de Δ hallado para una muestra de ^{99}Tc fue de 0.396 ± 0.012 , que es adecuadamente compatible con los otros dos.

Con todo lo anterior, considerando que tampoco se obtuvo ninguna contribución α a la actividad de la muestra, podemos concluir diciendo que se comprueba una vez más la buena calidad de la aplicación de nuestro método radioquímico para el análisis de ^{99}Tc a muestras de algas.

5.5 Transuránidos en algas

Presentamos a continuación el método radioquímico que hemos utilizado en el International Laboratory of Marine Radioactivity (OIEA) de Mónaco para el análisis de elementos transuránidos en muestras de algas recogidas en la costa de Andalucía [Ballestra *et al.*, 1978].

El objetivo de este procedimiento es la determinación de los niveles de elementos transuránidos por espectrometría α . Para ello se requiere que el procedimiento químico aplicado pueda eliminar, no sólo los emisores α naturales que producen interferencias, sino también algunos elementos estables como hierro, lantánidos, etc. que podrían afectar a la resolución de los picos del espectro α cuando son electrodepositados junto con los transuránidos en los discos utilizados para realizar el recuento de actividad. Los lantánidos y los actínidos muestran un comportamiento químico muy similar. Por ello hemos de realizar una serie de pasos de purificación para eliminar los lantánidos, especialmente en las determinaciones de Am/Cm. En la Figura 5.4 presentamos un esquema general de los pasos de separación para medir elementos transuránidos.

Pretratamiento

A la muestra de algas ($\simeq 50$ g de peso seco), previamente pulverizadas, se le añaden los trazadores del proceso radioquímico (normalmente 1-2 dpm tanto de ^{242}Pu como de ^{243}Am). Después se calcina a 550°C durante 24 horas. Se mezcla medio gramo de ácido oxálico por cada 10 g de muestra para facilitar la calcinación. Un vez finalizada la calcinación se añade HNO_3 concentrado a las cenizas en el vaso de cerámica y se calienta hasta evaporar la disolución. El vaso de cerámica, con las

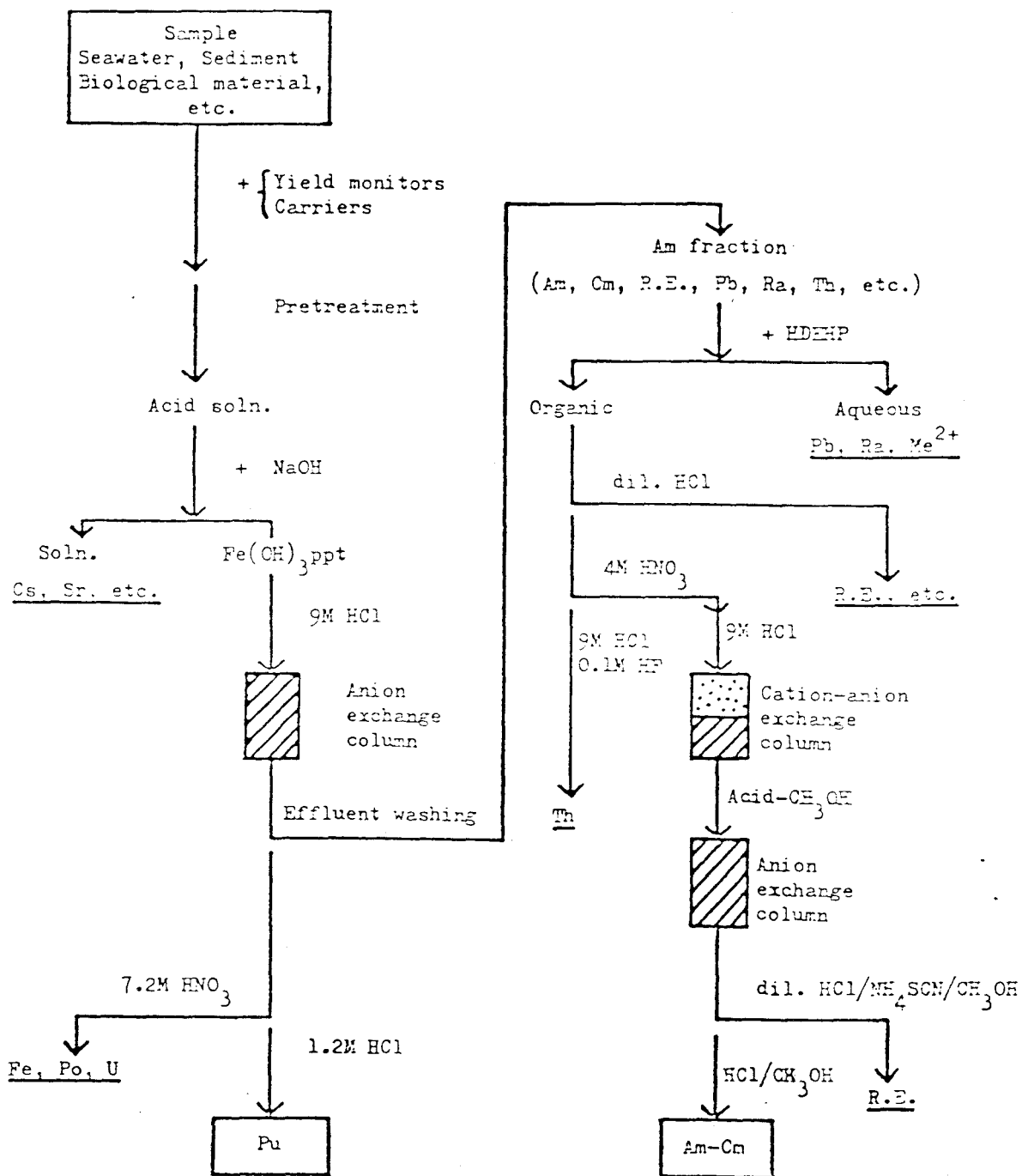


Figura 5.4. Esquema del método radioquímico aplicado a muestras de algas para el análisis de la concentración de elementos transuránicos.

cenizas aciduladas, se calienta a 400-500°C durante varias horas. Este tratamiento facilita la disolución de las cenizas. Las cenizas se atacan con agua regia y H_2O_2 y se realizan varias precipitaciones de $Fe(OH)_3$.

Separación del plutonio

La siguiente fase del procedimiento tiene como finalidad la separación del plutonio de la muestra [Ballestra *et al.*, 1979]. El precipitado de hidróxido férrico obtenido tras el pretratamiento descrito contiene los transuránidos que queremos analizar junto con otros actínidos y lantánidos, así como Pb, Po, Ra, etc. Los procedimientos químicos de separación adoptados en este trabajo [Holm *et al.*, 1971] están basados en los descritos por Talvitie [Talvitie, 1971] y se presenta en la Figura 5.5.

El plutonio se oxida a su estado tetravalente con H_2O_2 en medio HCl 9M y es adsorbido en una columna de resina de intercambio iónico junto con Fe, Po, U, etc., mientras que la mayor parte de las Tierras Raras, Pb, Bi, Ra, Th, Am, Cm, etc. pasa a través de la columna sin ser adsorbidos. Tras eluir el Fe, U, y Po de la columna con HNO_3 7M, el plutonio se eluye con HCl 1.2M conteniendo H_2O_2 , que reduce el Pu^{4+} de la columna a la forma inadsorbible Pu^{3+} en ese medio. Este paso de separación entre plutonio y otros emisores α puede a veces repetirse para asegurar que no queden trazas, sobretodo de Th.

Separación Am/Cm

La fracción de americio, separada de la fracción de plutonio mediante el paso de intercambio iónico descrito anteriormente, contiene Tierras Raras, Pb, Bi, Ra, Th, etc. junto con Am y, eventualmente, Cm. Como la espectrometría α puede resolver fácilmente entre el ^{241}Am y el ^{242}Cm o ^{244}Cm , no es necesario separar el Am del Cm en los procedimientos radioquímicos. Como ya hemos establecido, el problema más importante de la separación americio-curio reside en la eliminación de los lantánidos. Los procedimientos adoptados para la separación Am-Cm los presentamos en la Figura 5.6.

La fracción americio-curio [Ballestra y Fukai, 1983] se calienta hasta reducir su volumen a unos ml. Se le añade H_2O hasta alcanzar un volumen de 300 ml. Se añaden 100 mg de calcio, en forma de $CaCl_2$, y 20 g de ácido oxálico a la muestra. Se calienta en una placa caliente durante 20 min. Se provoca la precipitación de oxalatos añadiendo amoniaco hasta $pH=1.5$. Se recogen los precipitados en unos filtros que son calcinados a 550°C durante toda la noche.

Se disuelve el residuo en 10 ml de HCl 10M. Se pasa la solución a través de

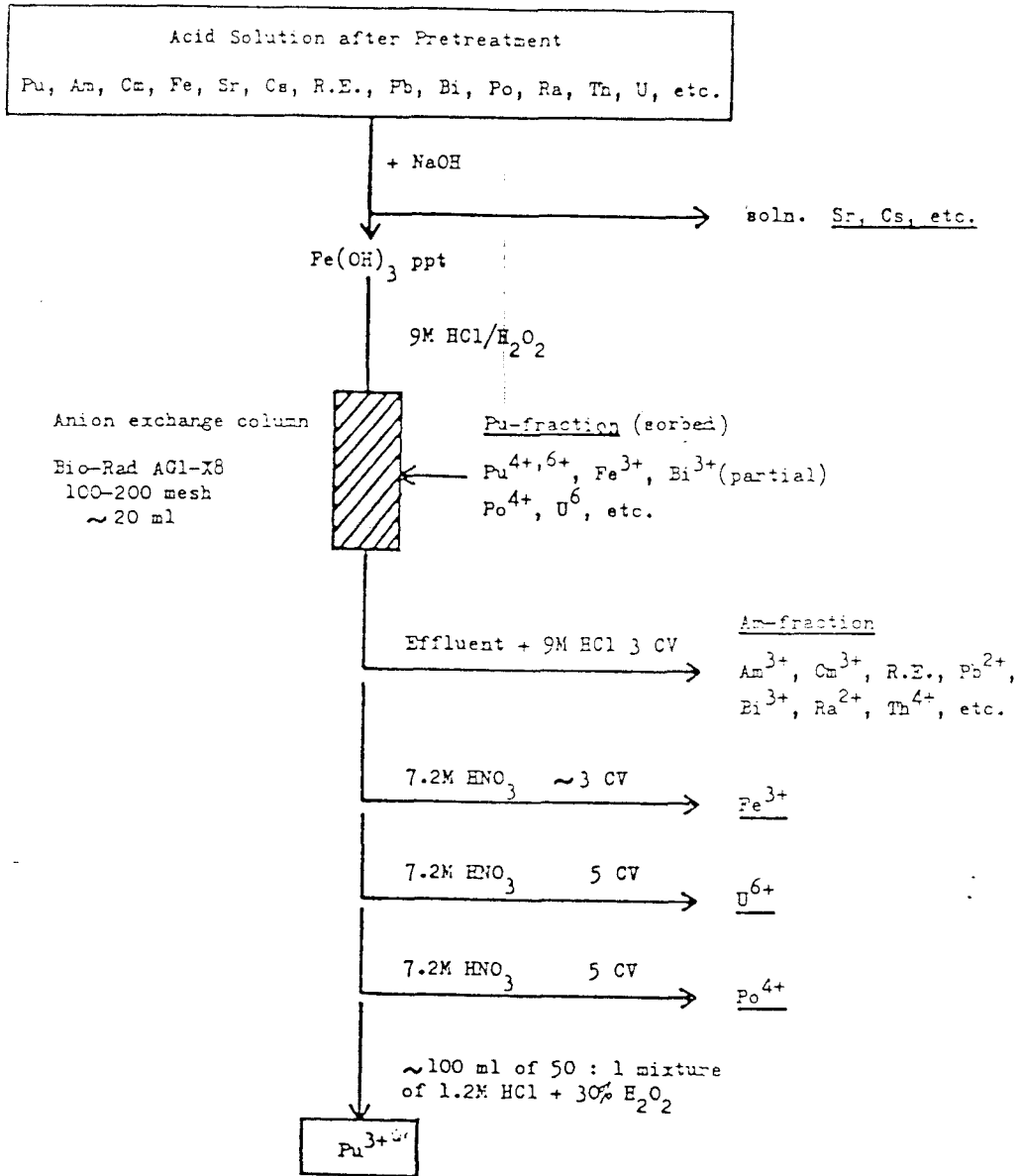


Figura 5.5. Esquema del método radioquímico aplicado a muestras de algas para la separación del plutonio.

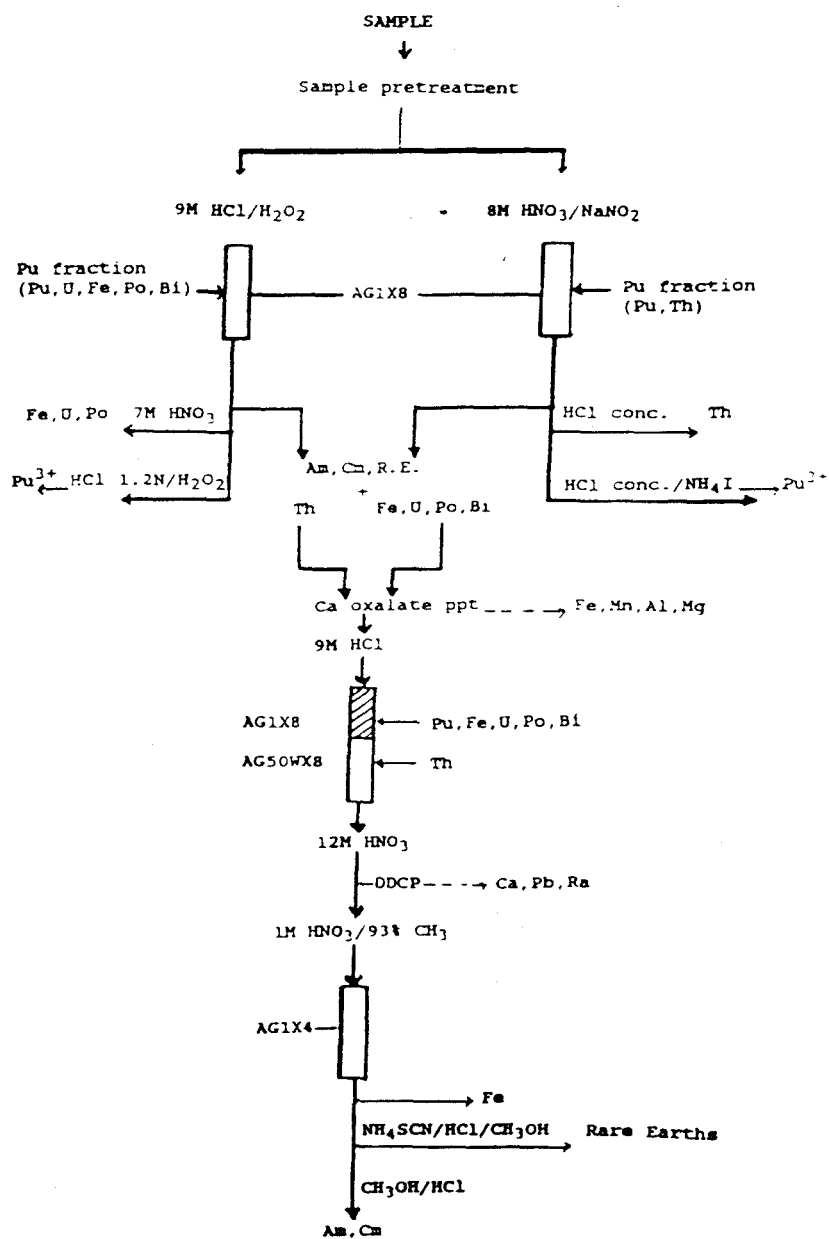


Figura 5.6. Esquema del método radioquímico aplicado a muestras de algas para la separación Am/Cm.

una doble columna de intercambio iónico. Se recoge el eluato y se evapora hasta sequedad.

Se disuelve el eluato seco en 10-15 ml de HNO_3 12M y se traspasa la disolución a un embudo de decantación. Se añade 1 ml de DDCP (Dibutil-N, N-dietilcarbonilfosfato) y se agita durante 30 s. Una vez separadas las fases nos deshacemos de la fase acuosa. Añadimos 20 ml de tolueno y HNO_3 2M a la fase que contiene el DDCP. Se agita y se recoge el Am/Cm en la fase acuosa que se evapora hasta sequedad.

Separación Am/Cm de Tierras Raras

La separación del americio y curio de las Tierras Raras se realiza pasando la muestra, en forma de disolución HNO_3 1M - CH_3OH 93%. Tanto el americio/curio como las Tierras Raras quedan adsorbidos a la columna de resina, mientras que el uranio y elementos bivalentes pasan a través de ella.

Las Tierras Raras se arrastran de la columna haciendo pasar a través de ella una disolución HCl 0.1M - NH_4SCN (38 g/l) - CH_3OH 80%. El ion SCN^- atrapa las Tierras Raras mientras que el americio y el curio quedan en la resina.

Se eliminan los restos de hierro haciendo pasar nuevamente una disolución HNO_3 1M - CH_3OH 93%. El Am/Cm se reextrae de la columna eluyendo una disolución HCl 1.5M - CH_3OH 86%, quedando el plomo retenido en la resina.

Electrodeposición

La electrodeposición del Pu o Am/Cm, una vez separados, se realiza según el método de Talvitie [Talvitie, 1972]. Los elementos transuránicos se ponen en disolución H_2SO_4 - NH_4OH a $\text{pH}=3$ y son electrodepositados en discos de acero inoxidable haciendo pasar por la disolución una corriente de 1.2 A durante 1 hora.

5.6 Uranio en algas

A continuación exponemos el método radioquímico que hemos puesto a punto para la extracción de isótopos de uranio a partir de muestras de algas [Manjón *et al.*, 1991c].

Partimos de una muestra de algas que ha sido previamente desecada y pulverizada. Le añadimos a la muestra una cantidad conocida de ^{232}U . Este radionúclido será utilizado para trazar todo el proceso de separación.

Las muestras se tratan con HNO_3 concentrado y agua regia repetidas veces y se separa, por centrifugación, la materia insoluble. Finalmente se hace una precipitación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ que arrastra al uranio contenido en la muestra.

Se pone el precipitado en disolución, en medio HCl y se hace pasar por una columna de intercambio iónico, AG 1×8, previamente acondicionada con HCl 8M. El uranio, conjuntamente con el hierro permanecen en la columna, mientras que el torio y otros emisores α pasan a través de ella.

El uranio y el hierro se reextraen de la columna haciendo pasar una disolución HCl 0.2M a través de la resina. Se hace una precipitación mediante la adición de amoníaco y se disuelve el precipitado en medio HNO_3 .

La disolución se vuelve a hacer pasar por otra columna de resina, acondicionada previamente con HNO_3 7M, y se retiene el uranio mientras que el hierro pasa a través de ella.

Se acondiciona la resina con HCl 8M y se hace pasar una disolución de HCl 0.2M que arrastra el uranio.

Entonces se procede a la electrodeposición de la muestra, utilizando el método de Talvitie [Talvitie, 1972] reformado para adecuarlo a las medidas que hacemos en nuestro laboratorio [García-Tenorio *et al.*, 1986], ya expuesto anteriormente para el procedimiento de análisis de transuránidos en algas.

La muestra, una vez electrodepositada, se mide por espectrometría α .

Capítulo 6

^{137}Cs Y ^{99}Tc EN AGUA DE LLUVIA

En este Capítulo vamos a presentar los resultados que hemos obtenido en la medida de la actividad de ^{99}Tc y ^{137}Cs en muestras de agua de lluvia que hemos recogido en Sevilla desde 1984 hasta 1988.

Los estudios sobre la presencia de radionúclidos en la atmósfera han sido abundantes desde que se iniciaron los ensayos de armas nucleares. Así, el ^{137}Cs ha sido uno de los elementos radiactivos que ha recibido una mayor atención en el análisis de muestras atmosféricas. Su relativamente largo periodo de semidesintegración ($T_{1/2} = 30.17$ a) le convierte en el principal causante de radiactividad en las muestras afectadas por productos de fisión.

Sin embargo, otro radionúclido artificial, el ^{99}Tc , que también ha aparecido en la naturaleza como consecuencia de los ensayos de armas nucleares no ha sido apenas estudiado. Así, los trabajos acerca de la presencia de ^{99}Tc en la atmósfera son muy escasos hasta la actualidad.

Por ejemplo, en [Attrep *et al.*, 1971] y [Ehrhardt y Attrep, 1978] encontramos niveles de ^{99}Tc en muestras de agua de lluvia recogidas en Estados Unidos en 1961 y 1974.

En nuestro Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear hemos medido ^{99}Tc en aerosoles recogidos entre 1965 y 1967 [García León *et al.*, 1984c], [García León *et al.*, 1988] en Sevilla.

Otra posibilidad que se puede escoger, para el estudio de estos radionúclidos en la atmósfera, ha sido la medida de ^{99}Tc en líquenes [Holm y Rioseco, 1983]. La con-

centración de ^{99}Tc en estas plantas da una idea de la evolución de su concentración en la atmósfera desde 1960 hasta 1975.

La escasez de datos acerca del ^{99}Tc , en general, es debida fundamentalmente a la dificultad de su análisis, puesto que la importancia de los trabajos que estudian su comportamiento y distribución por el medio ambiente ha sido reconocida abundantemente. Así, el ^{99}Tc presenta un rendimiento por fisión similar al del ^{137}Cs (alrededor del 6%). La actividad de ^{99}Tc liberada al medio ambiente es unas 10^4 veces menor que la actividad liberada de ^{137}Cs durante el mismo periodo [Luykx, 1986], sin embargo el periodo de semidesintegración (2.111×10^5 a) del ^{99}Tc asegura su presencia en la naturaleza durante largo tiempo.

Los datos aportados por este trabajo, tanto para el ^{137}Cs como para el ^{99}Tc , son también importantes por estar realizados en una zona (Sur de España) prácticamente inexplorada, desde el punto de vista radioecológico, hasta nuestros días.

Una conclusión muy importante de los trabajos citados ha sido que la razón de actividades $^{99}\text{Tc}/^{90}\text{Sr}$ se ha ido incrementando desde 1961 hasta 1974 y que sus valores observados han sido considerablemente más altos de lo que se esperaría encontrar si considerásemos a las armas nucleares como único origen de tales radionúclidos.

Para el análisis de ^{99}Tc y ^{137}Cs en estas muestras se ha utilizado el método radioquímico de análisis simultáneo de cesio y tecnecio de una misma muestra de agua de lluvia expuesto anteriormente en esta memoria.

Hemos aplicado un modelo muy simple para la descripción de la evolución temporal de la razón de concentración de actividad $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$ en muestras de agua de lluvia. De ahí hemos calculado un tiempo de residencia, para el ^{99}Tc , en la estratosfera de 1.56 años. Este resultado nos permite deducir un comportamiento atmosférico para dicho radionúclido muy similar al del resto de los productos de fisión. Por último, hemos encontrado niveles de ^{137}Cs que se pueden considerar que tienen origen en la fuga de radionúclidos que tuvo lugar en el accidente de la central nuclear de Chernobyl durante 1986.

En la Tabla 6.1 mostramos el conjunto de muestras de agua de lluvia que hemos tratado en este trabajo. En la columna 1 se indica la identificación de cada muestra y en la columna 2 describimos los periodos de recogida. Como nuestra zona es relativamente seca, las muestras están formadas por volúmenes de agua procedentes de lluvias distintas. Así, por ejemplo, la muestra 2 está compuesta por lluvias que tuvieron lugar entre el 5 y el 8 de noviembre de 1984, la muestra 4 está formada por lluvias que tuvieron lugar entre el 21 de noviembre de 1984 y el 7 de enero de 1985, como se observa en la columna 2 de la Tabla 6.1.

No.	FECHA DE RECOGIDA	^{137}Cs A(mBq/l)	^{99}Tc A(mBq/l)	$^{99}\text{Tc} / ^{137}\text{Cs}$ ($\times 10^{-2}$)
1	31.04.84 21.05 - 19.06.84	7.5 ± 1.2	0.19 ± 0.01	2.533 ± 0.004
2	05 - 08.11.84	3.4 ± 1.0	0.17 ± 0.07	5.0 ± 2.5
3	08 - 21.11.84	0.7 ± 0.2	0.09 ± 0.01	13.0 ± 4.0
4	21.11.84 - 07.01.85	0.98 ± 0.46	0.04 ± 0.01	4.1 ± 2.2
5	18 - 22.01.85	2.0 ± 1.2	-	-
6	22.01 - 09.02.85	1.4 ± 0.5	0.18 ± 0.17	13 ± 13
7	09 - 18.02.85	4.5 ± 1.3	0.10 ± 0.17	2 ± 3
8	18.02 - 23.04.85	9.5 ± 2.2	-	-
9	23.04 - 09.05.85	1.6 ± 0.5	0.12 ± 0.05	7.5 ± 3.9
10	09.05 - 13.06.85 04 - 11.09.85	5.7 ± 2.2	0.19 ± 0.04	3.3 ± 1.5
11	06 - 26.11.85	1.6 ± 0.5	0.06 ± 0.01	3.7 ± 1.3
12	05 - 28.12.85	0.9 ± 0.4	0.08 ± 0.01	8.9 ± 4.1
13	28.12.85 - 17.02.86	1.4 ± 0.6	0.03 ± 0.02	2.0 ± 1.7
14	18.03 - 28.04.86	1.3 ± 0.7	0.15 ± 0.01	11.5 ± 6.3
15	28.04 - 26.06.86 26.06 - 16.11.86	118 ± 3	0.15 ± 0.01	0.127 ± 0.009
16	16 - 26.11.86	1.6 ± 0.5	0.06 ± 0.01	3.8 ± 1.3
17	10 - 29.01.87	6.7 ± 1.0	0.02 ± 0.01	0.3 ± 0.1
18	24.02 - 05.04.87	6.2 ± 0.7	0.11 ± 0.01	1.8 ± 0.3
19	08 - 24.10.87	3.7 ± 0.6	0.07 ± 0.01	1.9 ± 0.4
20	28.10 - 08.12.87	3.5 ± 1.1	0.009 ± 0.006	0.3 ± 0.2
21	11 - 14.10.88	7.0 ± 1.3	0.66 ± 0.04	9.4 ± 1.8

Tabla 6.1. Concentración de actividad de ^{99}Tc y ^{137}Cs obtenida en muestras de agua de lluvia recogidas en Sevilla desde 1984 a 1988. Las razones de concentración de actividad $^{99}\text{Tc} / ^{137}\text{Cs}$ para cada muestra se presentan en la columna 5. La identificación de la muestra, usada en el texto, aparece en la columna 1. Finalmente, la fecha de recogida se encuentra escrita en la columna 2. Nota: - significa no medido o no puede ser calculado.

6.1 Niveles de ^{137}Cs en agua de lluvia.

En la columna 3 de la Tabla 6.1 presentamos la concentración de actividad del ^{137}Cs (mBq/l) en las muestras de agua de lluvia [García León *et al.*, 1988], [García León, 1990], [García León *et al.*, 1991]. En general, los niveles de ^{137}Cs se encuentran entre 1 y 10 mBq/l, excepto en el caso de la muestra 15 a la que nos referiremos más adelante.

Desconocemos la existencia de datos anteriores sobre este tipo de muestras correspondientes a nuestra región, por lo que los resultados que aquí mostramos han de considerarse como los primeros. Este hecho presenta, sin embargo, la contrapartida de una más dificultosa interpretación de los datos. Por otra parte, las bajas actividades que se encuentran en algunos casos dan lugar a unas incertidumbres relativamente grandes en los resultados.

A pesar de todo ello, hemos encontrado algunas propiedades del ^{137}Cs atmosférico que se pueden afirmar con bastante seguridad. Así, se ha observado una variación estacional típica en la concentración de ^{137}Cs , con claros máximos durante los periodos de primavera. Este hecho se explica si tenemos en cuenta los intercambios de aire que se producen entre las masas de aire de las distintas capas atmosféricas y que dan lugar a la entrada en la troposfera de cantidades de ^{137}Cs procedentes de la estratosfera [Reiter, 1974]. Aunque, por supuesto, éste no es el único hecho que explica el comportamiento observado. Así, por ejemplo, el pico de actividad que aparece en la muestra 10 es probablemente debido a un intervalo de tiempo muy seco. En efecto, en el periodo transcurrido entre mayo y septiembre de 1985, correspondiente a la citada muestra, los índices de precipitación fueron de 92 l/m². En estos casos no podemos despreciar posibles fenómenos de suspensión, como los que se han encontrado para radionúclidos naturales en las mismas muestras [Martínez Aguirre, 1990]. Sin embargo, cuando ha ocurrido que el periodo contaba con fuertes lluvias, la concentración de actividad en agua de lluvia ha descendido bruscamente. Uno de estos casos es el periodo que va desde enero hasta marzo (250 l/m²) y desde noviembre hasta diciembre (180 l/m²), ambos de 1985. Para los datos obtenidos durante 1984 podemos hacer comentarios parecidos.

6.1.1 El accidente de Chernobyl

La muestra 5 fue recogida desde finales de abril hasta mediados de noviembre de 1986. Este periodo fue muy seco en Sevilla, con unos índices pluviométricos de 160 l/m², cuyas precipitaciones tuvieron lugar esencialmente (84 %) durante los meses de octubre y noviembre de 1986. La concentración de actividad de ^{137}Cs que se obtuvo

fue de dos órdenes de magnitud mayor que los datos anteriores. Este incremento de actividad no puede explicarse sólo en función de un simple fenómeno de resuspensión, sino que es seguramente una contribución del accidente de Chernobyl de cuyos efectos en otras partes de España existen estudios publicados [Ferrero *et al.*, 1987]. Tras este periodo, siguió otro de lluvias fuertes y continuas pero, en general, parece que en valor medio la actividad de ^{137}Cs resultó ser un poco más alta después de Chernobyl, lo cual podría confirmar nuestra sugerencia.

Podría ser muy interesante presentar ahora el método utilizado para realizar los cálculos conducentes a la obtención de la actividad de ^{137}Cs en la muestra 5. Un cálculo directo de la actividad de ^{137}Cs , de acuerdo con la fórmula ya conocida

$$A(^{137}\text{Cs}) = \frac{\Sigma(^{137}\text{Cs})}{Y \epsilon I T V} \text{ Bq/l} \quad (6.1)$$

daría un valor de unos 95 mBq/l. Sin embargo, si esta muestra contiene restos del escape de Chernobyl, se espera que algo de ^{134}Cs , procedente de dichos residuos, se encuentre presente en ella. Puesto que nosotros hemos usado ^{134}Cs como trazador del análisis radioquímico, hemos de hacer algunas correcciones para obtener un valor de la actividad más exacto. Así, el área neta, $\Sigma(^{137}\text{Cs})$, bajo el pico de ^{137}Cs ($^{137\text{m}}\text{Ba}$), obtenido durante un tiempo de recuento T , sería

$$\Sigma(^{137}\text{Cs}) = \epsilon_7 I_7 Y T \{A_{Ch}(^{137}\text{Cs}) + A_F(^{137}\text{Cs})\} \quad (6.2)$$

en donde ϵ_7 e I_7 son la eficiencia de recuento del detector y la intensidad del fotón del ^{137}Cs utilizados en la medida, respectivamente. Y es el rendimiento químico, mientras que $A_{Ch}(^{137}\text{Cs})$ y $A_F(^{137}\text{Cs})$ son la contribución de Chernobyl y de las detonaciones nucleares a la actividad de ^{137}Cs , respectivamente. Podría considerarse, a la vista de nuestros resultados, que $A_{Ch}(^{137}\text{Cs}) \gg A_F(^{137}\text{Cs})$ y, entonces, la ecuación 6.1 se convierte ahora en

$$\Sigma(^{137}\text{Cs}) \simeq \epsilon_7 I_7 Y T A_{Ch}(^{137}\text{Cs}) \quad (6.3)$$

Una ecuación similar se puede escribir, para el caso del fotopico de ^{134}Cs que hemos usado en el cálculo del rendimiento químico. Así,

$$\Sigma(^{134}\text{Cs}) = \epsilon_4 I_4 Y T \{A_{Ch}(^{134}\text{Cs}) + A_S(^{134}\text{Cs})\} \quad (6.4)$$

El significado de la notación es similar al de la ecuación 6.2, excepto en el caso de $A_S(^{134}\text{Cs})$ que es la actividad de ^{134}Cs , conocida, que se añade al principio del proceso químico.

Por otra parte, la razón de actividades $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ medida en España en la época de Chernobyl ha sido 0.4 [Ferrero *et al.*, 1987]. Puesto que la muestra 15 ha sido medida en noviembre de 1987, la razón debió ser corregida al momento de la medición. Entonces

$$\frac{A_{Ch}(^{134}\text{Cs})}{A_{Ch}(^{137}\text{Cs})} = 0.16 \quad (6.5)$$

Usando las ecuaciones 6.3, 6.4 y 6.5, se puede calcular $A_{Ch}(^{137}\text{Cs})$. El resultado fue de 118 mBq/l, como aparece en la Tabla 6.1. Y, de este modo, se pudo calcular la actividad de una manera más precisa.

6.2 ^{99}Tc en muestras de agua de lluvia

En la columna 2 de la Tabla 6.1 hemos presentado la concentración de actividad de ^{99}Tc para las mismas muestras de agua de lluvia [García León *et al.*, 1988], [García León, 1990], [García León *et al.*, 1991]. Los niveles que se han medido se encuentran entre 0.009 y 0.19 mBq/l.

Podemos repetir aquí unos comentarios muy parecidos a los que realizamos en los párrafos anteriores. Así, se observa fácilmente que el ^{99}Tc tiene el mismo comportamiento estacional que el ^{137}Cs . Aunque era un hecho esperado, no nos consta que se hubiera observado experimentalmente con anterioridad este fenómeno. Este resultado revela que el ^{99}Tc tiene un comportamiento en la atmósfera muy similar al de otros productos de fisión. En los siguientes párrafos comentaremos esta idea con más profundidad.

Sin embargo, no hemos encontrado claramente la posible contribución de Chernobyl en la muestra 15, al contrario de lo que ocurrió para el ^{137}Cs . Efectivamente, no hemos podido discriminar un incremento de actividad de ^{99}Tc debido al accidente de Chernobyl del que se espera del comportamiento estacional del tecnecio que produce máximos de actividad en las primaveras (ver resultado de las muestras 14 y 15).

Pero este resultado no debería de sorprendernos. Si asumimos que el ^{99}Tc , que ha sido producido durante el accidente de Chernobyl, procede únicamente de un

proceso de fisión, la razón de actividades $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$ que se espera obtener es de 1.43×10^{-4} . Esto significa que sería del orden de 10^{-2} mBq/l la contribución del accidente de Chernobyl a la actividad de ^{99}Tc de la muestra que estamos considerando. Teniendo en cuenta que los niveles típicos de ^{99}Tc que se encuentran en esta muestra es de alrededor de 10^{-1} mBq/l (ver Tabla 6.1), se comprende fácilmente que la contribución de Chernobyl no puede ser distinguida sin ambigüedad. Algunos otros comentarios acerca de ello aparecerán en la sección que sigue.

6.3 Razón de actividades $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$

En la última columna de la Tabla 6.1 presentamos la razón de actividades $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$ [García León *et al.*, 1988], [García León, 1990], [García León *et al.*, 1991]. Como hemos comentado anteriormente, nosotros esperaríamos obtener una razón teórica de 1.43×10^{-4} si el único origen del ^{99}Tc fuera la fisión. Este no es nuestro caso, puesto que las razones que hemos obtenido son de alrededor de 10^{-2} . Este resultado no es nuevo, sino que confirma los que obtuvieron Ehrhardt y Attrep en 1978 [Ehrhardt y Attrep, 1978] y Holm en 1988 [Holm, 1988]. En el primer caso, los autores encontraron un aumento continuo con el tiempo de la razón $^{99}\text{Tc}/^{90}\text{Sr}$ en muestras de agua de lluvia recogidas en Fayetteville, Tejas.

Para comparar nuestros resultados, de ^{137}Cs , con los de Ehrhardt y Attrep, de ^{90}Sr , y puesto que la razón $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$ en muestras precipitacionales tiene un valor constante de 1.6 [Patti *et al.*, 1981], podemos considerar, en lugar de la razón $^{99}\text{Tc}/^{90}\text{Sr}$, la razón $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$ [Holm, 1988] (Tabla 6.2).

Por otra parte, E. Holm [Holm, 1988], [Holm y Rioseco, 1983] ha obtenido valores de la razón $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$, en Mónaco y Suecia, plenamente consistentes con los que hemos obtenido nosotros. Parece, por tanto, que nos encontramos ante un efecto global, aunque todavía poseemos muy pocos datos.

El hecho de que las razones de actividad que se obtienen son globalmente uno o dos órdenes de magnitud superior a las que se espera obtener, sugiere que existen otras fuentes de ^{99}Tc atmosférico distintas a la fisión, como por ejemplo activación neutrónica. Esta hipótesis ya ha sido propuesta por Attrep *et al.* [Attrep *et al.*, 1971]. Sin embargo, un comportamiento atmosférico diferente del ^{99}Tc con respecto del ^{137}Cs no puede ser desechado.

Como veremos, el estudio de la evolución con el tiempo de la razón de actividades $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$ puede ayudar mucho a clarificar este problema.

En la Tabla 6.2 presentamos las razones de actividad $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$. Allí incluimos

las razones obtenidas en agua de lluvia hasta 1974 a partir de datos publicados por Ehrhardt y Attrep en 1978 correspondientes a la razón $^{99}\text{Tc}/^{90}\text{Sr}$, y los que hemos encontrado en este trabajo (valores medios) derivados de la columna 5 de la Tabla 6.1. Obsérvese que ambos conjuntos de resultados corresponden a puntos situados a parecida latitud en el hemisferio norte.

Cuando representamos la razón de actividades $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$, $R(t)$, en función del tiempo en escala semilogarítmico (ver Fig. 6.1), obtenemos un comportamiento lineal para los datos obtenidos antes del accidente de Chernobyl. Esto nos sugiere que un modelo simple basado en el tiempo de residencia se puede usar para estudiar $R(t)$ en función del tiempo. Como es bien conocido [Pourchet y Pinglot, 1979], la evolución en el tiempo de la actividad, $A(t)$, de un radionúclido en la estratosfera viene dada por

$$A(t) = A(0) e^{-(\lambda + k) t} \quad (6.6)$$

siendo $A(0)$ la actividad en el momento de la aparición en la atmósfera del radionúclido, λ es la constante de desintegración y $\frac{1}{k}$ es el tiempo de residencia en la estratosfera para dicho radionúclido.

Consecuentemente,

$$R(t) = \frac{A_{Tc}(t)}{A_{Cs}(t)} = \frac{A_{Tc}(0) e^{-(\lambda_{Tc} + k_{Tc})t}}{A_{Cs}(0) e^{-(\lambda_{Cs} + k_{Cs})t}} \quad (6.7)$$

cuya notación tiene un significado obvio.

La Ec. 6.7 puede reescribirse como

$$R(t) = R(0) e^{(\lambda + k) t} \quad (6.8)$$

con

$$R(0) = \frac{A_{Tc}(0)}{A_{Cs}(0)},$$

$$\lambda = \lambda_{Cs} - \lambda_{Tc}$$

AÑO	$^{99}\text{Tc} / ^{137}\text{Cs}$	REFERENCIA
1961	$(1.1 \pm 0.7) \times 10^{-3}$	Ehrhard & Attrep, 1978
1962	$(1.5 \pm 0.4) \times 10^{-3}$	Ehrhard & Attrep, 1978
1967	$(3.8 \pm 1.3) \times 10^{-3}$	Ehrhard & Attrep, 1978
1974	$(2.5 \pm 0.9) \times 10^{-2}$	Ehrhard & Attrep, 1978
1984	$(2.533 \pm 0.004) \times 10^{-2}$	[García León <i>et al</i> , 1991]
1985	$(5.50 \pm 2.53) \times 10^{-2}$	[García León <i>et al</i> , 1991]
1986 ¹	$(6.8 \pm 3.3) \times 10^{-2}$	[García León <i>et al</i> , 1991]
1986 ²	$(0.127 \pm 0.009) \times 10^{-2}$	[García León <i>et al</i> , 1991]
1987	$(1.9 \pm 0.4) \times 10^{-2}$	[García León <i>et al</i> , 1991]
1988	$(9.8 \pm 1.8) \times 10^{-2}$	[García León <i>et al</i> , 1991]

Tabla 6.2. Razones de concentración de actividad $^{99}\text{Tc} / ^{137}\text{Cs}$ en nuestras de agua de lluvia recogidas en Tejas (Estados Unidos) y Sevilla consideradas como medias anuales calculadas teniendo en cuenta los valores más precisos de cada año. Notas: ¹ Calculado antes del accidente de Chernobyl. ² Calculado después del accidente de Chernobyl. Las referencias se encuentran indicadas en la columna 3.

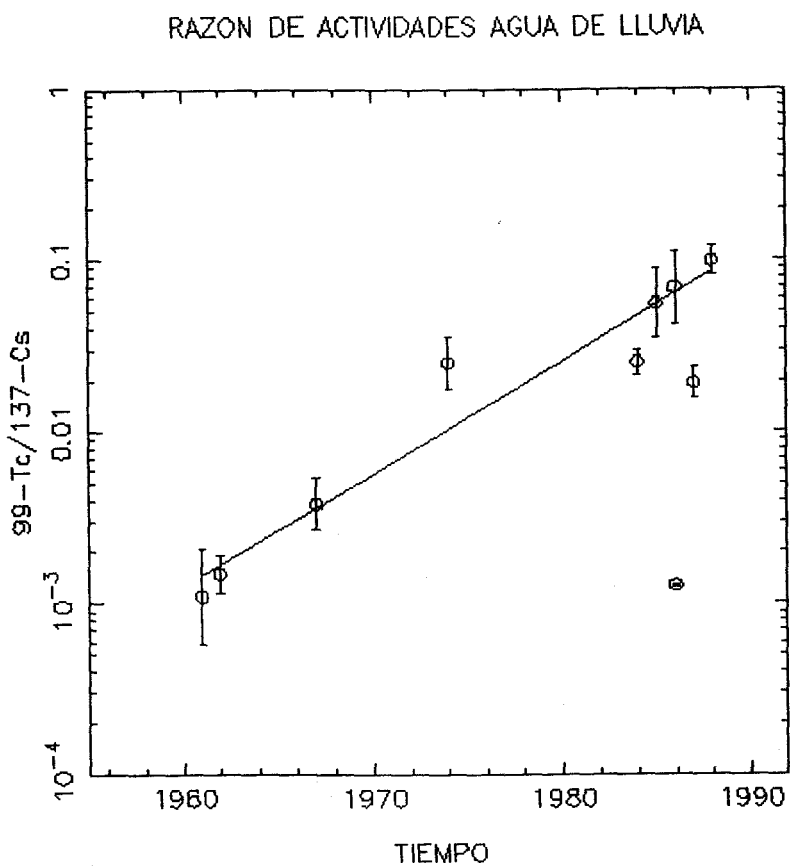


Figura 6.1. Cociente de actividades $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$ en muestras de agua de lluvia recogidas en diferentes épocas en el hemisferio norte.

y

$$k = k_{Cs} - k_{Tc}$$

Pero, $\lambda = 0.023 \text{ a}^{-1}$ y $k_{Cs} = 0.75 \text{ a}^{-1}$ [Pourchet y Pinglot, 1979].

Entonces la Ec. 6.8 se puede expresar numéricamente como

$$R(t) = R(0) e^{(0.78 - k_{Tc})t} \quad (6.9)$$

Tomando $t=0$ como el año 1961 la Ec. 6.9 puede ajustarse a los datos de la Figura 6.1 para obtener k_{Tc} . Obviamente, nosotros asumimos que las pruebas nucleares atmosféricas más importantes tuvieron lugar durante 1961 y 1962 (300 MT en total). Las pruebas que siguieron a continuación no contribuyeron tanto a la actividad total que hay en la estratosfera.

De este modo, resulta que $R(0) = 1.47 \times 10^{-3}$ y $k_{Tc} = 0.63 \text{ a}^{-1}$ con $r=0.96$. Consiguientemente, el tiempo de residencia para el ^{99}Tc en la estratosfera resulta ser de 1.56 a, que es parecido al del ^{137}Cs , 1.33 a, de acuerdo con los datos aportados por Pourchet y Pinglot en la referencia citada con anterioridad.

La escasez de datos sobre ^{99}Tc en la atmósfera, y en la naturaleza en general, no nos permite realizar un cálculo más exacto. De todas maneras, desde nuestro punto de vista, este resultado excluye un comportamiento atmosférico diferente para el ^{99}Tc respecto de los otros productos de fisión como una forma de explicar el anómalo valor experimental de $R(t)$ que se ha obtenido hasta ahora. Parece, por consiguiente, que la sugerencia de Ehrhardt y Attrep podría explicar las razones anómalas obtenidas. Estos autores propusieron que la reacción $^{98}\text{Mo}(n, \gamma)^{99}\text{Mo} \rightarrow ^{99}\text{Tc}$ puede tener lugar durante la detonación de armas nucleares debido a la probable presencia de ^{98}Mo (abundancia isotópica 24.13 %) en la carcasa del artefacto. La producción de ^{99}Tc por activación contribuiría al aumento de $R(t)$.

Podría ser interesante ahora estimar la razón de actividades $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$, R_{Ch} , relacionada directamente con el accidente de Chernobyl. En principio, sólo se espera un proceso de fisión como causa que daría cuenta del valor de R_{Ch} .

En la Tabla 6.1, podemos ver para la muestra 15 que $R = 1.27 \times 10^{-3}$. A esta razón de actividades contribuirán las actividades procedentes de los escapes de Chernobyl, A_{Ch} , y las procedentes del poso radiactivo normal, A_F . Entonces

$$R = \frac{A_F(Tc) + A_{Ch}(Tc)}{A_F(Cs) + A_{Ch}(Cs)} \quad (6.10)$$

con un significado obvio para la notación. Es evidente, a partir de nuestros datos, que $A_F(Cs) \ll A_{Ch}(Cs)$. Entonces, de la Ec. 6.7, podemos escribir que

$$R_{Ch} \simeq R - \frac{A_F(Tc)}{A_{Ch}(Cs)} \quad (6.11)$$

Pero,

$$A_F(Tc) = R(t)A_F(Cs) \quad (6.12)$$

donde $R(t)$ se puede obtener extrapolando la Ec. 6.9 al momento del escape de Chernobyl. Y, usando el resultado de la muestra 15 (columna 3 de la Tabla 6.1) para $A_{Ch}(Cs)$, tenemos que $R_{Ch} \simeq 6.0 \times 10^{-4}$. Este valor es aún un factor 4 superior a la razón teórica esperada. Aunque no es fácil extraer conclusiones definitivas de esta estimación, el acuerdo obtenido con el valor teórico es relativamente aceptable, sobretodo si tenemos en cuenta los errores que aparecen en las medidas ambientales. Sin embargo, habría sido muy instructivo tener datos sobre las concentraciones de ^{99}Tc en muestras atmosféricas recogidas en los momentos siguientes al accidente de Chernobyl en diferentes partes de Europa. Ello nos hubiera permitido interpretar mucho mejor nuestros resultados.

Capítulo 7

NIVELES DE ^{99}Tc EN ALGAS DEL MAR DE IRLANDA

Presentamos aquí el trabajo que hemos realizado para estudiar el impacto ambiental de las descargas de residuos líquidos radiactivos que desde la central de Sellafield se realizan al Mar de Irlanda. Para ello hemos procedido al análisis de ^{99}Tc en un conjunto de muestras de algas, *Fucus vesiculosus*, recogidas en 1985-86 en la costa de Irlanda. El trabajo se ha completado con la medida de dicho radionúclido en muestras del mismo tipo de alga recogidas en la misma época en la costa de Galicia. Estos últimos resultados nos darán cuenta del fondo precipitacional típico de esa zona del Atlántico Norte. De la comparación de los niveles de ^{99}Tc que se obtienen en muestras recogidas en ambas zonas podemos deducir el impacto relativo de la central de Sellafield respecto del puro efecto precipitacional.

7.1 La Central de Sellafield

El medio ambiente marino que rodea las costas de Irlanda y Gran Bretaña se encuentra mediatizado por el funcionamiento de la central de reprocesamiento de combustible nuclear de Sellafield, situada en la costa de Cumbria (Gran Bretaña) cerca de la localidad de Whitehaven. La función de esta central consiste en recuperar el uranio y el plutonio, a partir del combustible irradiado, para su reutilización en centrales de energía o armas nucleares.

Dicha central está gestionada por la British Nuclear Fuels plc (BNFL) que también realiza otras muchas actividades relacionadas con el llamado ciclo del combustible nuclear [Whichker y Schultz, 1982]. Cada una de estas actividades da lugar a vertidos al medio ambiente de isótopos radiactivos. En el caso de la BNFL, sus residuos radiactivos se liberan al medio ambiente bajo la regulación del *Department*

Año	^{99}Tc	^{134}Cs	^{137}Cs	^{238}Pu	$^{239,240}\text{Pu}$	^{241}Pu	^{241}Am
1976	NP	738	4289		47†	1297	12.0
1977	NP	594	4478		36†	981	3.7
1978	178	404	4088	12	46	1800	7.9
1979	43.5	240	2600	12	37	1500	7.9
1980	56.8	240	3000	6.9	20	728	8.3
1981	5.8	170	2400	5.0	15	600	8.8
1982	3.6	138	2000	4.7	16	485	6.4
1983	4.4	89	1200	2.9	8.7	331	2.2
1984	4.3	35	434	2.6	8.3	345	2.3
1985	1.9	30	325	0.8	2.6	81	1.6
1986	6.6	1.3	17.9		2.7†	63	1.3

Tabla 7.1 Actividad (TBq) de diferentes radioisótopos de vida larga que se encuentran en los vertidos de la central de Sellafield al Mar de Irlanda. (BNFL). NP: este dato se incluye como beta total y no está publicado. †: actividad α total del plutonio, los valores para cada uno de los isótopos del plutonio no han sido publicados.

of the Environment y el Ministry of Agriculture, Fisheries and Food (MAFF) de Gran Bretaña siguiendo recomendaciones internacionales (ICRP).

Aunque la mayor parte de los residuos radiactivos se almacenan en las propias instalaciones, relativamente pequeñas cantidades de residuos líquidos de baja actividad se liberan a la zona noreste del Mar de Irlanda a través de tuberías que se adentran hasta 2.1 km en el mar a partir de la línea de marea baja [Camplin y Aarkrog, 1989]. Estas descargas han dado como resultado un incremento de los niveles de actividad en el Mar de Irlanda y el Mar del Norte [Hunt, 1988] llegando a detectarse trazas de esos radionúclidos en las costas de Groenlandia [Hallstadius *et al.*, 1986].

Los vertidos anuales alcanzaron su máximo valor a mediados de los años 70 (Figura 7.1) para reducirse gradualmente a continuación con la introducción de nuevos sistemas para el tratamiento de los vertidos y unos límites de descarga más estrictos. En la Tabla 7.1 [BNFL, 1986] presentamos los vertidos de Sellafield al Mar de Irlanda desde 1976 hasta 1986 para diferentes radionúclidos de vida larga.

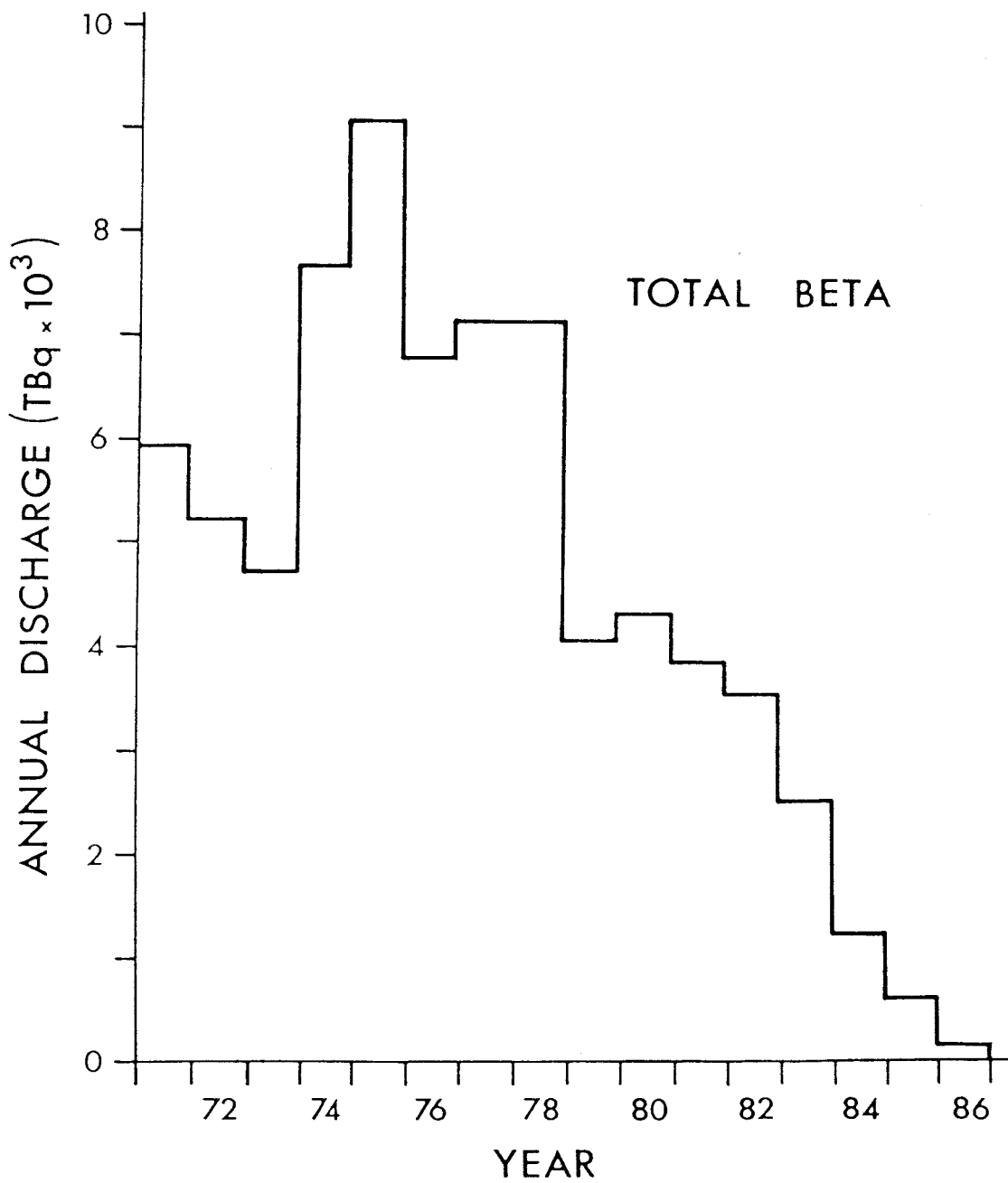


Figura 7.1. Actividad β de los vertidos emitidos por la central de Sellafield en función del tiempo.

Sin embargo, la reducción de los vertidos anuales ha conducido a una disminución general en las concentraciones de los radionúclidos en el medio ambiente marino cercano a Sellafield.

El comportamiento de los diferentes radionúclidos en el medio ambiente marino es muy diferente. Mientras que el plutonio y el americio pueden encontrarse asociados a los sedimentos depositados en la zona costera que rodea los desagües, otros radionúclidos, como el ^{99}Tc , y el ^{137}Cs tienden a distribuirse de una forma característica a lo largo de la columna de agua. El tecnecio, en concreto, es disuelto completamente en el agua que lo transporta hacia otros lugares sin que se haya encontrado que en él tienen lugar procesos de sedimentación o evaporación.

7.2 Indicadores biológicos

Para el estudio del transporte y la distribución de los contaminantes radiactivos en el medio ambiente marino se han utilizado indicadores biológicos. La ventaja más importante sobre la medida directa en agua de mar es la gran capacidad de acumulación, hasta alcanzar altas concentraciones, de los diferentes radioelementos. Por ejemplo, las algas pardas son unos excelentes bioindicadores, especialmente para el tecnecio [Holm, 1988], en donde el factor de concentración alga seca/agua de mar es 100000.

El alga parda *Fucus Vesiculosus*, junto con otros miembros de su familia tales como *Fucus Spiralis* y *Fucus Serratus*, que pueden recolectarse en abundancia en las aguas costeras del Norte y Noroeste de Europa, se han utilizado frecuentemente para el estudio de la contaminación radiactiva.

Las concentraciones de ^{99}Tc , plutonio y americio en aguas de la costa irlandesa son mucho menores que las que se recogen en la costa de Cumbria por lo que el empleo de *Fucus* para el estudio del impacto de los vertidos de Sellafield en la costa irlandesa comporta una gran ayuda.

La capacidad de acumular sustancias, que aparecen como trazas en sus alrededores, hasta alcanzar altas concentraciones por parte de muchos organismos marinos se conoce desde hace tiempo. Estos organismos toman las sustancias en dos fases claramente diferenciadas: primero se produce una rápida adsorción en su superficie exterior para después continuar con una más lenta toma por vía metabólica. En el caso de algas, la radiactividad se encuentra adherida a los tejidos superficiales, lo que da cuenta de un mecanismo fundamentalmente de adsorción [Wong *et al.*,

1972]. Junto a la especie de alga ya mencionada, *Fucus vesiculosus*, el mejillón común (*Mytilus edulis*) son las especies preferidas como bioindicadores para el estudio de los vertidos de centrales nucleares de producción de energía. La elección de estos bioindicadores está basada, en general, en sus siguientes propiedades:

1. Dan lugar a una alta concentración de radionúclidos comparado con la que existe en el medio marino que los rodea, lo que permite estudiar niveles de actividad más bajos.
2. La evolución de la radiactividad presente en ellos coincide con las variaciones que tienen lugar en sus alrededores.
3. En el caso de *Fucus*, su puede encontrar en grandes cantidades en todas las aguas marinas y salobres costeras del hemisferio septentrional; y
4. El alga *Fucus* es mucho más fácil de recoger, almacenar y tratar que grandes cantidades de agua.

Los bioindicadores vienen caracterizados por su *Factor de Concentración (FC)*, que se define por la expresión:

$$FC = \frac{\text{Concentración de actividad en el organismo}}{\text{Concentración en el agua de mar}}$$

El factor de concentración es diferente para cada elemento en condiciones de equilibrio. El valor del factor de concentración se ve afectado también por otros parámetros como el estado químico del elemento contaminante, la salinidad, la temperatura, la edad del organismo y las variaciones en la concentración del elemento contaminante en el agua que le rodea.

7.3 Recogida de muestras y análisis

Para la realización de este trabajo un equipo de recogida de muestras de la Universidad de Dublín realizó la colección de un conjunto de muestras de algas pardas, *Fucus Vesiculosus*, en grandes cantidades (10 kg) en un buen número de puntos de

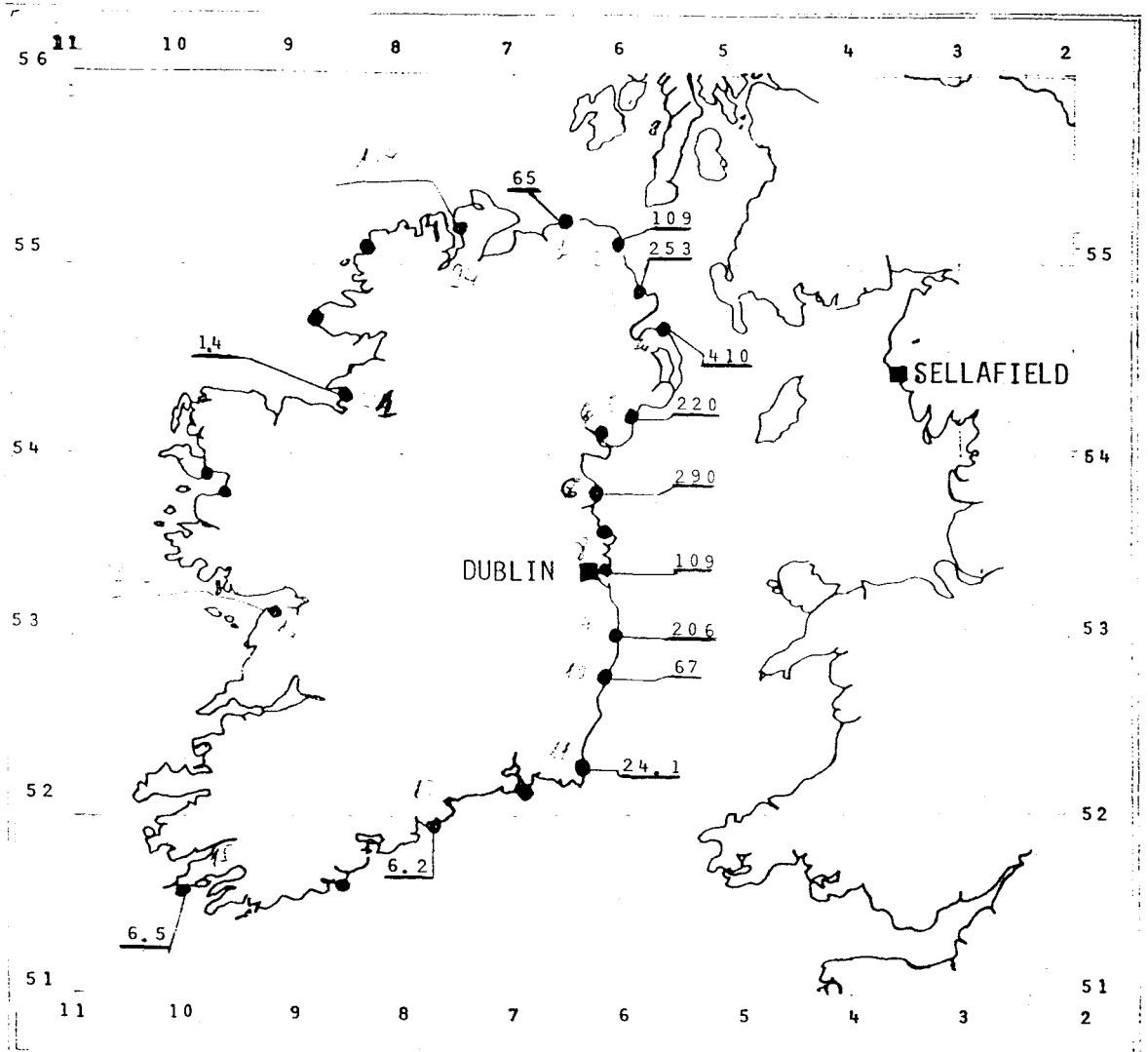


Figura 7.2. Mapa de la zona del Mar de Irlanda en donde se han señalado con puntos numerados los lugares donde se han recogido muestras del alga *Fucus vesiculosus*. Los números son identificados en la Tabla 7.2.

NUM.	LUGAR	CLAVE
1	Giant's Causeway	AAGC1
2	Cushendall	AIRCD1
3	Larne	AIRL1
4	Bangor	AIRBS1
5	Newcastle	AIRN1
6	Clogher Hd.	AIRCH1
8	Dublin Bay	AIRDB16
9	Wicklow	AIRW1
10	Arklow	AIRA1
11	Rosslare	AIRR1
13	Ardmore Hd.	ACSAH1
15	Cahermore	AABBH1
17	Ballyvaughan	AAGB11
21	Rosses Pt.	AARP1
24	Buncrana	AALS1

Tabla 7.2. Muestras analizadas para obtener la concentración de ^{99}Tc que se encuentra en ellas. Los números de la primera columna se corresponden con los que representan los puntos de recogida de muestras del mapa de la Figura 7.2. Se presenta el nombre del lugar y la clave que se asignó a cada muestra en las columnas segunda y tercera. Esa clave es la que se utilizará para la presentación de los resultados en la siguiente sección.

la costa irlandesa durante los años 1985 y 1986. En la Figura 7.2 podemos encontrar los puntos de recogida. Los números del 1 al 24 corresponden con los lugares que aparecen en la Tabla 7.2. En todos los casos se trataba de plantas fuertemente enraizadas a las rocas en zonas lejanas a la costa.

Tras su recogida, el equipo de la Universidad de Dublín procedió a enjuagar las muestras en agua de mar para eliminar restos de material sedimentario. Dejaron secar durante 15 minutos antes de pesarlas. Por último secaron las muestras a 105°C durante 24 horas, las molieron y las introdujeron en contenedores Marinelli para su análisis con detectores de Ge intrínseco o Ge(Li). Utilizando un sistema de espectrometría γ midieron las concentraciones de los emisores ^{40}K , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{226}Ra , ^{228}Ac y ^{241}Am .

Los análisis de ^{238}Pu y $^{239,240}\text{Pu}$, tanto en las muestras recogidas en 1982-83 como en 1985-86, los realizaron en el *University College de Dublín*.

- Nuestro trabajo, en el *Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear de la Universidad de Sevilla*, ha consistido en realizar los análisis de ^{99}Tc y comparar los resultados con los que se obtienen para otros radionúclidos.

Los métodos de análisis para el plutonio se describen en un trabajo publicado por *Mitchell et al.* [*Mitchell et al.*, 1988a] en 1988 y ya citado con anterioridad. El método químico aplicado por nosotros para la extracción de ^{99}Tc de algas se encuentra detallado, dentro de esta memoria, en la sección correspondiente.

7.4 Medida de ^{99}Tc en algas

El método radioquímico ya explicado se aplicó a las muestras de algas, *Fucus vesiculosus*, recogidas en las costas irlandesas entre agosto de 1985 y febrero de 1986. Vamos a centrar la discusión que viene a continuación en explicar aquellos aspectos de nuestro trabajo relacionados con la puesta a punto de la metodología desarrollada.

Los valores del rendimiento químico que se ha ido obteniendo se presentan en la Tabla 7.3. En esta tabla las muestras están identificadas por la clave que indica el lugar de procedencia. Al final de este trabajo se obtuvo un rendimiento químico medio, teniendo en cuenta las muestras analizadas, de alrededor del 50%, lo que es un buen resultado ya que otros métodos aplicados a este tipo de muestras dan rendimientos químicos similares. No obstante, y como era de esperar, existe una cierta variabilidad en el valor del rendimiento químico para cada muestra. Por ejemplo, el rendimiento químico mínimo obtenido fue del 30%, mientras que el máximo fue del 68%. Ello confirma la necesidad de usar un trazador interno para la estimación del rendimiento químico, debiéndose desechar cualquier método de cálculo previo al análisis del mismo.

Al igual que sucedía con otros tipos de muestras [*García León et al.*, 1984c], [*Martínez Lobo et al.*, 1986], las mayores pérdidas en los análisis de tecnecio se producen en el proceso de calcinación de las mismas. Resulta así que el proceso de calcinación tiene una gran importancia en la extracción de ^{99}Tc [*Martínez Lobo*, 1985)]. Por ello, ha de evitarse, cuando se tratan dos o tres muestras a la vez, que se encuentren sometidas permanentemente a diferentes temperaturas dentro del horno. Esto se consigue haciendo rotar la posición de las mismas durante el proceso de

CODIGO DE MUESTRA	FECHA DE ANALISIS	RENDIMIENTO QUIMICO (%)
AAGC1	02/04/1987	61 ± 1
AIRCD1	10/12/1986	41 ± 1
AIRL1	22/12/1986	42 ± 2
AIRBS1	16/07/1987	67 ± 2
AIRN1	10/12/1986	47 ± 1
AIRN1	12/11/1987	35 ± 1
AIRCH1	22/12/1986	43 ± 1
AIRCH1	16/07/1987	64 ± 2
AIRDB16	22/12/1986	35 ± 1
AIRDB16	15/07/1987	53 ± 2
AIRDB16	26/11/1987	30 ± 1
AIRW1	26/02/1987	35 ± 1
AIRW1	12/11/1987	55 ± 2
AIRW1	10/02/1988	51 ± 2
AIRA1	26/02/1987	45 ± 2
AIRR1	02/12/1986	38 ± 1
AIRR1	02/12/1986	44 ± 1
ACSAH1	02/04/1987	68 ± 1
AABBH1	24/03/1987	53 ± 1
AABBH1	15/07/1987	49 ± 2
AAGB11	26/02/1987	46 ± 2
AARP1	24/03/1987	51 ± 1
AALS1	24/03/1987	44 ± 1
AGAFV1	15/12/1987	11.1 ± 0.6
AGAFM5	15/12/1987	28 ± 1

Tabla 7.3. Rendimiento químico obtenido para cada muestra. Las claves de las muestras se refieren al lugar de procedencia. En algunos casos, para comprobar los resultados, se han realizado varios análisis a cada muestra.

calcinación. Así se realiza un tratamiento igual para cada una de las muestras y un aumento en el rendimiento químico obtenido.

En el caso de muestras de algas procedentes de Galicia, se han obtenido rendimientos químicos extraordinariamente bajos. Esto es explicable, en gran parte, porque en los análisis de estas muestras se han tomado masas mayores que compensasen la menor concentración de actividad de ^{99}Tc que se esperaba encontrar en ellas. La utilización de masas cada vez mayores dificulta en gran medida el proceso de calcinación.

La actividad de ^{99}Tc presente en la muestra se realizó midiendo su emisión β de 292 keV con nuestro detector multicontador Geiger-Mueller de flujo de gas ya descrito en otra parte de esta memoria.

Las muestras se midieron en periodos de 600 minutos, en ciclos de unas nueve medidas e intercambiando de ciclo a ciclo las muestras en los distintos detectores. El nivel de cuentas para cada muestra se tomó como el valor medio de las medidas de cada ciclo, y su error como la desviación estandard de dicho conjunto.

El fondo que se utiliza, para cada contador, se calcula a partir de un conjunto de alrededor de diez medidas de 600 minutos que se han realizado durante un periodo inmediatamente anterior al momento de la medida. Para ello se utiliza el mismo procedimiento que el descrito anteriormente para las muestras. El resultado se sustrae al número de cuentas obtenido al medir la muestra dando lugar a un valor neto (cpm).

A continuación procedemos a interpolar en la recta de ajuste de cada detector $\ln(\text{dpm})$ frente a $\ln(\text{cpm})$ que se calculó a partir de un conjunto de muestras calibradas, el valor neto que se obtiene de la medida de cada muestra en cada detector.

Una vez que conocemos el valor de la actividad, en dpm, para cada muestra en cada detector procedemos a considerar el valor medio de las medidas procedentes de los cuatro detectores. El error que se les atribuye, en este caso, se calcula por propagación de errores.

Finalmente procedemos a calcular la concentración de ^{99}Tc en la muestra (en mBq/g) utilizando la expresión

$$A = \frac{(dpm)}{R \times m(g) \times 60000} \quad (7.1)$$

donde A es la concentración, R es el rendimiento químico (en tanto por uno) y m es la masa (en gramos) de alga que se ha utilizado en el análisis.

Los resultados que hemos obtenido en cada caso los reflejamos en la Tabla 7.4. Algunas muestras de algas han sido sometidas a dos e incluso tres análisis radioquímicos con objeto de validar sus resultados. Esto es debido a que, en algunos casos, obteníamos comportamientos anómalos en la distribución de actividad de ^{99}Tc a lo largo de la costa irlandesa y considerábamos conveniente asegurar estos resultados.

Comparando los resultados de las medidas presentados en la Tabla 7.4 con los rendimientos químicos correspondientes que aparecen en la Tabla 7.3 encontramos una correlación entre ambos factores. Efectivamente, si observamos aquellas muestras en las que se han realizado varios análisis encontramos que los valores más altos de actividad se corresponden con los valores más bajos del rendimiento químico. Este dato supone que la función de trazador que realiza el ^{99m}Tc no es perfecta pues tiende a sobrevalorar la actividad final en los casos de valores de rendimiento químico más bajos, aunque hemos de considerar posibles efectos de inhomogeneidad de la distribución del tecnecio en la muestra. En todo caso, nosotros hemos optado por calcular, en general, el valor medio de los niveles obtenidos en todos los análisis y tomarlo como valor real de la muestra correspondiente.

Después de calcular el valor de la concentración de ^{99}Tc en las muestras de algas, es necesario asegurarse de que las muestras no se encuentran contaminadas por emisores α u otros emisores β .

Los métodos más comúnmente utilizados para la identificación de un radioisótopo son la espectrometría γ y la medida de su periodo de semidesintegración.

En nuestro caso, por carecer el ^{99}Tc de emisiones γ y tener un periodo de semidesintegración demasiado largo ($2.13 \times 10^5 \text{a}$), no podemos aplicar ninguno de los dos métodos anteriores. Por ello hemos de proceder a la identificación del ^{99}Tc atendiendo directamente a la energía de las partículas β que emite.

Se podría utilizar un detector de barrera de Si, pero los hechos de que exista un espectro continuo en las emisiones β de un radioisótopo, que dificulta su identificación, y el alto fondo con que cuentan estos detectores en nuestra zona de interés nos desaconsejan dicha opción.

Del mismo modo a como se ha venido realizando en ocasiones anteriores [García León *et al.*, 1984b], [Martínez Lobo, 1985] nosotros hemos utilizado para la identi-

Num.	CODIGO	MEDIDA 1	MEDIDA 2	MEDIDA 3
1	AAGC1	65 ± 2	-	-
2	AIRCD1	109 ± 4	-	-
3	AIRL1	253 ± 11	-	-
4	AIRBS1	410 ± 20	-	-
5	AIRN1	308 ± 12	270 ± 12	-
6	AIRCH1	214 ± 8	230 ± 10	-
8	AIRDB16	238 ± 9	134 ± 6	206 ± 9
9	AIRW1	97 ± 3	30 ± 1	121 ± 5
10	AIRA1	67 ± 2	-	-
11	AIRR1	24.1 ± 0.5	-	-
13	ACSAH1	6.2 ± 0.2	-	-
15	AABBH1	6.3 ± 0.2	6.7 ± 0.3	-
17	AAGB11	3.1 ± 0.1	-	-
21	ARP1	1.4 ± 0.1	-	-
24	AALS1	1.4 ± 0.1	-	-

Tabla 7.4. Actividad (mBq/g peso seco) de ^{99}Tc en las muestras de algas. Nota: - significa no medido.

ficación del ^{99}Tc nuestro contador proporcional (Canberra Inc, Mod 2200) de flujo de gas. Una descripción de este contador, así como del método de identificación Δ aplicado, puede encontrarse en la sección correspondiente de esta memoria.

En nuestro caso hemos aplicado el método delta, como se denomina, a un conjunto de doce muestras y los resultados obtenidos se encuentran detallados en la Tabla 7.5.

Los resultados que hemos obtenido por la aplicación del método Δ a nuestro conjunto de muestras del Mar de Irlanda y de Galicia se pueden encontrar en la Tabla 7.5 [Manjón, 1990], [García León, 1990], [Manjón y García León, 1990].

Como consecuencia de lo expuesto en la Tabla 7.5 deducimos que el valor de Δ obtenido para casi todas las muestras de algas es aceptablemente compatible con el valor de Δ hallado para un conjunto de muestras calibradas de ^{99}Tc .

MUESTRA (mBq/g)	ACTIVIDAD	DELTA
AAGC1	65±2	0.409±0.001
AIRCD1	109±4	0.43±0.01
AIRL1	253±11	0.40±0.01
AIRN1	308±12	0.46±0.01
AIRCH1	214±8	0.42±0.01
AIRDB16	238±9	0.45±0.01
AIRA1	67±2	0.43±0.01
ACSAH1	6.2±0.2	0.43±0.02
AABBH1	6.3±0.2	0.461±0.003
AARP1	1.4±0.1	0.24±0.26
AAGB11	3.1±0.1	0.36±0.06
AALS1	1.4±0.1	0.1±0.1

Tabla 7.5. Valores de Δ de un conjunto de muestras calculados para la identificación del ^{99}Tc . $\Delta_{Tc} = 0.46 \pm 0.02$

En el caso de muestras poco activas obtenemos unos resultados con un error relativo mucho mayor, e incluso incompatibles (AALS1) con el valor de Δ para el ^{99}Tc . Esto no significa necesariamente que nuestra muestra no contenga ^{99}Tc sino que la influencia del fondo del detector es demasiado grande para calcular con precisión la actividad de la muestra. El origen del error está en la misma definición de Δ . Hablando en términos globales, los valores del rendimiento químico, así como los de Δ , reflejan que el procedimiento puesto a punto es adecuado para la medida de ^{99}Tc .

7.5 Niveles de ^{99}Tc en algas

A continuación vamos a estudiar los resultados que hemos obtenido en este trabajo acerca de la presencia de ^{99}Tc en algas, *Fucus Vesiculosus*, procedentes del Mar de Irlanda y de la costa de Galicia.

En la Tabla 7.6 mostramos los valores de concentración (mBq/g peso seco) de ^{99}Tc que hemos encontrado en el conjunto de muestras de algas pardas, *Fucus Vesiculosus*, que hemos analizado [Manjón, 1990], [Mitchell *et al.*, 1988a], [García León, 1990], [Manjón y García León, 1990]. Además de las muestras procedentes del Mar de Irlanda hemos analizado dos muestras, AGAFV1 y AGAFM5, de algas, *Fucus Vesiculosus*, procedentes de la costa de Galicia que utilizaremos como referencia para distinguir el efecto local de la Central de Sellafield de la influencia del poso radiactivo.

En el mapa de la Figura 7.2 se encuentran representados los valores de la actividad de ^{99}Tc en mBq/g (peso seco) obtenidos para cada muestra en este trabajo.

De nuestros datos de ^{99}Tc deducimos, en primer lugar, un gran contraste entre la actividad encontrada en la costa norte y este de Irlanda (25-410 mBq/g y un valor medio de 256 mBq/g) y la actividad encontrada en la costa oeste (1-6 mBq/g y un valor medio de 2 mBq/g).

Hay también otra característica diferenciadora de los resultados que se obtienen en ambas costas. Mientras que en la costa oeste no encontramos una relación clara entre la disminución de la actividad y la distancia a Bangor (punto de máxima actividad), en las costas norte y este podemos encontrar una disminución de la actividad como una función decreciente con la distancia [Mitchell *et al.*, 1988a]. En la Figura 7.3 representamos los niveles de ^{99}Tc en algas, *Fucus Vesiculosus*, frente a la distancia a Bangor, punto de máxima actividad. La caída de los niveles de

Lugar de recogida	Fecha de recogida	Actividad (mBq/g)
Giant's Causeway	2/86	65 ± 2
Cushendall	2/86	109 ± 4
Larne	2/86	253 ± 11
Bangor	3/86	410 ± 20
Newcastle	1/86	290 ± 27
Clogher Hd.	12/86	220 ± 11
Dublin Bay	11/85	206 ± 9
Wicklow	11/85	109 ± 17
Arklow	11/85	67 ± 2
Rosslare	11/85	24.1 ± 0.5
Ardmore Hd.	12/85	6.2 ± 0.2
Cahermore	12/85	6.5 ± 0.3
Galway Bay	8/85	3.1 ± 0.1
Rosses Pt.	2/86	1.4 ± 0.1
Buncrana	2/86	1.4 ± 0.1
Valor medio	Costa NE	256
Valor medio	Costa O	2.0
Galicia	1985	0.32 ± 0.06
Galicia	1985	0.56 ± 0.03

Tabla 7.6. Concentraciones (mBq/g peso seco) de ⁹⁹Tc en Fucus Vesiculosus recogido a lo largo de la costa de Irlanda durante 1985 y 1986. Se incluyen resultados obtenidos por nosotros en la misma especie procedente de Galicia para utilizarlos como referencia del impacto del poso radiactivo sobre la zona.

^{99}Tc , tanto hacia el norte como hacia el sur de Bangor, reflejan el comportamiento potencial al que hacíamos referencia anteriormente.

En el caso de los puntos situados al sur de Bangor, apreciamos dos comportamientos diferentes. Por una parte, una variación más suave desde Bangor hasta Wicklow y, por otra, una variación más brusca de Wicklow hacia el sur.

En nuestro trabajo sobre *Fucus Vesiculosus* hemos encontrado un valor medio en la concentración de ^{99}Tc en la costa de Galicia de 0.44 mBq/g (peso seco), correspondiente a muestras recogidas en esa misma época (1985-86). Este resultado se confirma con los niveles detectados en Cascais y Vigo en 1985, que fueron de 0.56 y 0.74 mBq/g respectivamente, sobre *Fucus Spiralis* por otros autores [Aarkrog *et al.*, 1987].

Si consideramos los valores obtenidos en Galicia como el efecto del poso radiactivo sobre esta zona del Atlántico, e incluso sobre la zona del Mar de Irlanda, podemos considerar que, además del claro efecto de Sellafield en los resultados obtenidos en las costas norte y este de Irlanda, existe una cierta penetración de los vertidos radiactivos incluso en las aguas costeras occidentales de Irlanda. Para ver esto no tenemos más que comparar los valores que se obtuvieron en Galicia (entre 0.3 y 0.7 mBq/g), que corresponden a un efecto precipitacional, con los que aparecen en la costa oeste de Irlanda (alrededor de 2 mBq/g).

Este último resultado no es sorprendente si tenemos en cuenta que se han publicado efectos de vertidos de Sellafield en Groenlandia [Aarkrog *et al.*, 1983], [Holm, 1988]. En general, los niveles en la costa oeste fueron entre uno y dos órdenes de magnitud inferiores a los de la costa este.

Podemos ahora comparar los vertidos de ^{99}Tc en 1982 y 1985 efectuados por la central de Sellafield (3.6 y 1.9 TBq/a), que suponen una disminución relativa del 60 %, con el resultado de comparar los resultados publicados por Holm [Holm, 1988] y los nuestros, Figura 7.2, en lugares próximos a Sellafield, que dan una disminución entre el 56 % y el 63 %. Con ello se verifica, una vez más, una relación directa entre la cantidad de vertidos que se arrojan al mar y los niveles que se pueden detectar en las algas de las zonas más próximas.

Este último resultado también nos muestra el comportamiento bien diferente que tiene lugar en las algas, o cualquier otro ser vivo, respecto de sistemas muertos, como sedimentos. Mientras que en los sedimentos se pueden encontrar rastros de la presencia en el medio ambiente de diferentes radionúclidos a lo largo del tiempo,

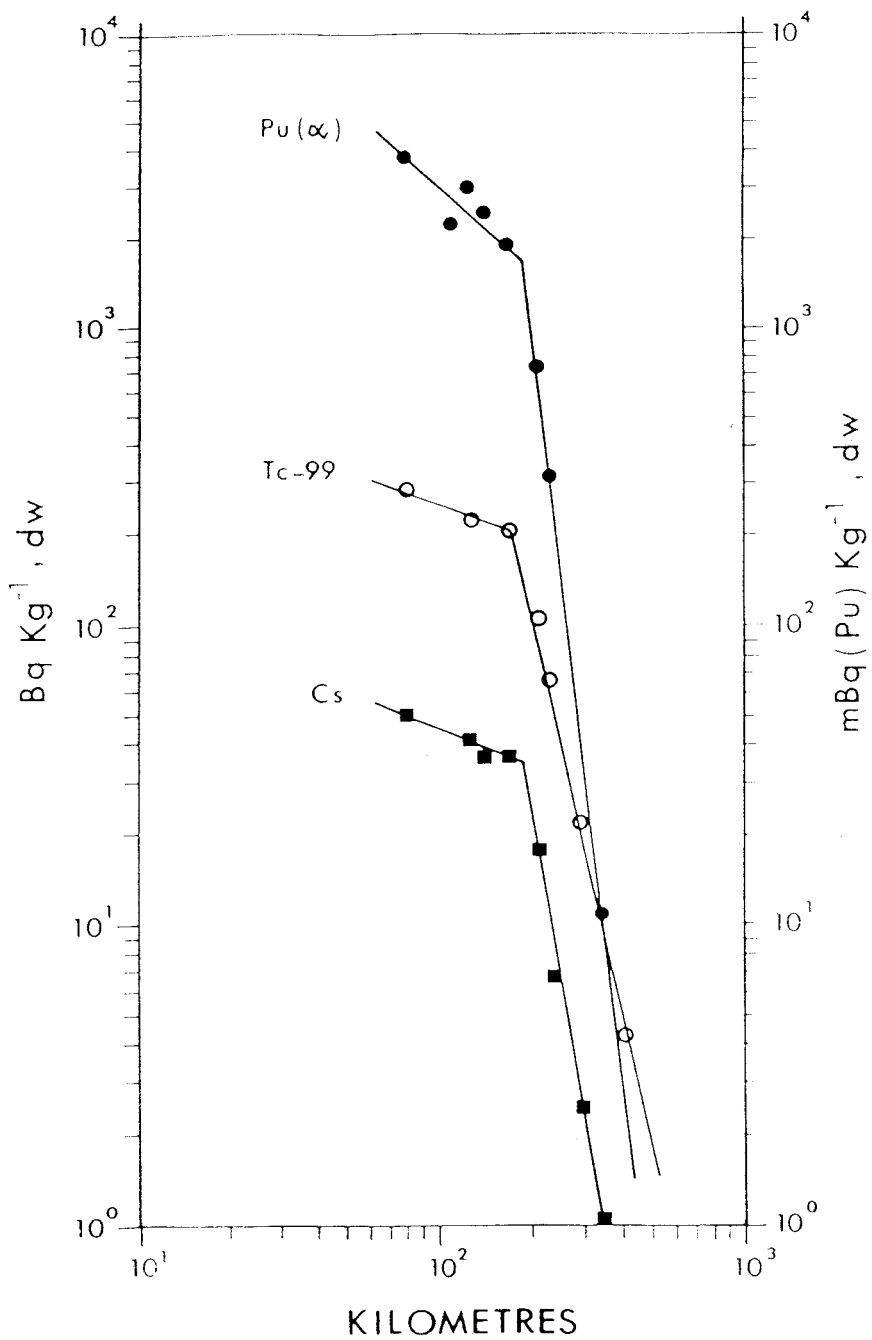


Figura 7.3: Actividad de ^{137}Cs y ^{99}Tc (mBq/g peso seco) frente a la distancia a Bangor, en escala logarítmica, la actividad para el Pu viene dada en mBq/kg (peso seco).

en los organismos vivos no sucede de igual forma, debido al continuo proceso de intercambio de radionúclidos entre él y sus alrededores.

Tecnecio-99 y radiocesio

En la Tabla 7.7 presentamos las concentraciones de ^{137}Cs en *Fucus Vesiculosus* obtenidas tras el análisis de las muestras recogidas en la costa irlandesa durante el periodo 1985-86, en las cuales nosotros hemos estudiado su contenido en ^{99}Tc .

Podemos apreciar la misma distribución geográfica que aparecía para el caso del tecnecio (Tabla 7.6), lo que da idea de que nos encontramos ante comportamientos análogos.

Este efecto se observa más claramente si consideramos la razón de actividades $\frac{^{99}\text{Tc}}{^{137}\text{Cs}}$ que aparece también en dicha Tabla 7.7. Así, tenemos una razón tecnecio a cesio de 4.4 en Sellafield y unos valores entre 3 y 8, con un valor medio de 5.7, en las costas norte y este de Irlanda, lo que da idea de la influencia de Sellafield en esa zona.

El valor de 1.1 que se encuentra para la razón $\frac{^{99}\text{Tc}}{^{137}\text{Cs}}$ en la costa oeste de Irlanda es, por otra parte, compatible con la razón típica que se encuentra para el poso radiactivo. Esto se comprueba fijándonos en las razones encontradas en Cascais y Vigo de 0.9 y 0.8.

Ambos comportamientos nos conducen, por otra parte, a la conclusión de que la distribución por el medio marino de ambos radionúclidos es similar, aunque se aprecia un carácter más conservativo en el caso del tecnecio. Este carácter más conservativo del ^{99}Tc , respecto del ^{137}Cs , se pone claramente de manifiesto observando las pendientes de las curvas correspondientes a ambos radionúclidos que aparecen en la Figura 7.3. Una pendiente más pronunciada, en el caso del ^{137}Cs , da cuenta de la mayor capacidad del ^{99}Tc para permanecer en la columna de agua y, por consiguiente, es más conservativo. Por ello, la posible influencia de Sellafield en la costa oeste de Irlanda, para el caso del ^{137}Cs , no es tan fácil de ver.

En nuestro estudio hemos encontrado un valor medio en la razón $\frac{^{99}\text{Tc}}{^{137}\text{Cs}}$ para la costa NE de Irlanda de 5.7, siendo esta relación en Sellafield de 4.4. Así confirmamos el valor de 5.0 que se obtuvo en 1983 [Aarkrog *et al.*, 1984] para la misma zona (Tabla 7.8). En este trabajo, en el que colaboraron el Risø National Laboratory y la Universidad de Lund, se obtuvieron niveles, tanto de tecnecio como de radiocesio, significativamente más altos en Abril de 1983 que los que hemos obtenido en el periodo 1985-86.

Lugar	Fecha	$^{137}\text{Cs}^b$	$\frac{^{99}\text{Tc}}{^{137}\text{Cs}}$
1. Giant's Causeway	2/86	19	3.4
2. Cushendall	2/86	39	2.8
3. Larne	2/86	46	5.5
4. Bangor	3/86	58	7.1
5. Newcastle	1/86	50	5.8
6. Clogher Hd.	12/86	42	5.2
7. Balbriggan	3/86	37	
8. Dublin Bay	11/85	37	5.6
9. Wicklow	11/85	19	5.7
10. Arklow	11/85	7.8	8.6
11. Rosslare	11/85	3.7	6.5
12. Hook Hd.	11/85	1.5	
13. Ardmore Hd.	12/85	1.4	4.4
14. Old Hd. Kinsale	12/85	2.0	
15. Cahermore	12/85	1.0	
16. Ballyheigue	12/85	1.1	
17. Ballyvaughan	8/85	2.2	1.4
18. Murrisk	8/85	1.3	
19. Mulrany	3/86	0.8	
20. Balderg Harbour	3/86	1.2	
21. Rosses Pt.	2/86	1.7	0.8
22. Rossan Pt.	2/86	0.8	
23. Bunbeg	2/86	1.5	
24. Bunrana	2/86	1.3	1.1
Valor medio	Costa NE	45	5.7
Valor medio	Costa O	1.3	1.1
Sellafield ^b	1985	850	4.4
Heysham ^b	1985	475	
Carcais ^a	5/85	0.63	0.9
Vigo ^a	5/85	0.88	0.8

Tabla 7.7. Concentraciones (mBq/g peso seco) de ^{137}Cs y razón de actividades $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$ en *Fucus Vesiculosus* recogido a lo largo de la costa de Irlanda durante 1985 y 1986. Se incluyen resultados obtenidos en otras zonas (Cascais y Galicia) para utilizarlos como impacto del peso radiactivo. Notas: ^a En *Fucus Spiralis* [Aarkrog, 1987]. ^b [Mitchell et al., 1988a].

Lugar	Especie	^{99}Tc	^{137}Cs	$\frac{^{99}\text{Tc}}{^{137}\text{Cs}}$
1. Inishowen Hd.	F. Serratus	140	10	14.0
2. Waterfoot	F. Serratus	450	77	5.8
3. Donaghadee	F. Serratus	690	153	4.5
4. Minerstown	F. Spiralis	350	94	3.7
5. Balbriggan	F. Vesiculosus	500	86	5.8
6. Dun Laoghaire	F. Spiralis	280	64	4.4
7. Mizen Hd.	F. Vesiculosus	172	40	4.3
8. Courtown	F. Spiralis	250	27	9.3
9. Wexford	F. Vesiculosus	41	12	3.4
10. Rosslare	F. Spiralis	52	7.0	7.4
11. Easky	F. Vesiculosus	7.3	1.2	6.1
12. Laghy	F. Vesiculosus	7.2	NP	
13. Dunfanaghy	F. Vesiculosus	15	1.7	8.8
Costa NE	Fucus	498	103	5.0
Seascale ^a	F. Vesiculosus	19700		
Whitehaven ^a	F. Vesiculosus	6100		
Burrow Hd. ^a	F. Vesiculosus	3150		
Ardnamurchan Pt. ^a	F. Vesiculosus	1430		
Islandia ^b	Fucus	1.0		

Tabla 7.8. Concentraciones (mBq/g peso seco) de los radioisótopos ^{99}Tc y ^{137}Cs y razón de actividades en *Fucus* recogido a lo largo de la costa de Irlanda durante el mes de Abril de 1984 [Aarkrog, 1984]. Se incluyen puntos de la costa de Cumbria cercana a Sellafield y de Islandia para que sirvan de comparación. Notas: ^a = Muestras recogidas en Junio de 1982. ^b = Muestras recogidas en el periodo 1980-83. NP = no publicado.

Así, los niveles medios, tanto para ^{99}Tc como para radiocesio, a lo largo de la costa noreste podrían haber disminuido en un factor aproximadamente de 2 en dicho periodo considerado. Esta reducción en ambos niveles, sobretudo en la costa noreste, se confirma teniendo en cuenta el estudio desarrollado independientemente por *Mitchell* en el periodo 1981-83 [*Mitchell et al.*, 1984], el cual muestra también más altos niveles de radiocesio a lo largo de la misma costa, como se muestra en la Tabla 7.9.

Podemos concluir diciendo que la disminución en los niveles de ^{99}Tc que hemos encontrado en la costa NE de Irlanda entre 1983 y 1985-86, producida por una disminución en las descargas procedentes de Sellafield, se ve confirmada por el comportamiento análogo que se ha observado en el caso del ^{137}Cs . Además, de la comparación de los datos correspondientes a ambos radionúclidos, hemos deducido un comportamiento más conservativo, en la columna de agua, para el tecnecio que para el cesio.

Tecnecio y transuránidos

Vamos a comparar a continuación los resultados que hemos obtenido nosotros para el ^{99}Tc , con los que obtuvieron en la Universidad de Dublín, para transuránidos [*Mitchell et al.*, 1988a], en el mismo conjunto de algas. Las concentraciones de ^{238}Pu , $^{239,240}\text{Pu}$ y ^{241}Am que obtuvieron al analizar estas muestras de algas se muestran en las Tablas 7.10 y 7.11.

Nuevamente encontramos un comportamiento geográfico similar al que hemos obtenido para el ^{99}Tc . Los niveles máximos de actividad se concentran en la costa NE de Irlanda, disminuyendo tanto hacia el norte como hacia el sur de Bangor, mientras que en la costa oeste se obtuvieron niveles muy poco por encima del efecto precipitacional medido en las muestras recogidas en Galicia.

En la Figura 7.3 también hemos presentado las concentraciones de $^{239,240}\text{Pu}$ en *Fucus* frente a la distancia a Bangor. De las pendientes de estas curvas se deduce que el plutonio es el elemento menos conservativo en la columna de agua, mientras que el tecnecio es ligeramente más conservativo que el cesio. En esta figura se ha sustraído el efecto del poso radiactivo encontrado en regiones no afectadas por Sellafield. Se encuentra un claro punto de inflexión cerca de Balbriggan en los tres casos, que se puede relacionar con las corrientes de agua del Mar de Irlanda.

En el mapa de la Figura 7.4 podemos ver el esquema de corrientes en el Mar de Irlanda. Una corriente atraviesa el Mar de Irlanda de Sur a Norte provocando

Lugar	Fecha	^{137}Cs
1. Belfast Lough	8/83	159
2. Carlingford Lough	5/81	290
3. Skerries	4/82	146
4. Howth	2/82	115
5. Blackrock	9/82	79
6. Mizen Head	11/83	23
7. Arklow	11/83	25
8. Dungarvan	8/83	4.7
9. Youghal	8/83	2.7
10. Valentia	9/82	1.2
11. Dunquin	9/82	0.7
12. Ballyheigue	9/82	1.3
13. Ballyvaughan	7/82	1.3
14. Aughinish	7/82	0.9
15. Kinvarra	7/82	1.2
Costa NE		178
Costa O		1.1
Galicia ^a	4/84	0.86

Tabla 7.9. Concentraciones (mBq/g peso seco) de ^{137}Cs en *Fucus Vesiculosus* recogido a lo largo de la costa de Irlanda en el periodo 1981-83 [Mitchell, 1984].
 Notas: ^a = Muestra recogida en Abril de 1984 [Mitchell, 1988b]. ND = no detectado.

un transporte neto de materia hacia el Canal del Norte. Sin embargo una pequeña corriente hacia el sur, desde Bangor hasta Wicklow, facilita el transporte de radioisótopos por esa zona y explica la pequeña pendiente obtenida.

En la Tabla 7.12 presentamos las razones de concentración $\frac{^{99}\text{Tc}}{^{238}\text{Pu}}$ y $\frac{^{99}\text{Tc}}{^{239,240}\text{Pu}}$ que hemos calculado para nuestro conjunto de muestras. En las algas recogidas en los desagües de Sellafield el impacto directo de los vertidos de la central da lugar a unas razones de 99 y 26 respectivamente para los casos $\frac{^{99}\text{Tc}}{^{238}\text{Pu}}$ y $\frac{^{99}\text{Tc}}{^{239,240}\text{Pu}}$. Estas razones se incrementan hasta alcanzar en la costa NE de Irlanda unos valores medios de 361 y 79 respectivamente. Esta variación da una idea del carácter mucho más conservativo del ^{99}Tc , y consecuentemente del ^{137}Cs , que de los isótopos de plutonio en la columna de agua. Efectivamente, el incremento de estas razones se debe básicamente a la deposición, en las proximidades de la Central de Sellafield, del plutonio. Sin embargo, el tecnecio permanece en la columna de agua un tiempo mucho mayor, por lo que es posible detectarlo a más largas distancias. En la Figura 7.5 mostramos varias razones de actividad que describen el comportamiento anterior.

Si nos fijamos ahora en la costa oeste de Irlanda encontramos unas variaciones muy diferentes en las dos razones de concentración. Mientras que la razón $\frac{^{99}\text{Tc}}{^{238}\text{Pu}}$ tiene un valor parecido al de la costa NE, 400, no sucede lo mismo en el caso de la razón $\frac{^{99}\text{Tc}}{^{239,240}\text{Pu}}$ que baja desde 79, en la costa NE, hasta 20, en la costa O, situándose en valores parecidos a los que hemos calculado en Sellafield. Este último resultado contrasta con la relación que se obtiene en Galicia, 9, que se puede considerar típica de un efecto precipitacional.

Las causas de este diferente comportamiento las encontramos en las Tablas 7.10 y 7.11. Mientras que los niveles de ^{99}Tc encontrados en la costa oeste de Irlanda son tres veces superiores a los encontrados en Galicia, los niveles de plutonio están muy poco por encima de los niveles típicos del poso radiactivo. Esto nos lleva a deducir un origen bien diferente del plutonio medido en la costa NE, Sellafield, y el plutonio medido en la costa O, precipitacional.

En el caso de la costa oeste, el ^{99}Tc procede de Sellafield y el plutonio es de origen precipitacional, obtenemos lógicamente relaciones $\frac{^{99}\text{Tc}}{^{238}\text{Pu}}$ y $\frac{^{99}\text{Tc}}{^{239,240}\text{Pu}}$ mucho mayores que en Galicia, debido a los más altos niveles de ^{99}Tc .

Sin embargo, en la costa NE, tanto el ^{99}Tc como el plutonio proceden de Sellafield, y, mientras que la relación $\frac{^{99}\text{Tc}}{^{239,240}\text{Pu}}$ aumenta (desde 20 hasta 79), la relación $\frac{^{99}\text{Tc}}{^{238}\text{Pu}}$ se mantiene prácticamente constante. Esto da una idea de que la relación $\frac{^{238}\text{Pu}}{^{239,240}\text{Pu}}$ es diferente dependiendo del origen de dicho radioisótopo. En efecto, la

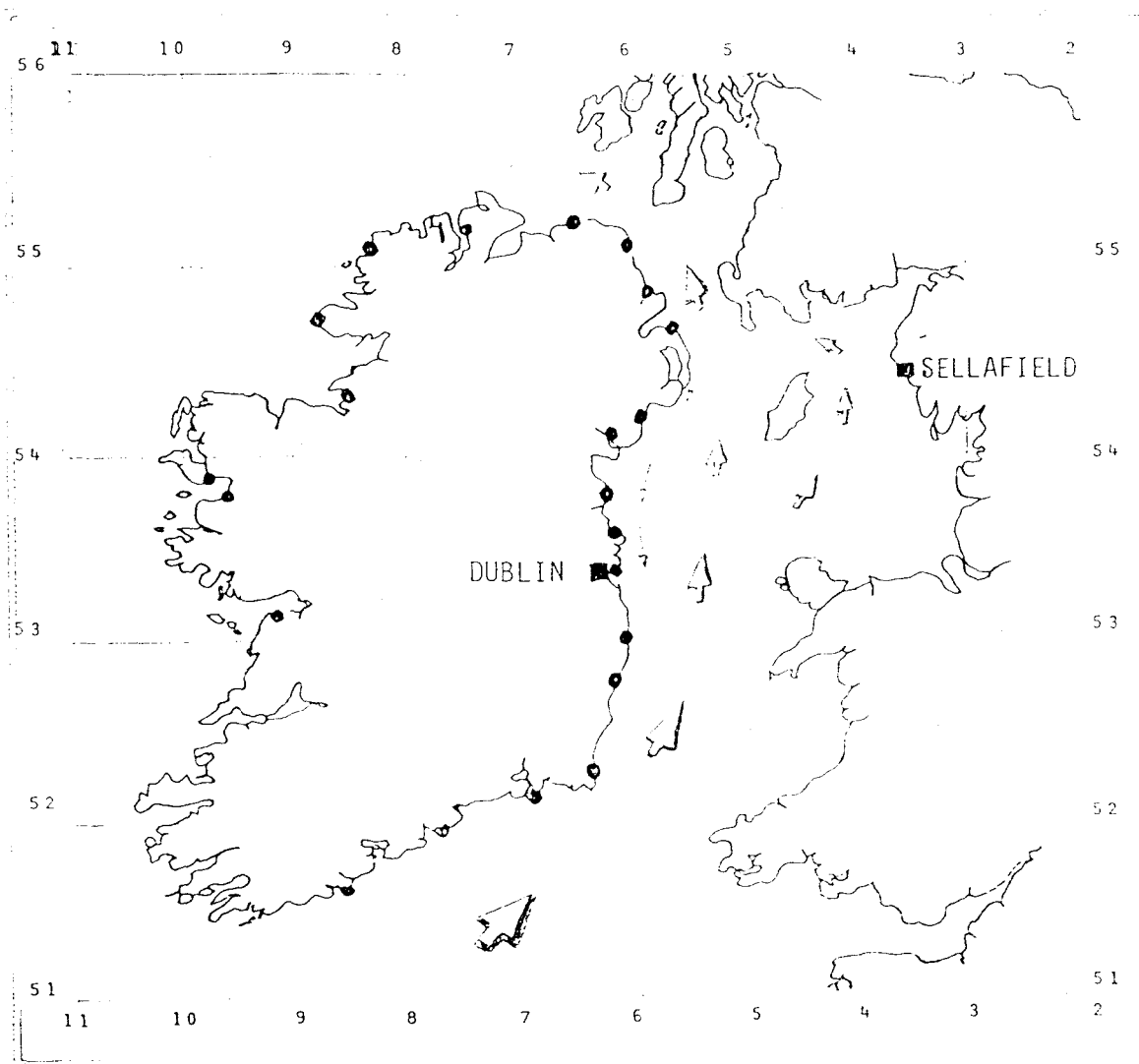


Figura 7.4: Mapa del Mar de Irlanda con una representación esquemática de las principales corrientes marinas.

Lugar	Fecha	^{238}Pu	$^{239,240}\text{Pu}$	^{241}Am
1. Giant's Causeway	2/86	432	2024	<230
2. Cushendall	2/86	617	2747	409
3. Larne	2/86	1040	4525	1265
4. Bangor	3/86	1220	5565	2464
5. Newcastle	1/86	680	3220	503
6. Rostrevor	12/85	424	1966	NA
7. Clogher Hd.	12/85	536	2542	398
8. Balbriggan	3/86	436	2042	<230
9. Dublin Bay	11/85	347	1670	<230
10. Wicklow	11/85	143	696	<180
11. Arklow	11/85	66	349	NP
12. Rosslare	11/85	12	84	NP
13. Hook Hd.	11/85	11	102	NP
14. Ardmore Hd.	12/85	8	73	NP
15. Old Hd. Kinsale	12/85	7	94	NP
16. Cahermore	12/85	5	96	NP
17. Ballyheigue	12/85	2	51	NP
18. Ballyvaughan	8/85	4	78	NP
19. Murrisk	8/85	NA	97	NP
20. Mulrany	3/86	6	111	NP
21. Belderg Harbour	3/86	5	116	NP
22. Rosses Pt.	2/86	6	132	NP

Tabla 7.10. Niveles (mBq/kg peso seco) de transuránidos en *Fucus* del Mar de Irlanda [Mitchell et al., 1988a]. NA significa no analizado. NP significa no publicado.

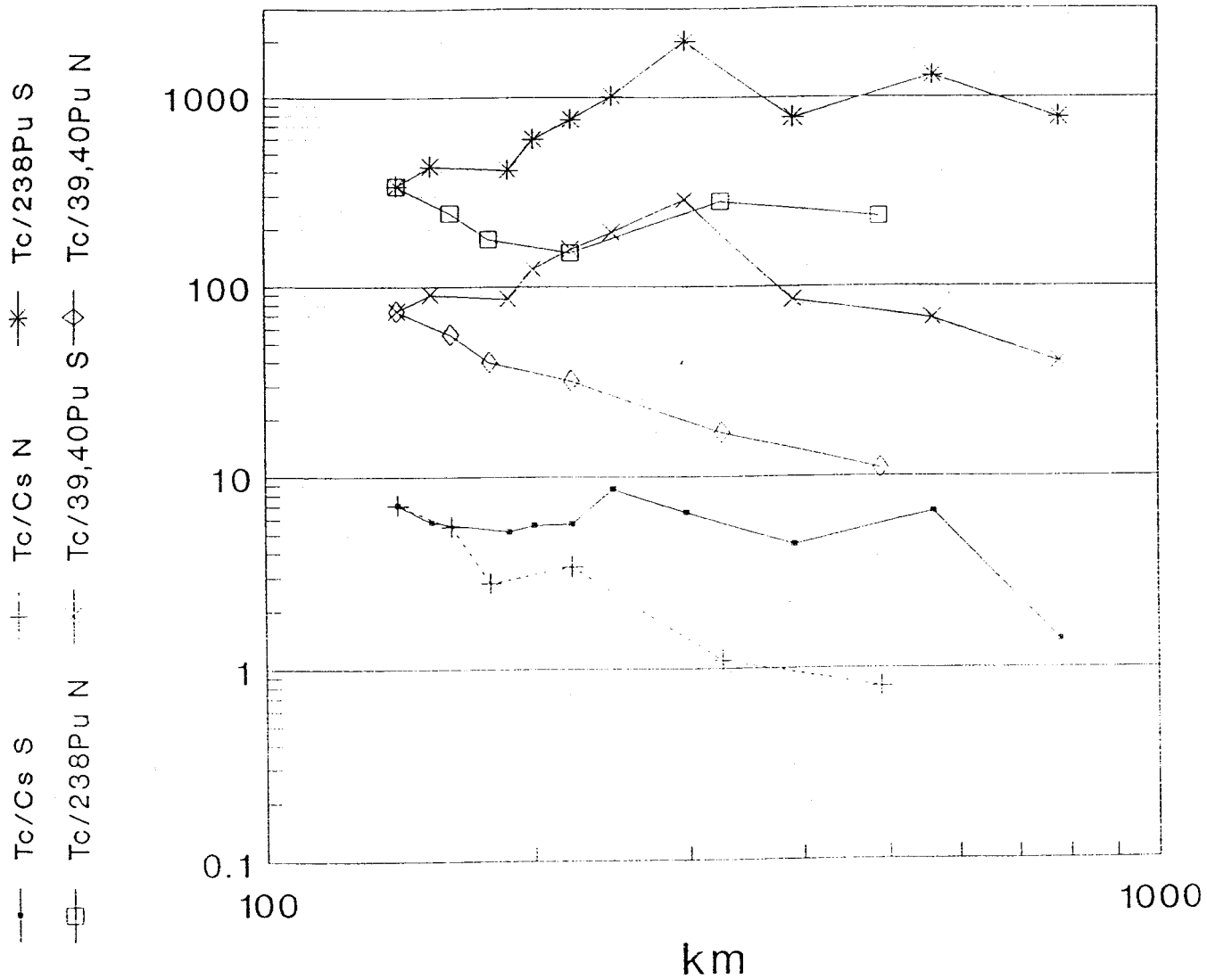


Figura 7.5. Razones de actividad entre los niveles de actividad de los radionúclidos ^{137}Cs , ^{238}Pu y $^{239,240}\text{Pu}$ respecto a los niveles de ^{99}Tc en *Fucus Vesiculosus* recogido en la costa de Irlanda situada al sur y norte de Bangor independientemente frente a la distancia a Sellafield, en escala logarítmica.

Lugar	Fecha	^{238}Pu	$^{239,240}\text{Pu}$	^{241}Am
23. Rossan Pt.	2/86	5	71	NP
24. Bunbeg	2/86	7	134	NP
25. Bunrana	2/86	3	84	NP
Costa NE		708	3230	1008
Costa O		5	97	NP
Sellafield ^c	1985	38000	145000	60000
Heysham ^d	1985	5000	23000	9500
Cascais ^d	5/85	NP	80	21
Vigo ^d	5/85	NP	86	NP

Tabla 7.11. Niveles (mBq/kg peso seco) de transuránidos en *Fucus* del Mar de Irlanda (continuación de la Tabla 7.10). [Mitchell et al., 1988a]. NP significa no publicado.

Lugar	Fecha	$\frac{^{99}\text{Tc}}{^{238}\text{Pu}}$	$\frac{^{99}\text{Tc}}{^{239,240}\text{Pu}}$
Giant's Causeway	2/86	150	32
Cushendall	2/86	177	40
Larne	2/86	243	56
Bangor	3/86	336	74
Newcastle	1/86	426	90
Clogher Hd.	12/86	410	86
Dublin Bay	11/85	594	123
Wicklow	11/85	762	157
Arklow	11/85	1015	192
Rosslare	11/85	2000	286
Ardmore Hd.	12/85	775	85
Cahermore	12/85	1300	68
Galway Bay	8/85	775	40
Rosses Pt.	2/86	233	11
Buncrana	2/86	280	17
Valor medio	Costa NE	361	79
Valor medio	Costa O	400	20
Sellafield	1985	99	26
Vigo	1985	192	9

Tabla 7.12. Razones de actividad de ^{99}Tc frente a varios isótopos de plutonio calculadas para muestras de algas pardas, *Fucus Vesiculosus*, recogidas en el Mar de Irlanda durante los años 1985-86. Se incluye las razones calculadas en muestras recogidas en Vigo para que sirva de comparación.

razón de actividades $\frac{^{238}\text{Pu}}{^{239,240}\text{Pu}}$ en vertidos procedentes de plantas de reprocesamiento de combustible nuclear es del orden de 0.28, mientras que para el caso radiactivo es de 0.026 [Holm, 1986] con lo que confirmamos el origen de los diferentes radionúclidos.

Capítulo 8

ALGAS MARINAS DE LAS COSTAS DE ANDALUCIA

8.1 Motivaciones del estudio

Un estudio sobre la situación radioecológica de una zona no perturbada (estudio de punto cero) tiene como objeto establecer los niveles de radiactividad de origen natural y artificial de los diferentes compartimentos del medio marino. Estos resultados son muy útiles a la hora de compararlos con zonas afectadas por la puesta en marcha de instalaciones nucleares que sufren incrementos de radiactividad debidos a los vertidos líquidos o gaseosos que aquéllas realizan, directa o indirectamente, al medio ambiente marino. También es interesante para detectar situaciones anómalas.

En términos generales, un estudio de estas características nos facilita un conjunto de datos de referencia que nos permite conocer:

- El impacto de las fuentes radiactivas que afectan realmente al ecosistema estudiado, lo que nos permitirá cuantificar el impacto que origine la aparición de nuevas fuentes radiactivas.
- La parte de actividad que procede de los ensayos atmosféricos de armas nucleares, de los residuos industriales, y de los que tengan origen natural.
- La variación de los niveles de actividad que pudieran provocar la descarga de residuos líquidos contaminados a los ríos o al mar desde complejos de la industria nuclear.

- La distribución de los radionúclidos en los diversos compartimentos del medio marino: agua, sedimentos, fauna y flora.

Desde el punto de vista radiológico, Andalucía es una región prácticamente inexplorada. Por ello, nuestro Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear inició en 1988 un proyecto de investigación cuyo objetivo es el estudio sistemático de los niveles de radiactividad en muestras medioambientales recogidas en nuestra Comunidad Autónoma.

Este programa consiste en la medida de ^{99}Tc , ^{137}Cs , isótopos de uranio, radio y torio y ^{210}Po en un amplio conjunto de muestras (agua y sedimentos fluviales, agua subterránea, agua de lluvia, ...).

En este Capítulo de la memoria vamos a presentar la parte de este trabajo que se dirigió al estudio radioecológico de las costas de Andalucía y cuyo objetivo experimental es el estudio de los niveles de actividad de varios radionúclidos, fundamentalmente artificiales, en muestras de algas de diversas especies que se recogieron durante los meses de verano de 1988 y 1989. Se trataba de un recorrido por toda la costa de Andalucía, desde Palomares (Almería) hasta Ayamonte (Huelva). Un mapa de la zona, con los puntos de recogida, se muestra en la Figura 8.1. En la Tabla 8.1 presentamos los lugares señalados en el mapa de la Figura 8.1.

Los objetivos de este trabajo son fundamentalmente dos: en primer lugar, pretendemos obtener los niveles precipitacionales de algunos radionúclidos artificiales de vida larga en nuestro ecosistema marino para, en segundo lugar, conocer cuales son las especies marinas que pueden ser más adecuadas para ser usadas como bioindicadores.

Una vez conseguidos estos resultados, queremos realizar un estudio comparativo con los niveles de actividad que se encuentran, para los mismos radionúclidos, en otros ecosistemas marinos afectados por diversos tipos de fuentes de radionúclidos.

Hemos dirigido una especial atención a las especies *Fucus vesiculosus* y *Fucus spiralis*, por ser los tipos de algas más estudiados en otros medio ambientes y sus datos, por tanto, son directamente comparables.

Como ya hemos visto, diversos ecosistemas marinos han sido objeto de estudio durante los últimos años. Un estudio de estas características nunca se había realizado en el caso del litoral de nuestra Comunidad Autónoma de Andalucía, lo cual realza su interés.

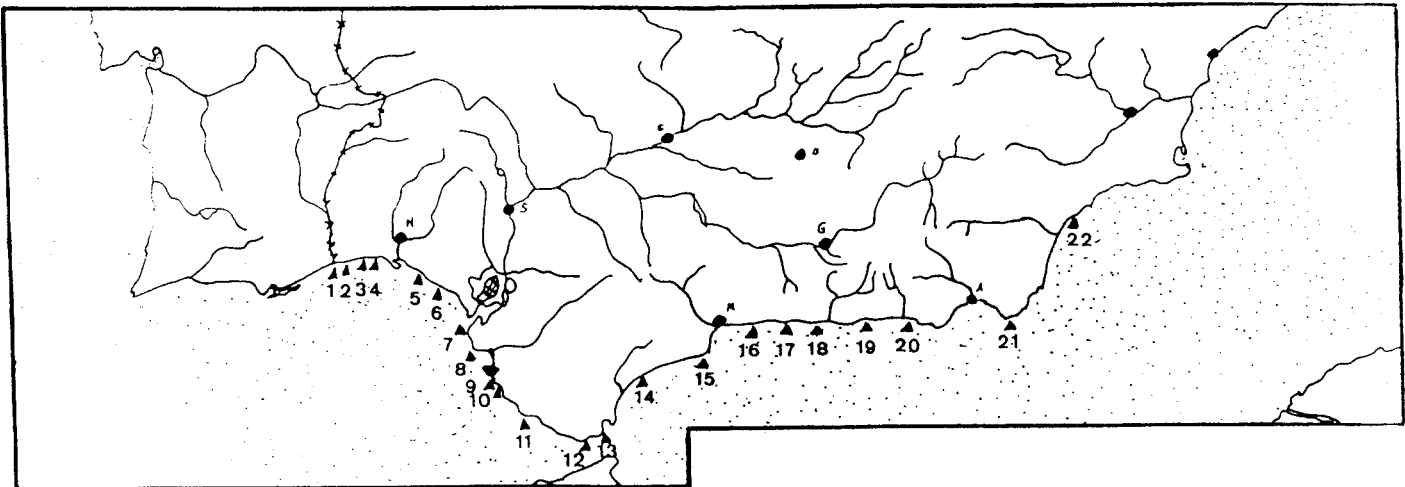
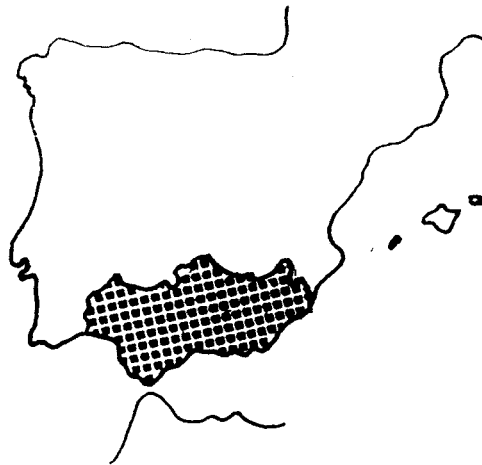


Figura 8.1. Mapa de la costa de Andalucía en donde están señalados los puntos de recogida de muestras de algas.

Lugar de recogida	Denominación	Lugar de recogida	Denominación
1	Ayamonte	12	Punta Palomas
2	Isla Cristina	13	Getares
3	Río Piedras	14	Estepona
4	El Portil	15	Fuengirola
5	Mazagón	16	Vélez-Málaga
6	Matalascañas	17	Nerja
7	Chipiona	18	Motril
8	Rota	19	Castell de Ferro
9	Cádiz	20	Adra
10	Sancti-Petri	21	Cabo de Gata
11	Cabo de Gibraltar	22	Palomares

Tabla 8.1. Lugares de la costa de Andalucía en donde se han recogido muestras de algas durante las campañas de 1988 y 1989. La numeración de cada uno de los puntos se corresponde con la utilizada en el mapa de la Figura 8.1.

8.2 Fuentes de radionúclidos en el medio marino de Andalucía

Los radionúclidos artificiales presentes en el medio ambiente de Andalucía, y en particular en su ecosistema marino, tienen su origen en las explosiones atmosféricas de armas nucleares que se han desarrollado desde 1954.

El hecho de que en el territorio de Andalucía no se encuentre radicada ninguna instalación nuclear (centrales de reprocesamiento, centrales de producción de energía eléctrica, etc.) elimina cualquier otro posible aporte de radionúclidos artificiales al medio ambiente a través de vertidos controlados.

El accidente de aviación que se produjo el 7 de enero de 1966, entre un avión cisterna KC-135 y un bombardero B-52 de la fuerza aérea de los Estados Unidos, sobre Palomares (Almería) dió lugar a una contaminación local de ^{239}Pu y ^{240}Pu . Dos de las cuatro bombas termonucleares que portaba el B-52 sufrieron una ignición que liberó una cierta cantidad de plutonio al aire y suelo de la zona. Las otras dos, una de las cuales cayó al mar, se recobraron intactas.

8.3 Indicadores biológicos

Los radionúclidos artificiales presentes en el ecosistema marino de Andalucía, como ya hemos visto, tienen un origen puramente precipitacional. Como resultado de ello, sus niveles de concentración de radiactividad en las muestras naturales, como agua de mar, son muy bajos. Esto nos conduce a la utilización de un bioindicador.

Tras un estudio previo acerca del bioindicador que podría ser más adecuado, decidimos elegir como objeto de estudio las especies de algas presentes en los mares de nuestras costas. Sus altos factores de concentración, así como el conocimiento de sus técnicas de análisis, fueron los argumentos que más pesaron en la elección.

8.4 Recogida de muestras

Para la recogida de muestras se realizaron dos expediciones durante los veranos de 1988 y 1989. Estas expediciones consistieron en un recorrido por toda la costa de Andalucía, desde Palomares (Almería) hasta Ayamonte (Huelva). Un mapa de la zona, con los puntos de recogida, se muestra en la Figura 8.1.

Especie	Tipo	Nº de muestras
<i>Fucus spiralis</i>	Parda	9
<i>Ulva rigida</i>	Verde	9
<i>Halopteris scoparia</i>	Parda	12
<i>Cystoseira ericoides</i>	Parda	5
<i>Sargassum vulgare</i>	Verde	6
<i>Codium</i>	Verde	7
<i>Dyctiota dichotoma</i>	Parda	6
<i>Ploccamium coccineum</i>	Roja	4
<i>Rodofita-Jania Rubens</i>	Roja	2
<i>Corallina mediterranea</i>	Parda	1
<i>Clodostephus verticilletas</i>	Roja	1
<i>Holopitis incunous</i>	Roja	1
<i>Cimodocea modosa</i>	Parda	1
<i>Zostera marina</i>	Verde	3

Tabla 8.2. Especies de algas recogidas en la costa de Andalucía. Se muestra el tipo de alga para cada especie y el número de muestras que se han recogido en lugares diferentes durante 1988 y 1989.

Mientras que en la primera excursión se recogieron muestras de una gran variedad de especies (Tabla 8.2), en el segundo viaje las especies se recogieron más discriminadamente centrándonos en aquéllas que por su abundancia y/o por la existencia de otros estudios acerca de ellas tenían mayor interés para nosotros.

A pesar de ello, las muestras que se tomaron tenían pequeñas masas (20-200 g de peso seco) lo que va a influir decisivamente en todo el proceso de medida (esencialmente en las medidas por espectrometría γ).

Exceptuando las playas arenosas que van desde Huelva hasta Chipiona, conseguimos recoger muestras de algas de prácticamente todo el litoral andaluz. Sin embargo, debido a la ausencia de grandes cantidades de algas cerca de la línea de la costa, no obtuvimos muestras de una misma especie que se encontrase distribuida abundantemente por toda la costa. Por ello, en nuestro trabajo, no vamos a poder obtener un único bioindicador que sea representativo de la zona.

En contrapartida, el número de especies recogidas, que se pueden catalogar en los tres grupos ya conocidos de algas verdes, pardas y rojas, nos van a aportar una gran riqueza de datos por el gran número de variedades consideradas.

Por último, al haber realizado la recogida de algas en dos años consecutivos nos permite estudiar si existe claras variaciones temporales en las actividades que presentan las algas.

Tras la recogida de muestras se procedió a su pretratamiento para su almacenamiento y posterior medición de la actividad de ^{137}Cs y otros emisores naturales por espectrometría γ , tal y como se describe en el Capítulo 5. Después se realizaron los análisis de ^{99}Tc en un conjunto de muestras escogidas de forma que se obtuviesen datos de un gran número de especies, por una parte, y de la mayor parte de la costa de Andalucía, por otra. Por último procedimos al análisis de transuránidos en algunas de las muestras que creemos que son más representativas del medio marino estudiado.

8.5 Niveles de ^{137}Cs

El ^{137}Cs producido en las explosiones atmosféricas de armas nucleares a partir de la fisión inducida del $^{235}\text{U}/^{239}\text{Pu}$ se distribuye por la atmósfera terrestre asociado a una nube de materia en suspensión [Whicker y Schultz, 1982].



Especie	Fecha	Lugar	^{137}Cs (mBq/g p.s.)
<i>Fucus spiralis</i>	1988	Palomares	0.6±0.2
<i>Fucus spiralis</i>	1989	Palomares	1.3±0.5
<i>Fucus spiralis</i>	1989	Palomares	1.6±0.4
<i>Fucus spiralis</i>	1988	Cabo Gata	1.5±0.3
<i>Fucus spiralis</i>	1988	Punta Palomas	1.0±0.4
<i>Fucus vesiculosus</i>	1989	Isla Cristina	1.2±0.4
<i>Fucus vesiculosus</i>	1988	Ayamonte	1.5±0.4
<i>Fucus vesiculosus</i>	1989	Ayamonte	0.8±0.3
<i>Fucus</i>		Mediterráneo	1.2±0.4
<i>Fucus</i>		Atlántico	1.1±0.3
<i>Fucus</i>	1988		1.2±0.5
<i>Fucus</i>	1989		1.2±0.3
<i>Fucus</i>		Valor medio	1.2±0.4

Tabla 8.3. Niveles de ^{137}Cs (mBq/g peso seco) en *Fucus vesiculosus* y *Fucus spiralis* recogido a lo largo de la costa de Andalucía.

Por deposición seca o, sobretudo, con la caída de la lluvia el radiocésio presente en la atmósfera cae a la superficie del mar y se distribuye por toda la columna de agua.

Los diferentes organismos vivos que habitan el medio marino asimilan el ^{137}Cs en sus procesos metabólicos facilitando así la entrada del cesio en la cadena alimenticia humana.

Vamos a presentar a continuación los valores de ^{137}Cs que hemos obtenido en las muestras recogidas en las costas de Andalucía [García León *et al.*, 1990], [Manjón y García León, 1991], [Manjón *et al.*, 1991a].

8.5.1 *Fucus*

La especie *Fucus*, *Fucus spiralis* y *Fucus vesiculosus*, es probablemente una de las algas más utilizadas como bioindicador de radionúclidos en diferentes ecosistemas

afectados por fuentes emisoras de radionúclidos artificiales.

En la Tabla 8.3 vemos los niveles de concentración, entre 0.6 y 1.6 mBq/g (peso seco), de radiactividad de ^{137}Cs en *Fucus* que hemos encontrado en el litoral andaluz. Como se esperaba, por la ausencia de focos locales de contaminación, no encontramos ningún tipo de dependencia geográfica en los niveles de ^{137}Cs , tanto en lo que se refiere a las comparaciones de un punto de recogida a otro, como si comparamos, en valor medio, los niveles encontrados en la costa mediterránea (1.2 ± 0.4 mBq/g (peso seco)) con los encontrados en la costa atlántica (1.1 ± 0.3 mBq/g (peso seco)). Los niveles de actividad de ^{137}Cs que hemos encontrado en Palomares, 0.6 ± 0.2 (1988) y 1.3 ± 0.5 mBq/g (peso seco) (1989) coinciden con los del resto de la costa de Andalucía. Este resultado da cuenta de la ausencia de fisión nuclear durante el accidente de 1966.

Tampoco se detecta ninguna variación anual en los niveles de ^{137}Cs , lo cual es consecuente con la ausencia, en ese periodo, de pruebas atmosféricas que den lugar a un incremento en los niveles de radiocesio.

Todo lo anterior nos lleva a calcular un valor medio, característico del litoral andaluz, para la concentración de ^{137}Cs en algas *Fucus* de 1.2 ± 0.4 mBq/g peso seco. Recordemos que los niveles atmosféricos de ^{137}Cs dependen esencialmente de la latitud del lugar de recogida y que las costas de Andalucía no se producen variaciones significativas en la latitud de sus puntos.

Los niveles de ^{137}Cs que hemos encontrado son directamente comparables con los que se han observado en las costas de Galicia, también en *Fucus*, en muestras recogidas en 1985 y que dieron una media de 0.84 mBq/g peso seco y que fueron atribuidos esencialmente al poso atmosférico [Mitchell *et al.* 1988b]. Como se observa, la concordancia entre ambos estudios es buena.

Los niveles que hemos encontrado son atribuibles, por tanto, al efecto del poso radiactivo. La importancia de estos datos queda destacada al comparar los niveles típicos alcanzados en zonas afectadas por otras fuentes de radionúclidos. Así, en la costa de Finlandia, que se encuentra afectada por los vertidos de varias plantas de producción de energía, se han encontrado niveles de ^{137}Cs en *Fucus vesiculosus* entre 80 y 670 mBq/g peso seco [Ilus *et al.*, 1988]. Unos niveles similares se han encontrado en 1985 en Sellafield (850 mBq/g peso seco) [Mitchell *et al.*, 1988a], cuyos vertidos contaminan gran parte del Mar de Irlanda. Un estudio muy detallado sobre esta zona se presenta en otro capítulo de esta memoria.

La especie *Fucus* también se ha utilizado para estudiar los niveles precipita-

cionales que aparecen en las zonas polares [Holm, 1991]. Mientras que los niveles que se obtienen en el Polo Sur (0.36 ± 0.07 mBq/g) son claramente inferiores a los que hemos obtenido nosotros, debido al menor impacto en el hemisferio Sur de las pruebas de armas nucleares y a la escasa mezcla de aire entre las capas atmosféricas que tiene lugar en las zonas polares; Holm [Holm, 1991] da unos valores de 1.8 ± 0.6 mBq/g muy parecidos a los nuestros para muestras de *Fucus Vesiculosus* recogidos en Groenlandia. En este último caso, una posible contribución de los vertidos de Sellafield puede haber incrementado los niveles de ^{137}Cs respecto de los que se hubieran obtenido sólo teniendo en cuenta el efecto precipitacional.

Fecha	Lugar	^{137}Cs (mBq/g p.s.)
1989	Palomares	1.3 ± 0.7
1988	Adra	1.6 ± 0.3
1989	Adra	<1.9
1989	Castell de Ferro	1.0 ± 0.6
1989	Vélez-Málaga	1.1 ± 0.3
1989	Fuengirola	<0.9
1988	Estepona	<1
1988	Rio Piedras	2.0 ± 0.4
1988	El Portil	2.3 ± 0.3
	Mediterráneo	0.9 ± 0.4
	Atlántico	2.1 ± 0.2
1988		1.6 ± 0.8
1989		0.8 ± 0.4
	Valor medio	1.2 ± 0.4

Tabla 8.4. Niveles de ^{137}Cs (mBq/g peso seco) en *Ulva rigida* recogida a lo largo de la costa de Andalucía durante 1988 y 1989. Presentamos también los valores medios calculados para los puntos situados en la costa mediterránea y atlántica. Por último calculamos valores medios para cada uno de los periodos de recogida.

8.5.2 *Ulva rigida*

Los niveles de ^{137}Cs que hemos encontrado en el alga verde *Ulva rigida* son ligeramente superiores (Tabla 8.4), esencialmente en la costa del Atlántico, a los que aparecieron en el alga *Fucus*. Aunque en este caso la afirmación anterior hay que hacerla con muchas reservas, por la escasez de datos y la imprecisión de los resultados, otros estudios [Pentreath, 1976] realizados sobre el mismo alga confirman esta conclusión.

Al contrario de lo que sucedía con la especie *Fucus*, en este caso parece claro que los niveles encontrados en los dos puntos situados en el Atlántico dan valores algo

superiores a los que se obtienen en el Mediterráneo. Una posible causa de que esto ocurra podría ser la baja salinidad de las aguas, por tratarse de la desembocadura del Río Piedras, en que se encontraron las muestras de *Ulva rigida*¹. A pesar de todo, el hecho de que sean sólo dos datos hace que cualquier discusión a este respecto no sea concluyente.

Además, aunque el alga *Ulva rigida* ha sido, en general, menos estudiada que el género *Fucus*, existen algunos resultados publicados que pueden restar importancia a estas variaciones en la actividad de ¹³⁷Cs.

Algunos de ellos se corresponden con la costa mediterránea francesa [Tine *et al.*, 1982] y se pueden comparar con los nuestros. Los niveles detectados de ¹³⁷Cs, que corresponden a 1978, de ¹³⁷Cs en *Ulva* varían según los sitios entre 1.1 y 4.5 mBq/g, por lo que nuestros valores de 0.9 mBq/g para la costa mediterránea, e incluso el de 2.1 mBq/g para la costa atlántica, son perfectamente compatibles.

8.5.3 *Halopteris scoparia*

El caso del alga *Halopteris scoparia* ha contado con la doble particularidad de que se encuentra en relativa abundancia por toda la costa andaluza, desde Palomares hasta Rota, por una parte, y que no hemos encontrado ningún dato en la bibliografía que muestre estudios realizados sobre dicha especie.

Los niveles de ¹³⁷Cs que hemos medido en este alga tienen un comportamiento geográfico y temporal similar al que atribuíamos al alga *Fucus*. Así, (ver Tabla 8.5), los niveles medios en la zona mediterránea (1.6 ± 0.5 mBq/g peso seco) pueden ser considerados iguales a los obtenidos en la costa atlántica (1.3 ± 0.7 mBq/g peso seco), teniendo en cuenta los errores típicos con que presentamos nuestros resultados. Esta misma conclusión también puede deducirse de los resultados si se ordenan según el año de recogida.

Como estamos viendo, los niveles de ¹³⁷Cs resultan ser los mismos para cada una de las especies consideradas. Este resultado viene dado, probablemente, por el tipo de fuente que los origina. Efectivamente, el poso radiactivo da lugar a niveles muy bajos que, unido a los errores experimentales y a diversos factores físicos que

¹Una salinidad menor en el agua de mar que rodea un alga disminuye la concentración de iones que compiten con el cesio en el metabolismo del alga, por lo que podría ocurrir que la cantidad de radiocesio que puede asimilar es mayor. En ambientes pobres en potasio, las concentraciones de cesio en los organismos se ve favorecida [Kathren, 1984]

Fecha	Lugar	^{137}Cs (mBq/g p.s.)
1989	Palomares	1.1±0.3
1988	Adra	1.2±0.2
1989	Castell de Ferro	1.7±0.5
1988	Fuengirola	2.2±0.3
1989	Punta Palomas	1.0±0.3
1988	Cabo de Trafalgar	0.9±0.5
1988	Cabo de Trafalgar	1.1±0.5
1989	Cabo de Trafalgar	0.7±0.2
1989	Cabo de Trafalgar	1.1±0.7
1988	Cádiz	2.9±0.3
1989	Rota	1.5±0.3
	Mediterráneo	1.6±0.5
	Atlántico	1.3±0.7
1988		1.7±0.8
1989		1.2±0.4
	Valor medio	1.4±0.6

Tabla 8.5. Niveles de ^{137}Cs (mBq/g peso seco) en *Halopteris scoparia* procedente de las costas de Andalucía.

Fecha	Lugar	^{137}Cs (mBq/g p.s.)
1988	Nerja	<1
1988	Rota	1.4±0.6
1988	Chipiona	0.6±0.4
1989	Chipiona	1.3±1.0
1989	Punta Umbría	0.8±0.6
1989	La Antilla	1.2±0.5
	Valor medio	1.1±0.3

Tabla 8.6. Niveles de ^{137}Cs (mBq/g peso seco) en *Dyctiota dichotoma* procedente de las costas de Andalucía.

influyen en el factor de concentración de cada especie, impiden diferenciar los factores de concentración de unas especies a otras.

8.5.4 *Dyctiota dichotoma*

La especie *Dyctiota dichotoma* ha sido muy difícil de localizar y recoger, quizás por motivos estacionales. Además, al ser las masas de las muestras recogidas muy pequeñas (≈ 20 g), los errores experimentales son muy acusados y los resultados no se pueden dar con la precisión que se requeriría.

No obstante, si asumimos un valor de alrededor de 1 mBq/g para nuestro conjunto de resultados (Tabla 8.6), obtenemos un buen acuerdo con los niveles obtenidos en Mónaco, para esta misma especie en los días anteriores al accidente de Chernobyl, y que pueden considerarse representativos del poso radiactivo [Holm *et al.*, 1988].

8.5.5 *Codium*

El alga verde *Codium*, en sus dos especies *Codium tormentosum* y *Codium vermilara*, se pueden encontrar a lo largo de toda la costa de Andalucía.

Los niveles de ^{137}Cs que hemos encontrado en *Codium*, tiene una variación más acentuada que en el caso de las algas pardas. Al igual que sucedía con el otro alga

Fecha	Lugar	^{137}Cs (mBq/g p.s.)
1989	Palomares	1.0 ± 0.9
1989	Sancti-Petri	1.6 ± 0.7
1989	Cádiz	0.7 ± 0.3
1988	Rota	3.8 ± 1.7
1988	Chipiona	2.8 ± 1.1
1989	Chipiona	0.4 ± 0.3
1989	La Antilla	3 ± 1
	Mediterráneo	1.0 ± 0.9
	Atlántico	2.3 ± 1.4

Tabla 8.7. Niveles de ^{137}Cs (mBq/g peso seco) en *Codium tormentosum* y *Codium vermilara* procedente de las costas de Andalucía.

verde, *Ulva rigida*, encontramos niveles más elevados en costa atlántica (2.3 ± 1.4 mBq/g) que en la costa mediterránea (1.0 ± 0.9 mBq/g)². Da la impresión de que en estas algas verdes, cuyo factor de concentración es más elevado que el de las algas pardas para cesio, influyen con mayor intensidad los parámetros físicos (salinidad, pH, temperatura, ...) que afectan al factor de concentración.

Por ello, se pueden encontrar niveles de ^{137}Cs que son muy diferentes (0.7 ± 0.3 mBq/g en Cádiz y 3.8 ± 1.7 mBq/g en Rota) pese a que el origen del ^{137}Cs en todos los lugares estudiados es el mismo.

Los niveles que hemos obtenido (0.4 - 4 mBq/g peso seco) son en general mayores que los que se obtuvieron en Mónaco antes del accidente de Chernobyl (0.5 mBq/g peso seco) y podrían dar cuenta del incremento en los niveles de ^{137}Cs que ha sufrido la atmósfera tras dicho accidente de Chernobyl. Aunque esto último hay que afirmarlo con muchas reservas ya que variaciones entre 0.4 y 4 mBq/g también se han encontrado en otros trabajos que estudiaban la costa mediterránea francesa para estas mismas especies.

²En realidad, en la costa mediterránea sólo tenemos datos de un solo punto, Palomares, por lo que no se puede decir que dicho valor sea representativo de toda esa parte de la costa.

Fecha	Lugar	^{137}Cs (mBq/g p.s.)
1989	Nerja	0.7 ± 0.4
1988	Vélez-Málaga	2 ± 1
1988	Fuengirola-Mijas	1.0 ± 0.4
1989	Estepona	0.9 ± 0.3
1988	Punta Palomas	1.5 ± 0.9
1989	Punta Umbría	0.8 ± 0.3
	Mediterráneo	1.1 ± 0.6
	Atlántico	1.1 ± 0.5
1988		1.5 ± 0.5
1989		0.8 ± 0.1

Tabla 8.8. Niveles de ^{137}Cs (mBq/g peso seco) en *Sargassum vulgare* procedente de las costas de Andalucía.

8.5.6 *Sargassum vulgare*

No hemos encontrado ningún trabajo que se haya dedicado al estudio de los niveles de ^{137}Cs en *Sargassum vulgare* en el área del Mediterráneo. En este caso no hemos encontrado una dependencia geográfica clara para esta especie, por tanto se puede tomar un nivel medio de 1.1 ± 0.5 mBq/g peso seco como el valor típico de concentración de actividad de ^{137}Cs en *Sargassum vulgare* para toda la costa de Andalucía. Obsérvese (Tabla 8.8) que los valores medios tanto en la costa atlántica como en la costa mediterránea coinciden con exactitud.

Curiosamente hemos encontrado una disminución en los valores medios anuales desde 1.5 ± 0.5 mBq/g en 1988 a 0.8 ± 0.1 mBq/g en 1989. Este hecho está relacionado más con la imprecisión de los resultados que con un supuesto fenómeno de disminución del ^{137}Cs presente en la atmósfera.

8.5.7 *Ploccamium coccineum*

En las algas rojas, como *Ploccamium coccineum*, también se pueden detectar niveles precipitacionales de ^{137}Cs . Hemos encontrado este alga en tres puntos de la

Fecha	Lugar	^{137}Cs (mBq/g p.s.)
1988	Adra	<0.3
1989	Adra	1.1±0.6
1988	Castell de Ferro	0.6±0.4
1989	Sancti-Petri	<0.5

Tabla 8.9. Niveles de ^{137}Cs (mBq/g peso seco) en *Ploccamium coccineum* procedente de las costas de Andalucía.

costa andaluza: Adra, Castell de Ferro y Sancti-Petri. La concentración de actividad que se ha encontrado varía entre 0.2 y 1.1 mBq/g, como se observa en la Tabla 8.9.

8.5.8 Otras especies

Pasamos a describir a continuación los niveles de ^{137}Cs que hemos encontrado en muestras de algas, recogidas en la expedición de 1988 en uno o dos lugares de toda la costa. Las grandes dificultades que hemos tenido para encontrar dichas algas, en puntos alejados y en cantidades importantes, nos obligaron a no recogerlas en la expedición de 1989. A pesar de ello, creemos que puede ser interesante mostrar aquí los niveles de ^{137}Cs que hemos obtenido en dichas muestras dada la escasez de resultados que existen en la literatura.

Los niveles de ^{137}Cs que se encuentran en estas algas, Tabla 8.10, son nuevamente comparables a los encontrados en las otras especies descritas anteriormente. Es interesante notar que en este trabajo no encontramos diferencias apreciables entre unas especies y otras, a pesar del gran número de tipos de algas tratado, en las que se incluyen algas verdes, pardas y rojas.

De algunas de estas especies se pueden encontrar resultados en la costa mediterránea francesa. Así, nosotros hemos encontrado un nivel de 1.6 ± 0.6 mBq/g en el caso del alga *Corallina mediterranea*, mientras que en el sur de Francia se encuentran niveles entre 0.5 y 3.4 mBq/g en la desembocadura del Ródano.

En Mónaco, antes del accidente de Chernobyl, se encontraron unos niveles de 0.61 mBq/g, llegándose a alcanzar, tras producirse el escape, unos niveles de 38

Especie	Fecha	Lugar	^{137}Cs (mBq/g p.s.)
Rodofita	1988	Palomares	1.1±0.2
Rodofita	1989	Palomares	0.8±0.4
Corallina m.	1988	Cabo de Gata	1.6±0.6
Zostera m.	1988	Cabo de Gata	1.6±0.4
Zostera m.	1988	Adra	1.3±0.1
Zostera m.	1988	Vélez-Málaga	0.6±0.4
Clodostephus v.	1988	Punta Palomas	<0.7
Cimodocea m.	1988	Sancti-Petri	1.2±0.4
Holopitis i.	1988	Chipiona	0.8±0.3

Tabla 8.10. Niveles de ^{137}Cs (mBq/g peso seco) en varias especies de algas procedentes de las costas de Andalucía.

mBq/g en los momentos de máxima contaminación de las aguas costeras.

Hemos encontrado unos niveles medios de 1.2 ± 0.5 mBq/g para el alga *Zostera marina*. No conocemos otros trabajos en que se hayan llegado a detectar ^{137}Cs en este tipo de alga.

8.5.9 Distribución de Poisson

Podemos ahora tener en cuenta todos los resultados que hemos obtenido sobre el estudio de los niveles de ^{137}Cs en algas de Andalucía. Si ordenamos convenientemente el número de valores obtenido en función de la concentración de actividad de ^{137}Cs obtenemos la gráfica de la Figura 8.2.

Considerando todos los valores de los niveles de ^{137}Cs que hemos encontrado en todas las algas, podemos agruparlas en intervalos de 0.5 mBq/g desde 0 hasta 3 mBq/g. En la Figura 8.2 presentamos la función de distribución de Poisson para el valor medio que hemos calculado de los resultados experimentales. Asumiendo una indeterminación de \sqrt{n} para los valores experimentales, resulta que el ajuste entre éstos y la curva de Poisson es notable ($\chi^2 = 0.628$, con $\chi_{0.05}^2 = 0.2725$ y $\chi_{0.95}^2 = 2.0987$ para $n=7$).

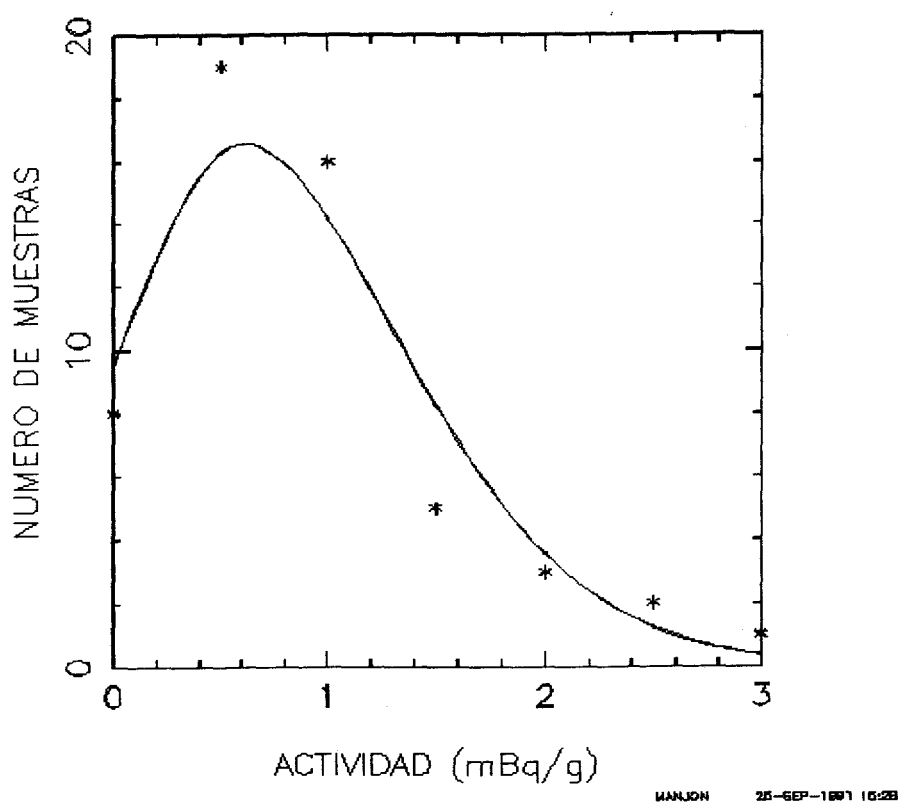
DISTRIBUCION DE POISSON PARA ^{137}Cs EN ALGAS

Figura 8.2. Número de valores obtenido en función de la concentración de actividad de ^{137}Cs considerando intervalos de 0.5 mBq/g. Como se puede observar obtenemos un buen ajuste con una distribución de Poisson.

De todo lo anterior deducimos que la variación en los niveles de ^{137}Cs que hemos encontrado proceden casi completamente del hecho de que estamos realizando una medida de radiactividad.

La radiactividad [Knoll, 1979] puede considerarse un proceso estocástico donde la probabilidad de desintegración de un núcleo viene dada por

$$p(t) = 1 - e^{-\lambda t} \quad (8.1)$$

donde t es el tiempo en que se observa la posible desintegración del núcleo y λ es la constante de desintegración.

A partir de aquí podemos aplicar un modelo estadístico para el estudio de este fenómeno. El primero que se puede aplicar es el de una distribución binomial. En el caso de la desintegración radiactiva el número de ensayos del experimento, del orden del número de Avogadro, es mucho mayor que el número de cuentas registradas por lo que podemos hacer la aproximación $p \ll 1$ y obtener la función de distribución de Poisson, cuya distribución de probabilidades viene dada por la expresión:

$$p(x) = \frac{(\bar{x})^x e^{-\bar{x}}}{x!} \quad (8.2)$$

donde x es el número de cuentas que se ha obtenido en cada medida y \bar{x} es el valor medio de todos ellos. La desviación estándar predicha por esta función de distribución es justamente

$$\sigma = \sqrt{\bar{x}} \quad (8.3)$$

De esta forma, los niveles de ^{137}Cs que hemos encontrado en las algas han de seguir una distribución poissoniana. La aproximación siguiente hacia una distribución de Gauss no puede hacerse ya que los niveles medidos son muy pequeños.

Los niveles de ^{137}Cs que hemos medido en nuestro conjunto de algas son de origen fundamentalmente precipitacional. Así, podemos descartar que puedan aparecer dependencias geográficas características de fuentes puntuales. Además, el hecho de

que los niveles de ^{137}Cs sean extraordinariamente bajos en el agua que rodea las algas nos conduce a no considerar diferencias, en los factores de concentración de las distintas especies, relacionadas con su metabolismo. Esto se puede hacer en el caso del cesio debido a la sencillez de su química.

El hecho de que, a pesar de que los niveles de ^{137}Cs tienen una indeterminación muy grande, se ajusten tan extraordinariamente bien a una distribución poissoniana corrobora la conclusión adelantada acerca del origen de dichos niveles en el medio ambiente considerado.

8.6 Niveles de ^{99}Tc en algas. Relación de actividades $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$. Factores de concentración.

El ^{99}Tc es uno de los productos de fisión de vida larga que menos se ha estudiado en la naturaleza. Por ello, los resultados que hemos obtenido en algas procedentes de las costas del sur de España, suponen una aportación muy importante al estudio de la presencia de radionúclidos en el medio ambiente.

En el caso del ^{99}Tc , hemos seleccionado un conjunto de algas que dieran cuenta de los niveles precipitacionales para toda la costa de Andalucía. Hemos podido medir niveles de ^{99}Tc en algas pardas, sobretudoo *Fucus*, con facilidad. Sin embargo, en algas verdes y rojas nos hemos encontrado con niveles inferiores al límite de detección de nuestro detector. Este resultado es consistente con el hecho de que, al contrario de lo que ocurría para el cesio, los factores de concentración para el tecnecio son mucho mayores en algas pardas que en algas rojas y verdes.

Vamos a presentar a continuación los niveles de ^{99}Tc que hemos encontrado en cada una de las especies de algas [García León *et al.*, 1990], [Manjón *et al.*, 1991a].

Fecha	Lugar	^{99}Tc (mBq/g p.s.)
1988	Palomares	0.25 ± 0.04
1989	Palomares	0.31 ± 0.03
1988	Cabo de Gata	0.15 ± 0.04
1988	Punta Palomas	0.43 ± 0.06
1989	Rota	< 0.3
1989	Isla Cristina	0.30 ± 0.03
1988	Ayamonte	0.14 ± 0.03
	Mediterráneo	0.23 ± 0.08
	Atlántico	0.29 ± 0.14
	Valor medio	0.24 ± 0.12

Tabla 8.11. Niveles de ^{99}Tc en *Fucus spiralis* y *Fucus vesiculosus* recogidas en la costa de Andalucía.

8.6.1 *Fucus spiralis* y *Fucus vesiculosus*

Sólo hemos encontrado *Fucus vesiculosus* en Ayamonte e Isla Cristina. Tanto en la costa de Almería como en la de Cádiz hemos encontrado la especie *Fucus spiralis*. Dada la semejanza existente entre ambas especies, y los pocos puntos en que las hemos encontrado, hemos procedido a discutir sus niveles de tecnecio conjuntamente (Tabla 8.11).

Hemos encontrado niveles de ^{99}Tc en *Fucus* entre 0.1 y 0.4 mBq/g peso seco homogéneamente distribuidos por toda la costa [Manjón *et al.*, 1991]. Los valores medios son análogos en ambas costas, resultando ser de 0.3 ± 0.1 y 0.2 ± 0.1 mBq/g para la atlántica y la mediterránea respectivamente. Vamos a resaltar el caso de Palomares en que, al igual que pasaba con el ^{137}Cs , no se aprecia ningún incremento en los niveles de ^{99}Tc como consecuencia de no producirse fisión nuclear durante el accidente de aviación. De esta forma, podemos considerar un valor medio de 0.2 ± 0.1 mBq/g como el nivel típico precipitacional para ^{99}Tc en *Fucus* recogido en las costas de Andalucía.

Estos valores son cercanos a los que hemos encontrado para Galicia en trabajos anteriores [Manjón, 1990], [García León, 1990] entre 0.3 y 0.6 mBq/g, también

Fecha	Lugar	$^{99}\text{Tc} / ^{137}\text{Cs}$
1988	Palomares	0.4 ± 0.1
1989	Palomares	0.2 ± 0.1
1988	Cabo de Gata	0.09 ± 0.03
1988	Punta Palomas	0.4 ± 0.1
1988	Rota	—
1989	Isla Cristina	0.2 ± 0.1
1988	Ayamonte	0.09 ± 0.01
	Mediterráneo	0.23 ± 0.16
	Costa Atlántica	0.23 ± 0.16
	Valor medio	0.23 ± 0.14

Tabla 8.12. Relación de concentración de actividades $^{99}\text{Tc} / ^{137}\text{Cs}$ en *Fucus spiralis* y *Fucus vesiculosus* recogidas en la costa de Andalucía.

para *Fucus vesiculosus*. Otros trabajos [Aarkrog *et al.*, 1987] realizados sobre las mismas muestras recogidas en Galicia en 1985 dieron entre 0.6 y 0.7 mBq/g. De la comparación de ambos resultados parece deducirse que hemos encontrado unos niveles de ^{99}Tc claramente inferiores a los que se obtienen en el Atlántico Norte, en donde se considera como nivel típico precipitacional 1.1 ± 0.2 mBq/g peso seco [Holm, 1988].

Hemos encontrado una relación $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$ de 0.2 ± 0.1 para *Fucus* en toda la costa de Andalucía (Tabla 8.12). La misma razón para aguas superficiales del mar Mediterráneo, en 1985-86, es de 0.02 [Holm *et al.*, 1988b] coincidente con la razón en agua de lluvia, con unos niveles de ^{99}Tc de 7×10^{-5} Bq/l. Tomando como referencia estos últimos valores obtendríamos unos factores de concentración (peso húmedo)³ para *Fucus* en la costa de Andalucía de 60 ± 20 , en el caso del ^{137}Cs , y de 580 ± 290 , en el caso del ^{99}Tc . Para el primer radionúclido, nuestro resultado coincide plenamente

³Recordemos que el Factor de Concentración de un radionúclido en un organismo se define como la actividad del radionúclido por unidad de masa del organismo vivo (Bq/g) dividido por la actividad del radionúclido por unidad de volumen de agua (Bq/ml) en muestras recogidas en el mismo lugar. Estos Factores de Concentración se suelen obtener en experimentos de laboratorio, por lo que nuestro intento de deducirlos a partir de muestras recogidas en escenarios naturales reafirma el interés de nuestros resultados.

Fecha	Lugar	^{99}Tc (mBq/g p.s.)	$^{99}\text{Tc} / ^{137}\text{Cs}$
1989	Adra	0.18 ± 0.04	–
1989	Castell de Ferro	0.13 ± 0.04	0.08 ± 0.03
1989	Punta Palomas	< 0.009	–
1989	Cabo de Trafalgar	0.07 ± 0.02	0.10 ± 0.04
1988	Cádiz	< 0.06	–
1989	Rota	< 0.05	–

Tabla 8.13. Niveles de ^{99}Tc (mBq/g peso seco) y relación de concentración de actividades $^{99}\text{Tc} / ^{137}\text{Cs}$ en *Halopteris scoparia* recogidas en la costa de Andalucía. Nota: – significa no calculado.

con otros factores de concentración que se encuentran en la literatura [Pentreath, 1976], [IAEA, 1985]. Sin embargo, para el ^{99}Tc , encontramos un factor de concentración cien veces inferior al que se ha obtenido en el Mar de Irlanda [Aarkrog *et al.*, 1986], aunque se encuentra comprendido dentro del rango de valores aportados por el OIEA [IAEA, 1985].

La relación $^{99}\text{Tc} / ^{137}\text{Cs}$ varía mucho de unos tipos de muestras a otras. Múltiples parámetros influyen en que la razón teórica por fisión, del orden de 10^{-4} , se vea corregida en los sucesivos fenómenos de transporte y concentración. En el caso de Galicia la razón que se ha encontrado es entre 0.8 y 0.9. En muchos lugares del Atlántico Norte se encuentran razones mucho mayores, pero son consecuencia del impacto de los vertidos radiactivos que allí se producen.

8.6.2 *Halopteris scoparia*

Para la especie *Halopteris scoparia* las dificultades que hemos encontrado para la medida de ^{99}Tc han sido grandes. El factor de concentración de este alga para el tecnecio, 340 ± 113 , es menor que en el caso de *Fucus*. Esto conduce a niveles de ^{99}Tc muy inferiores, y en muchos casos no detectables, como se observa en la Tabla 8.13. Las razones $^{99}\text{Tc} / ^{137}\text{Cs}$ son consecuentemente menores, acercándose a las relaciones que se encuentran directamente en la atmósfera. Para ^{137}Cs hemos estimado un factor de concentración de 80 ± 34 .

Especie	Fecha	Lugar	^{99}Tc (mBq/g p.s.)	$^{99}\text{Tc} / ^{137}\text{Cs}$
Ulva rigida	1988	Adra	<0.07	-
Ulva rigida	1988	Estepona	<0.07	-
Corallina m.	1989	Cabo de Gata	0.4 ± 0.1	0.2 ± 0.1
Cystoseira e.	1988	Fuengirola	0.28 ± 0.05	0.3 ± 0.1

Tabla 8.14. Niveles de ^{99}Tc (mBq/g peso seco) y relación de concentración de actividades $^{99}\text{Tc} / ^{137}\text{Cs}$ en diversas especies de algas recogidas en la costa de Andalucía. Nota: - significa no calculado.

En el caso del alga *Halopteris scoparia*, no tenemos constancia de otros trabajos publicados sobre su comportamiento frente a la presencia de radionúclidos en el medio ambiente que habita. Por ello no hemos podido comparar nuestros resultados con otros que se pudieran encontrar en la literatura. Así, queremos destacar, en este caso, la originalidad de los niveles obtenidos.

8.6.3 Otras especies

En el caso de algas rojas y verdes (*ulva rigida*), ver Tabla 8.14, no hemos podido detectar niveles de ^{99}Tc . Esto está de acuerdo con los más bajos factores de concentración que poseen dichas especies para el tecnecio [Masson *et al.*, 1981].

En el caso de otras especies de algas pardas, *Corallina mediterranea* y *Cystoseira ericoides*, hemos encontrado niveles de ^{99}Tc similares a los que vimos para el género *Fucus* (0.3-0.4 mBq/g). En estos casos los factores de concentración calculados son, respectivamente, de 1140 ± 285 y 860 ± 143^4 .

⁴Los Factores de Concentración que aparecen en trabajos publicados dan valores de carácter general para todas las algas y se han estimado a partir de experimentos de laboratorio. Los factores de concentración estimados en muestras recogidas en su habitat natural se han obtenido a partir de sólo algunas especies (*Fucus*). Por ello, los factores de concentración que aportamos para estas especies, en el medio ambiente estudiado, suponen una novedad.

8.7 Transuránidos en algas de Andalucía

Durante estos últimos años hemos desarrollado un trabajo de colaboración, con el International Laboratory of Marine Radioactivity (OIEA) de Mónaco, cuyo objetivo es el estudio de radionúclidos artificiales en el medio marino. De esta forma hemos podido realizar un rico intercambio de experiencias, en los análisis de varios radionúclidos artificiales, entre ambos laboratorios. Uno de estos trabajos de colaboración ha consistido en la medida de elementos transuránidos, plutonio y americio, en muestras de algas del litoral de Andalucía [Manjón *et al.*, 1991b], cuyos resultados más relevantes pasamos a describir a continuación.

Análogamente a como hicimos para los análisis de cesio y tecnecio, hemos elegido varias especies de algas para poder dar niveles de radionúclidos artificiales de la mayor parte de la costa de Andalucía. Recordemos que esto es debido a la dificultad con que nos hemos encontrado para hallar especies de algas con la suficiente abundancia para poder ser consideradas como representativas de toda la zona.

Tanto los procedimientos radioquímicos, como los métodos de medida utilizados, los describimos en los Capítulos 4 y 5 de esta memoria. Atendiendo a su importancia radioecológica y su mejor tratamiento, hemos estudiado cuatro transuránidos diferentes: ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu y ^{241}Am . La actividad del ^{239}Pu y del ^{240}Pu la damos sumada ($^{239+240}\text{Pu}$) ya que sus emisiones α están muy próximas y las técnicas de análisis por espectrometría α que hemos utilizado no son lo suficientemente potentes para discriminar ambos radionúclidos.

8.7.1 *Fucus spiralis* y *Fucus vesiculosus*

En la Tabla 8.15 presentamos las concentraciones de actividad que hemos obtenido para elementos transuránidos, plutonio y americio, en muestras de las especies de algas *Fucus spiralis* y *Fucus vesiculosus*. Hemos encontrado unos niveles medios para la costa de Andalucía (excepto Palomares) de 0.0041 ± 0.0024 mBq/g (peso seco) de ^{238}Pu , 0.088 ± 0.035 mBq/g (peso seco) de $^{239+240}\text{Pu}$ y 0.014 ± 0.006 mBq/g (peso seco) de ^{241}Am . Estos niveles son directamente comparables con otros resultados encontrados también en *Fucus* recogido en otras partes del mundo y atribuidos al efecto precipitacional. Así, para el caso del ^{238}Pu , se han encontrado niveles de 0.0026 mBq/g (peso seco) en Galicia durante 1981-83 [Aarkrog *et al.*, 1984], mientras que en la costa oeste de Irlanda, también en *Fucus* recogido en 1985-86, los niveles obtenidos han sido de 0.005 mBq/g (peso seco) [Mitchell *et al.*, 1988a]. Si nos fijamos ahora en el $^{239+240}\text{Pu}$ la situación es parecida. En Galicia, durante 1981-83, los niveles obtenidos fueron de 0.075 mBq/g (peso seco) y en la costa oeste

Lugar(Fecha)	Especie	^{238}Pu	$^{239+240}\text{Pu}$	^{241}Am
Palomares (1988)	<i>F. spiralis</i>	0.026±0.013	1.08±0.60	0.17±0.02
Palomares (1989)	<i>F. spiralis</i>	0.049±0.005	2.02±0.02	0.42±0.05
Punta Palomas (1988)	<i>F. spiralis</i>	0.0034±0.0016	0.12±0.02	0.021±0.004
Isla Cristina (1989)	<i>F. vesiculosus</i>	0.0021±0.0012	0.051±0.009	0.009±0.002
Ayamonte (1988)	<i>F. vesiculosus</i>	0.0068±0.0023	0.094±0.015	0.013±0.003
Palomares	<i>F. spiralis</i>	0.037±0.016	1.55±0.66	0.29±0.18
Resto	<i>Fucus</i>	0.0041±0.0024	0.088±0.035	0.014±0.006

Tabla 8.15. Niveles (mBq/g peso seco) de ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$ y ^{241}Am en muestras de algas (*Fucus spiralis* y *Fucus vesiculosus*) recogidas en la costa de Andalucía durante 1988 y 1989. Presentamos los valores medios calculados para el caso de Palomares y el resto de los puntos de muestreo.

de Irlanda (1985-86) de 0.097 mBq/g (peso seco). También en Galicia y Portugal [Aarkrog *et al.*, 1987], durante 1985-86, se han encontrado niveles de 0.080 mBq/g (peso seco) en Cascais y de 0.086 mBq/g (peso seco) en Vigo. Holm ha encontrado niveles similares a los nuestros, 0.13±0.02 mBq/g (peso seco) en Svalbard (Groenlandia), también en *Fucus*.

Para el ^{241}Am hemos encontrado unos niveles medios de 0.014±0.006 mBq/g (peso seco) para la costa andaluza (excepto Palomares). Este valor de 0.021± mBq/g es comparable al obtenido anteriormente en Cascais en muestras recogidas en 1985-86. En muestras recogidas en el Antártico, Holm ha encontrado unos niveles parecidos: 0.014±0.005 mBq/g (peso seco).

Los resultados anteriores contrastan fuertemente con los niveles que hemos encontrado en la costa NE de Irlanda, zona afectada por los vertidos de Sellafield. Allí los niveles medios que obtuvimos fueron de 0.708 mBq/g (peso seco) para ^{238}Pu , de 3.230 mBq/g (peso seco) para $^{239+240}\text{Pu}$ y de 1.008 mBq/g (peso seco) para ^{241}Am . Estos niveles, comparados con los que se han obtenido en la costa de Andalucía, son veinte veces superiores para el ^{238}Pu , treinta veces superiores para el $^{239+240}\text{Pu}$ y cincuenta veces superiores para el ^{241}Am .

Lugar(Fecha)	Especie	$^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$	$^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$
Palomares (1988)	<i>Fucus spiralis</i>	0.024 ± 0.013	0.15 ± 0.08
Palomares (1989)	<i>Fucus spiralis</i>	0.024 ± 0.002	0.21 ± 0.02
Punta Palomas (1988)	<i>Fucus spiralis</i>	0.028 ± 0.014	0.175 ± 0.044
Isla Cristina (1989)	<i>Fucus vesiculosus</i>	0.041 ± 0.024	0.18 ± 0.05
Ayamonte (1988)	<i>Fucus vesiculosus</i>	0.072 ± 0.027	0.14 ± 0.04
	<i>Fucus</i>	0.04 ± 0.02	0.17 ± 0.03

Tabla 8.16. Razones de actividad $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ y $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$ en muestras de algas, *Fucus spiralis* y *Fucus vesiculosus*, recogidas en la costa de Andalucía durante 1988 y 1989. Presentamos los valores medios calculados para cada una de las relaciones mencionadas incluyendo, en este caso, la muestra de Palomares, puesto que las relaciones de actividad son parecidas.

En la Tabla 8.16 mostramos las relaciones entre los niveles de actividad de ^{238}Pu , ^{241}Am y $^{239+240}\text{Pu}$ que hemos calculado para muestras de *Fucus* recogidas en la costa de Andalucía durante 1988-89. Hemos encontrado un valor medio, para la relación $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$, de 0.04.

Este valor es completamente compatible con las relaciones que se encuentran en zonas afectadas exclusivamente por efecto precipitacional [Holm *et al.*, 1986]. Podemos encontrar varios ejemplos de autores que dan unos cocientes de concentraciones de actividad parecidos en estas mismas especies de algas. Holm y Persson [Holm y Persson, 1980] encontraron una razón de 0.04 ± 0.02 en el mar Báltico en 1978.

En muestras recogidas en Galicia en 1983, [Mitchell *et al.*, 1987] la razón media $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ que se ha obtenido es 0.034 ± 0.006 . Para la costa oeste de Irlanda hemos encontrado [Mitchell *et al.*, 1988a] una razón de 0.05 ± 0.01 .

También se pueden encontrar razones de actividad parecidas en otros tipos de muestras (suelos, agua de lluvia, sedimentos). En todos estos casos el origen de los radionúclidos es puramente precipitacional.

La razón $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ es completamente diferente en los casos en que el ori-

gen de los radionúclidos presentes en la muestra natural es una industria nuclear. Así, la razón que hemos encontrado en la costa NE de Irlanda es de 0.218 ± 0.007 y en las proximidades de Sellafield se encuentran razones de 0.217 y 0.213, respectivamente [Hunt, 1988].

Sin tomar en consideración el caso de Palomares, que discutiremos con detalle en las páginas siguientes, deducimos que los resultados que hemos obtenido nosotros para toda la costa de Andalucía corresponden a un efecto precipitacional.

Si tomamos como valores de referencia las concentraciones de actividad en agua de mar calculados por Ballestra [Ballestra, 1980] para todo el mar Mediterráneo podemos hacer una estimación de los factores de concentración para *Fucus* en el litoral de Andalucía⁵. Las concentraciones medias, en agua superficial del mar Mediterráneo, fueron $(1.85 \pm 0.44) \times 10^{-6}$ mBq/ml de ^{238}Pu , $(3.88 \pm 0.67) \times 10^{-5}$ mBq/ml de $^{239+240}\text{Pu}$ y $(3.22 \pm 0.41) \times 10^{-6}$ mBq/ml de ^{241}Am . Tomando como valores representativos de la concentración de transuránidos en *Fucus* para el litoral de Andalucía los siguientes: 0.0034 ± 0.016 mBq/g (peso seco) de ^{238}Pu , 0.120 ± 0.002 mBq/g (peso seco) de $^{239+240}\text{Pu}$ y 0.021 ± 0.004 mBq/g (peso seco) de ^{241}Am ; los factores de concentración, considerando peso húmedo en el alga, son: 367 ± 172 para el ^{238}Pu , 618 ± 103 para el $^{239+240}\text{Pu}$ y 1305 ± 248 para el ^{241}Am .

Estos factores de concentración son claramente inferiores a los obtenidos por Holm y Persson [Holm y Persson, 1980] en Oresund en 1978, que obtuvieron unas factores de concentración en *Fucus* de 2500 para el plutonio y de 4120 para el americio. Los factores de concentración recomendados por el OIEA [IAEA, 1985] son también más altos: 1000 para el plutonio y 2000 para el americio. Aunque nuestros resultados dan valores inferiores, en ellos aparece una variación relativa similar entre la concentración del plutonio y la del americio.

Palomares

En Palomares, lugar en donde ocurrió un accidente nuclear en 1966, se han encontrado niveles muy superiores para los elementos transuránidos estudiados: 0.0037 mBq/g (peso seco) de ^{238}Pu , 1.55 mBq/g (peso seco) de $^{239+240}\text{Pu}$ y 0.29 mBq/g (peso seco) de ^{241}Am . Los resultados se presentan en la Tabla 8.15.

Estos niveles, obtenidos en Palomares en 1988-89, son diez veces superiores, para

⁵Estos factores de concentración han de considerarse estimativos, ya que se toman datos de niveles en agua de mar correspondientes a regiones diferentes y, sobretudo, a fechas anteriores, lo cual es muy importante en el caso de elementos transuránidos.

los cuatro radionúclidos considerados, a los valores que se han obtenido en *Fucus* en el resto de la costa de Andalucía.

Por otra parte, las razones de actividad $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$, 0.024, y $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$, 0.18, son similares a las que se encuentran, en valor medio, para el resto de la costa: 0.038 y 0.17 respectivamente, y que hemos atribuido al efecto precipitacional.

Estos resultados son consistentes con el hecho de que haya existido un aporte de transuránidos al mar en los alrededores de Palomares procedente del suelo contaminado al abrirse e incendiarse dos bombas atómicas en 1966.

Un accidente similar tuvo lugar en Thule (Groenlandia) en 1968. En este caso, se han encontrado razones $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ de 0.016 ± 0.01 en el momento del accidente y los niveles de $^{239+240}\text{Pu}$ encontrados en algas en los alrededores de Thule han variado entre 0.06 y 0.8 mBq/g (peso seco) [Holm, 1991].

Al estar considerando dos accidentes distintos, la comparación de los niveles en algas de los diferentes transuránidos no aporta ninguna conclusión interesante. Sin embargo, si nos fijamos en las relaciones isotópicas ($^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$) encontradas, tanto en Palomares (0.024) como en Thule (0.016), sí podemos deducir que en ambos casos las bombas que portaban los aviones eran similares.

Tecnecio y transuránidos

En la Tabla 8.17 presentamos las razones de concentración de actividad $^{99}\text{Tc}/^{238}\text{Pu}$, $^{99}\text{Tc}/^{239+240}\text{Pu}$ y $^{99}\text{Tc}/^{241}\text{Am}$ que hemos calculado para las muestras de *Fucus* recogidas en Andalucía. A pesar de la gran escasez de datos, hemos encontrado para casi toda la costa unas relaciones tecnecio/transuránido compatibles con las encontradas en otros lugares sometidos al efecto precipitacional. Así, nosotros hemos encontrado una relación $^{99}\text{Tc}/^{238}\text{Pu}$ de 126 ± 62 y 81 ± 86 en las costas mediterránea y atlántica de Andalucía, mientras que la relación encontrada en Vigo en 1985 es de 192. Análogamente, hemos encontrado unas relaciones de 3.6 ± 0.8 y 4 ± 3 para la razón $^{99}\text{Tc}/^{239+240}\text{Pu}$ que es parecida a la encontrada en Vigo: 9.

En las zonas afectadas por vertidos nucleares se encuentra una relación $^{99}\text{Tc}/^{238}\text{Pu}$ parecida, en Sellafield 99, pero que aumenta con la distancia al centro emisor por el diferente comportamiento en la columna de agua de ambos radionúclidos. Sin embargo, la razón $^{99}\text{Tc}/^{239+240}\text{Pu}$ es mayor en dichas zonas, en Sellafield 26, debido a la menor abundancia isotópica de estos transuránidos en los vertidos de la

Lugar(Fecha)	$^{99}\text{Tc}/^{238}\text{Pu}$	$^{99}\text{Tc}/^{239+240}\text{Pu}$	$^{99}\text{Tc}/^{241}\text{Am}$
Palomares(1988)	10±5	0.23±0.13	1.47±0.29
Palomares(1989)	6.33±0.89	0.15±0.02	0.74±0.11
Punta Palomas(1988)	126±62	3.58±0.78	20.48±4.83
Isla Cristina(1989)	143±83	5.88±1.19	33.33±8.12
Ayamonte(1988)	20±8	1.49±0.40	11±3
Palomares	8±2	0.19±0.06	1.1±0.5
Resto	96±67	4±2	22±11

Tabla 8.17. Razones de actividad $^{99}\text{Tc}/^{238}\text{Pu}$, $^{99}\text{Tc}/^{239+240}\text{Pu}$ y $^{99}\text{Tc}/^{241}\text{Am}$ en muestras de algas, *Fucus spiralis* y *Fucus vesiculosus*, recogidas en la costa de Andalucía durante 1988 y 1989. Presentamos los valores medios calculados para estas especies en toda la costa de Andalucía, excepto Palomares. Destacamos las razones encontradas en Palomares, en donde se han encontrado niveles de plutonio en algas extraordinariamente altos.

Lugar(Fecha)	^{238}Pu	$^{239+240}\text{Pu}$	^{241}Am
Adra (1988)	0.0038 ± 0.0026	0.11 ± 0.02	0.027 ± 0.0064
Castell de Ferro (1989)	0.0038 ± 0.0019	0.10 ± 0.02	0.034 ± 0.005
Fuengirola (1988)	0.036 ± 0.003	0.99 ± 0.14	0.089 ± 0.012
Punta Palomas (1989)	0.025 ± 0.005	0.69 ± 0.10	0.052 ± 0.006
Cabo de Trafalgar (1989)	0.021 ± 0.012	0.74 ± 0.41	0.041 ± 0.005
Cádiz (1988)	0.015 ± 0.004	0.45 ± 0.07	0.081 ± 0.011
Rota (1988)	0.018 ± 0.011	0.62 ± 0.35	0.020 ± 0.003
Adra y Castell. F.	0.0038 ± 0.0019	0.11 ± 0.02	0.030 ± 0.005
Resto	0.023 ± 0.008	0.70 ± 0.20	0.057 ± 0.028

Tabla 8.18. Niveles (mBq/g peso seco) de ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$ y ^{241}Am en muestras de algas, *Halopteris scoparia*, recogidas en la costa de Andalucía durante 1988 y 1989. Presentamos los valores medios calculados para esta especie diferenciando los casos de Adra y Castell de Ferro, por una parte, y el resto de la costa, por otra.

industria⁶.

Las relaciones, en todos los casos, sufren una disminución hasta valores diez veces menores a la media en las muestras recogidas en Palomares. Allí hemos calculado unas relaciones de 8 ± 2 para $^{99}\text{Tc}/^{238}\text{Pu}$, de 0.19 ± 0.06 para $^{99}\text{Tc}/^{239+240}\text{Pu}$ y de 1.1 ± 0.5 para $^{99}\text{Tc}/^{241}\text{Am}$. Esta disminución se explica si consideramos que, mientras que todo el ^{99}Tc presente en Palomares es de origen precipitacional, una gran parte del plutonio que aparece en las muestras de algas tiene su origen en las bombas atómicas involucradas en el accidente de 1966. De esta forma se confirma una vez más la no existencia de fisión nuclear durante todo el proceso del accidente.

8.7.2 *Halopteris scoparia*

En el caso del alga *Halopteris scoparia* nos encontramos con dos conjuntos de datos claramente diferenciados. En Adra y Castell de Ferro (costa mediterránea) (ver Tabla 8.18) hemos obtenido 0.0038 mBq/g (peso seco) de ^{238}Pu y 0.10 mBq/g

⁶Recordemos que el objetivo del reprocessamiento del combustible nuclear es recuperar el material fisil (^{239}Pu) para su reutilización.

Lugar(Fecha)	$^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$	$^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$
Adra (1988)	0.034 ± 0.024	0.24 ± 0.07
Castell de Ferro (1989)	0.037 ± 0.020	0.33 ± 0.08
Fuengirola (1988)	0.036 ± 0.006	0.09 ± 0.02
Punta Palomas (1989)	0.036 ± 0.009	0.075 ± 0.014
Cabo de Trafalgar (1989)	0.028 ± 0.022	0.055 ± 0.031
Cádiz (1988)	0.033 ± 0.010	0.18 ± 0.04
Rota (1988)	0.029 ± 0.024	0.032 ± 0.019
Valor medio	0.033 ± 0.003	0.14 ± 0.11

Tabla 8.19. Razones de actividad $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ y $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$ en muestras de algas, *Halopteris scoparia*, recogidas en la costa de Andalucía durante 1988 y 1989.

(peso seco) de $^{239+240}\text{Pu}$. Mientras que en el resto de la costa mediterránea y en la costa atlántica hemos encontrado una media de 0.023 mBq/g (peso seco) de ^{238}Pu , 0.70 mBq/g (peso seco) de $^{239+240}\text{Pu}$. Estas diferencias no se han encontrado en el caso del ^{241}Am , pues se han medido niveles de $0.030 \pm 0.005 \text{ mBq/g}$ (peso seco) en Adra y Castell de Ferro mientras que los valores medios en el resto de la costa es de $0.057 \pm 0.028 \text{ mBq/g}$ (peso seco).

Aunque para el caso de *Halopteris scoparia* no es fácil encontrar niveles de referencia en otras partes del mundo, atendiendo a lo discutido para la especie *Fucus*, podemos asumir que se trata de niveles precipitacionales.

Hemos encontrado unos factores de concentración más altos, para plutonio y americio, en esta especie de alga que en *Fucus*. Así, teniendo en cuenta los niveles encontrados en aguas superficiales del mar Mediterráneo, los factores de concentración que obtenemos son 2486 ± 1026 para ^{238}Pu , 3604 ± 1169 para $^{239+240}\text{Pu}$ y 3541 ± 1739 para ^{241}Am .

Las razones (Tabla 8.19) en las concentraciones en *Halopteris scoparia* son, en valor medio, similares a las encontradas en *Fucus*. Sin embargo, mientras que la razón $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ es muy constante, entre 0.028 y 0.037 , en todos los lugares;

Lugar(Fecha)	$^{99}\text{Tc}/^{238}\text{Pu}$	$^{99}\text{Tc}/^{239+240}\text{Pu}$	$^{99}\text{Tc}/^{241}\text{Am}$
Adra(1989)	47±32	1.6±0.4	7±1
Castell de Ferro(1989)	34±17	1.3±0.4	4±1
Cabo de Trafalgar(1989)	3±2	0.09±0.05	1.7±0.5
Valor medio	28±23	1.0±0.8	4±2

Tabla 8.20. Razones de actividad $^{99}\text{Tc}/^{238}\text{Pu}$, $^{99}\text{Tc}/^{239+240}\text{Pu}$ y $^{99}\text{Tc}/^{241}\text{Am}$ en muestras de algas, *Halopteris scoparia*, recogidas en la costa de Andalucía durante 1988 y 1989.

no sucede lo mismo para la razón $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$, que es mucho más variable de unos puntos a otros (entre 0.032 y 0.33).

Análogamente a como hicimos en el caso del alga *Fucus*, podemos ver las razones de actividad entre el ^{99}Tc y los transuránidos que hemos estudiado. En todos los casos (Tabla 8.20) las razones de actividad son cinco veces menor, en valor medio, que en el caso de *Fucus*. Este resultado está relacionado con el mayor factor de concentración que tiene esta especie para los transuránidos mientras que para el tecnecio es similar para el caso de *Fucus*.

8.7.3 Otras especies

Hemos obtenido niveles de transuránidos en otras especies de algas como *Coralina mediterranea*, *Cystoseira ericoides* y *Cimodocea modosa*. Los niveles encontrados en estas algas (Tabla 8.21) son parecidos a los valores medios calculados teniendo en cuenta todas las especies (excepto las muestras encontradas en Palomares). Por tanto podemos hacer comentarios similares a lo ya expuesto para otras especies.

Las razones de actividad $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ son parecidas en todas estas especies (Tabla 8.22) y presentan valores medios calculados similares. Como ya hemos dicho, estas razones de actividad, entre 0.032 y 0.046, indican un origen precipitacional (armas nucleares) del plutonio.

Lugar(Fecha)	Especie	^{238}Pu	$^{239+240}\text{Pu}$	^{241}Am
Cabo de Gata (1988)	Corallina med.	0.017 ± 0.004	0.47 ± 0.07	0.062 ± 0.009
Fuengirola (1988)	Cystoseira e.	0.013 ± 0.008	0.43 ± 0.24	0.032 ± 0.004
Sancti-Petri (1988)	Cimodocea m.	0.016 ± 0.010	0.35 ± 0.20	0.020 ± 0.003
Palomares	Todas	0.037 ± 0.016	1.55 ± 0.66	0.29 ± 0.18
Resto Medit.	Todas	0.015 ± 0.013	0.42 ± 0.36	0.049 ± 0.026
Atlántico	Todas	0.013 ± 0.008	0.39 ± 0.28	0.032 ± 0.024

Tabla 8.21. Niveles (mBq/g peso seco) de ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$ y ^{241}Am en muestras de algas recogidas en la costa de Andalucía durante 1988 y 1989. Presentamos los valores medios calculados para todas las especies, resaltando el caso de Palomares en donde se han encontrado niveles más altos.

Lugar(Fecha)	Especie	$^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$	$^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$
Cabo de Gata (1988)	Corallina med.	0.036 ± 0.010	0.13 ± 0.03
Fuengirola (1988)	Cystoseira er.	0.032 ± 0.026	0.074 ± 0.042
Sancti-Petri (1988)	Cimodocea m.	0.046 ± 0.039	0.057 ± 0.034
Palomares		0.024 ± 0.015	0.18 ± 0.13
Mediterráneo		0.035 ± 0.002	0.17 ± 0.11
Atlántico		0.039 ± 0.014	0.11 ± 0.06

Tabla 8.22. Razones de actividad $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ y $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$ en muestras de algas recogidas en la costa de Andalucía durante 1988 y 1989. Presentamos los valores medios calculados para todas las especies en la parte mediterránea y atlántica de la costa. Destacamos también las razones encontradas en Palomares.

Lugar(Fecha)	Especie	$^{99}\text{Tc}/^{238}\text{Pu}$	$^{99}\text{Tc}/^{239+240}\text{Pu}$	$^{99}\text{Tc}/^{241}\text{Am}$
Cabo de Gata(1988)	Corallina m.	23±8	0.8±0.2	6±2
Fuengirola(1988)	Cystoseira e.	21±14	0.6±0.4	9±2

Tabla 8.23. Razones de actividad $^{99}\text{Tc}/^{238}\text{Pu}$, $^{99}\text{Tc}/^{239+240}\text{Pu}$ y $^{99}\text{Tc}/^{241}\text{Am}$ en muestras de algas recogidas en la costa de Andalucía durante 1988 y 1989.

Las razones de actividad ^{99}Tc /transuránidos (Tabla 8.23) son similares a los valores medios encontrados en la especie *Halopteris scoparia*. En estas especies el factor de concentración ha resultado ser, para ^{99}Tc , más alto que en *Fucus*, *Halopteris* y *Ulva*. Sin embargo, este efecto es compensado al tener un factor de concentración, para transuránidos, más bajo que el que presenta el alga *Halopteris scoparia*.

8.8 Radionúclidos naturales

El uso de una técnica de medida por espectrometría γ nos ha facilitado el acceso al conocimiento de los niveles de actividad de los emisores γ naturales presentes en las muestras de algas.

Nuestro trabajo tiene como principal objetivo el estudio de los niveles de radiactividad artificial en el medio marino de Andalucía, sin embargo creemos que la presentación a continuación de los resultados que hemos obtenido sobre los niveles de algunos emisores naturales de radiactividad puede dar un conocimiento más amplio del medio ambiente estudiado.

La mayoría de los radionúclidos naturales presentes en el medio ambiente, y en concreto en el medio marino de Andalucía, forman parte de tres series radiactivas encabezadas, respectivamente, por el ^{238}U , (serie del uranio), el ^{235}U (serie del actinio) y el ^{232}Th (serie del torio). Las cadenas de radiactivas a que dan lugar se presentan en las Figuras 8.3, 8.4 y 8.5. Cada uno de los isótopos mencionados anteriormente tienen un periodo de semidesintegración comparable con la vida de la Tierra, por lo que aún se encuentran presentes en la naturaleza en la actualidad.

Varios de los elementos naturales que forman parte de las cadenas naturales

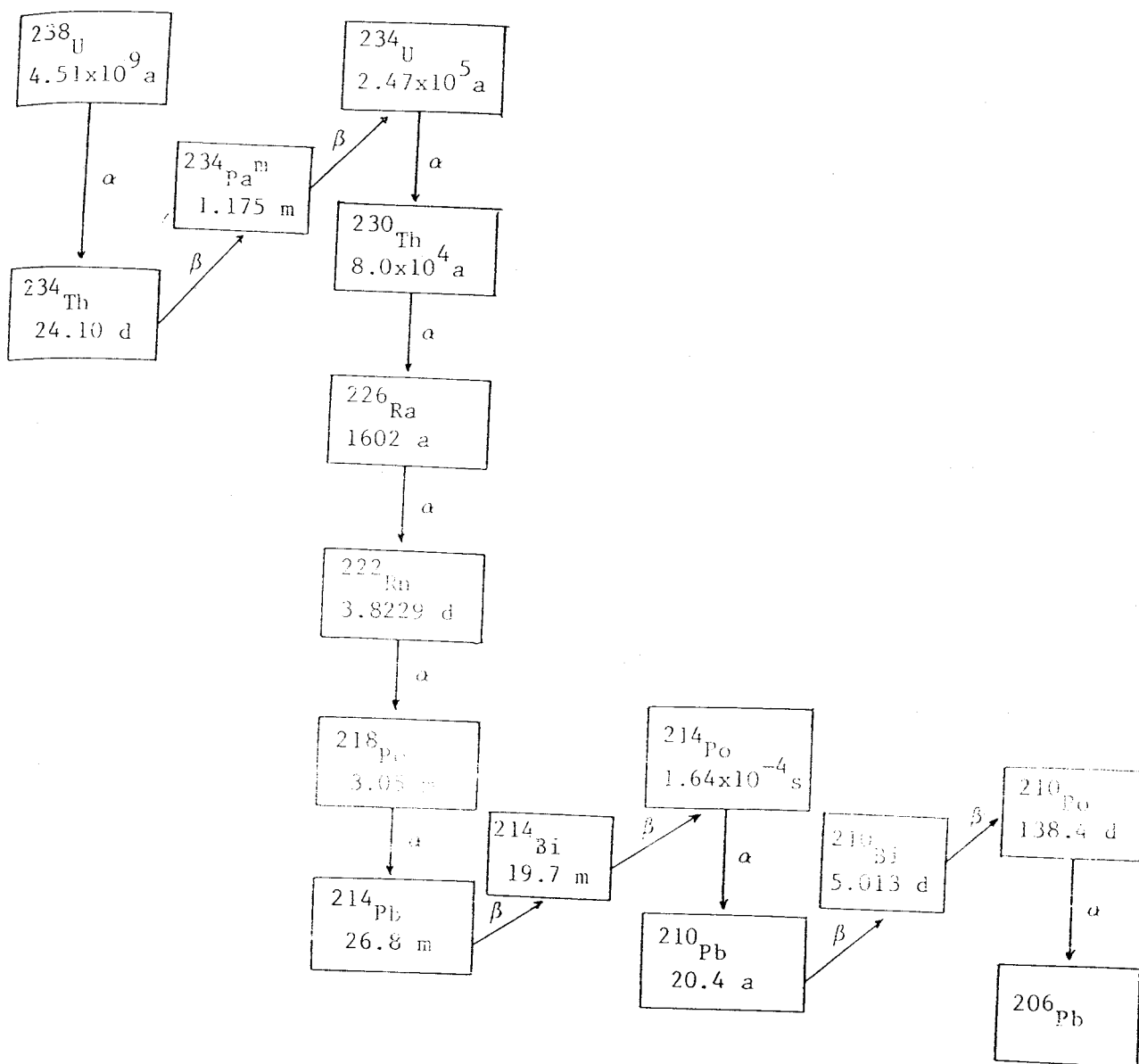


Figura 8.3. Esquema de desintegración de la serie del uranio.

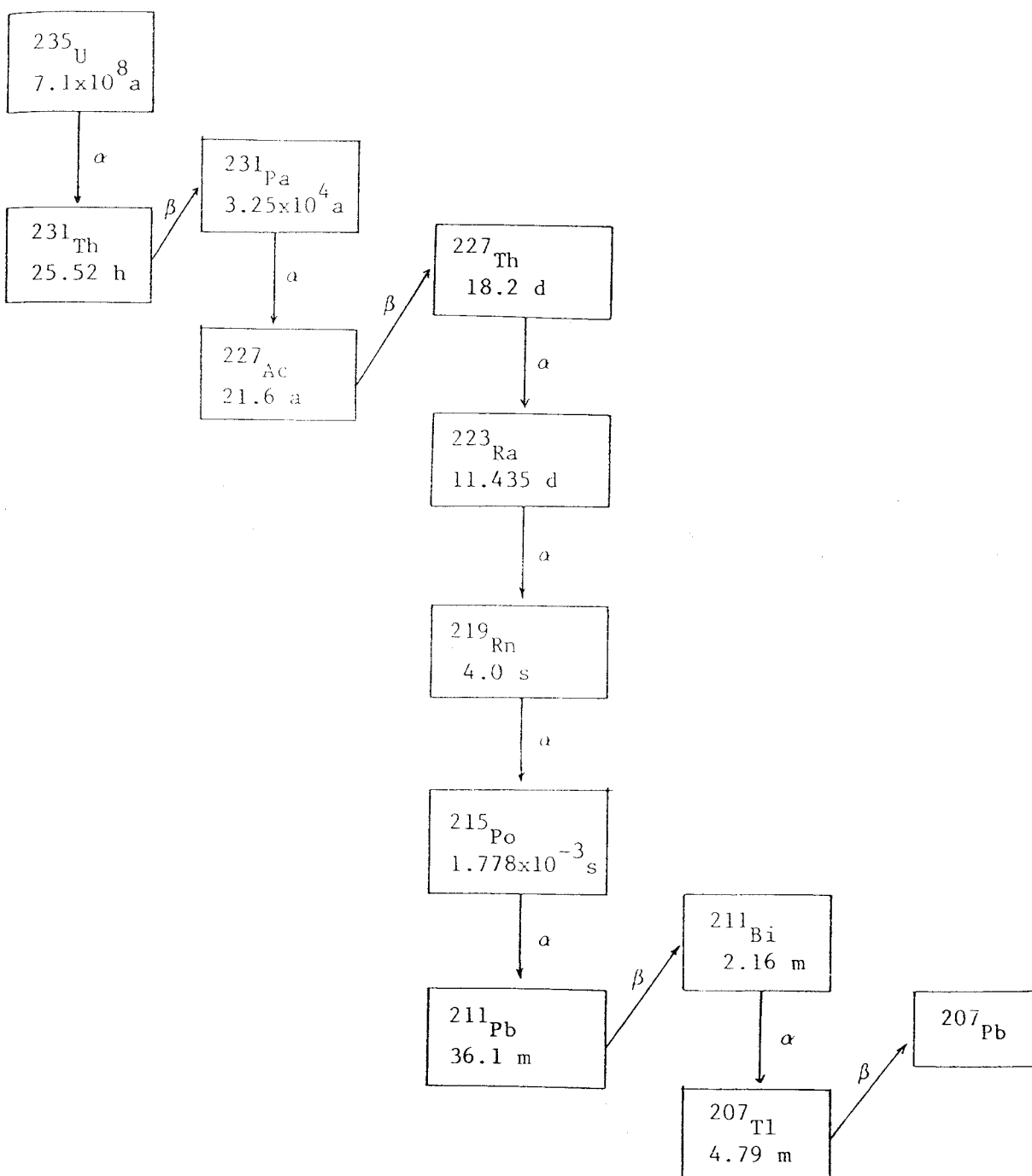


Figura 8.4. Esquema de desintegración de la serie del actinio.

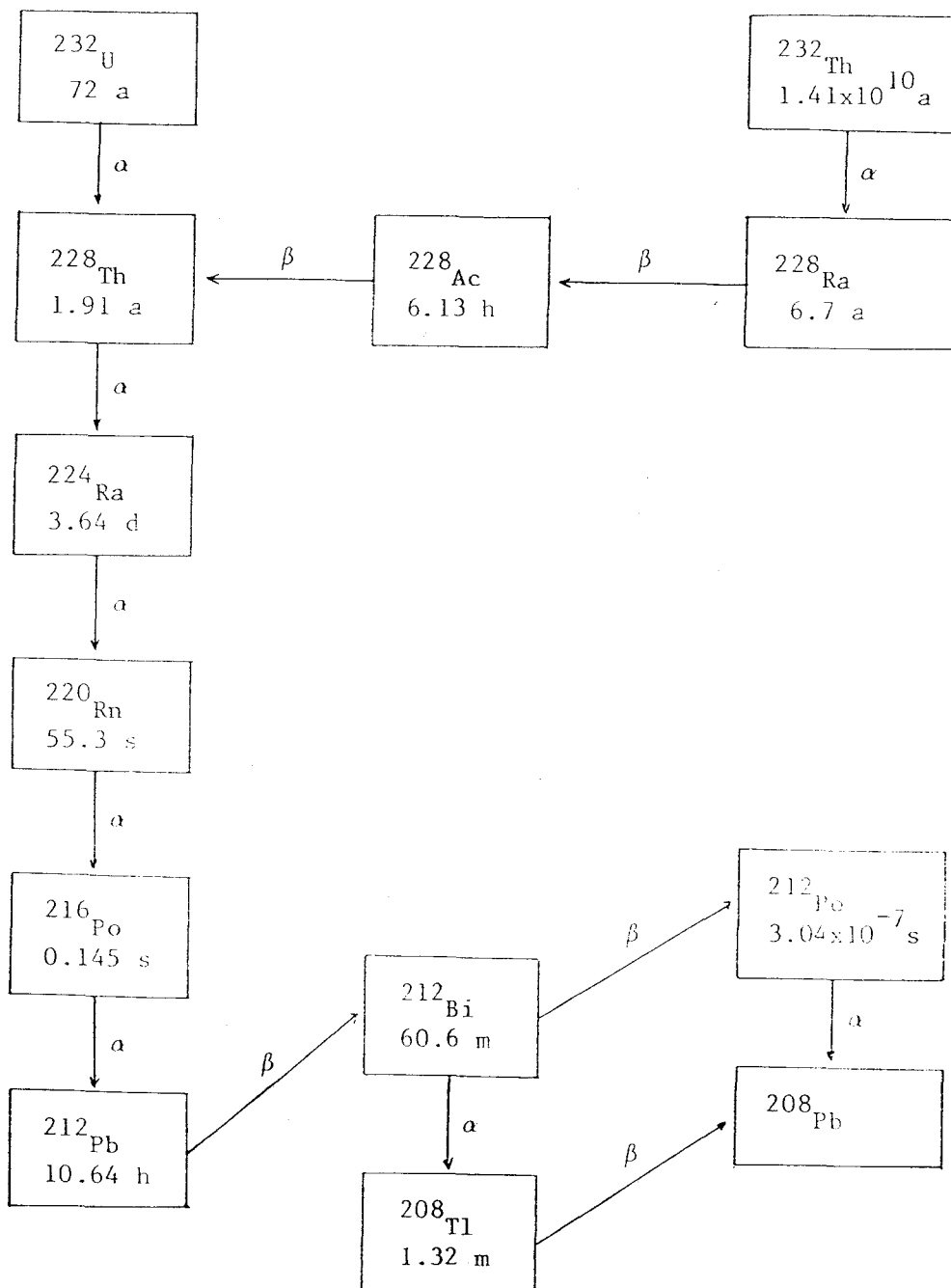


Figura 8.5. Esquema de desintegración de la serie del torio.

dan lugar a emisiones γ en sus procesos de desintegración. Hemos aprovechado la utilización de ^{152}Eu para el cálculo de la eficiencia del detector HPGe, que da una calibración en función de la energía del fotopico considerado, para conocer la eficiencia del detector, para las energías correspondientes a los emisores γ naturales presentes en la muestra, en función del volumen. Las rectas de calibración, $\epsilon(\%) = a + b V(\text{cm}^3)$, vienen detalladas en la Tabla 4.7.

Debido a la muy baja abundancia isotópica del ^{235}U (0.720 %) respecto del ^{238}U (99.2764 %) y a tener un periodo de semidesintegración muy grande (7.038×10^8 a), los emisores γ pertenecientes a la serie del actinio no van a ser fácilmente detectables en nuestras muestras de algas, por lo que reduciremos nuestra discusión a los emisores γ pertenecientes a la serie del uranio y del torio.

En sistemas cerrados los elementos que pertenecen a cada una de las series naturales poseen una actividad que depende de la actividad de los precursores de cada serie, U y Th, y del tiempo en que dicho sistema se encuentra sin interaccionar con el exterior. Una vez cerrado el sistema, la actividad de los núcleos hijos de la serie radiactiva se incrementa hasta igualar a la de sus progenitores estableciéndose lo que se llama equilibrio secular. Sin embargo, en el medio ambiente natural, por la influencia de factores físicos y químicos que dan lugar a migraciones de estos radionúclidos, el equilibrio secular puede dejar de existir.

Además de los elementos radiactivos que forman parte de las series naturales, vamos a estudiar los niveles de ^{40}K en muestras de algas. El ^{40}K es también un radionúclido cuyo periodo de semidesintegración (1.3×10^9 a) es del orden de la vida de la Tierra por lo que se encuentra presente en la naturaleza en la actualidad.

En las Tablas 8.24, 8.25, 8.26, 8.27, 8.28, 8.29, 8.30 y 8.31 presentamos los niveles de actividad de los emisores γ naturales que hemos obtenido por espectrometría γ . Cada una de las tablas se refiere a los resultados obtenidos en cada una de las especies de algas que hemos estudiado: *Fucus (spiralis y vesiculosus)*, *Halopteris scoparia*, *Ulva rigida*, *Cystoseira ericoides*, *Plocamium coccineum*, *Codium (tormentosum y vermilara)*, *Dyctiota dichotoma* y *Sargassum vulgare*. La Tabla 8.31 presenta, sin embargo, los resultados obtenidos en varias especies, que se especifican en ella, que sólo hemos encontrado en uno o muy pocos lugares.

El ^{40}K es el radionúclido que presenta una mayor concentración de radiactividad en muestras de algas. Se han encontrado valores entre 200 y 3600 mBq/g. Esta variación en los resultados se ha encontrado también en Galicia en muestras recogidas en 1984 [Mitchell *et al.*, 1988b]. Como es bien sabido, múltiples factores influyen

Fecha	Lugar	^{226}Ra	^{212}Pb	^{228}Ac	^{208}Tl
1988	Palomares	41±9	18±2	17±2	14±2
1989	Palomares	56±18	13±1	7.5±0.2	4±2
1989	Palomares	52±9	4.2±0.7	13±2	14±1
1988	Cabo de Gata	30±10	17±2	12±3	13±2
1989	Isla Cristina	35±15	<1.7	<2	<2
1988	Ayamonte	5±9	8±2	10±2	6±2
1989	Ayamonte	23±8	2.8±0.6	6±1	3±1

Fecha	Lugar	^{212}Bi	^{214}Pb	^{214}Bi	^{40}K
1988	Palomares	18±4	18±2	19±2	1978±82
1989	Palomares	3±8	7±2	4±1	215±17
1989	Palomares	12±4	16±1	15±1	1366±41
1988	Cabo de Gata	15±6	13±2	11±1	1520±57
1989	Isla Cristina	17±11	<4	<2	1168±40
1988	Ayamonte	<6	4±1	4±1	1018±51
1989	Ayamonte	<6	<1.1	2.4±0.8	1306±38

Tabla 8.24. Concentración de radiactividad (mBq/g peso seco) de diversos emisores γ naturales en *Fucus spiralis* y *Fucus vesiculosus* procedente de la costa de Andalucía.

Fecha	Lugar	^{226}Ra	^{212}Pb	^{228}Ac	^{208}Tl
1989	Palomares	85±12	22±2	21±2	25±2
1988	Adra	74±10	34±2	31±3	31±3
1989	Adra	<20	2.5±0.7	3.0±1.4	<2.3
1989	Castell de Ferro	<10	1.4±0.6	<1.3	<1.4
1988	Fuengirola	48±10	26±2	19±2	22±2
1989	Punta Palomas	14±11	5.1±0.8	4±1	5±1
1988	Cabo de Trafalgar	<18	6±3	<5	<4
1988	Cabo de Trafalgar	<23	6±2	6±3	7±3
1989	Cabo de Trafalgar	33±10	4.2±0.6	4.7±1.4	-
1989	Cabo de Trafalgar	40±18	7±1	14±3	11±2
1988	Cádiz	27±7	9±1	<1.3	7±1
	Rota	<22	5±1	9±2	5±2

Fecha	Lugar	^{212}Bi	^{214}Pb	^{214}Bi	^{40}K
1989	Palomares	25±6	26±2	23±2	626±27
1988	Adra	36±5	30±2	25±1	632±42
1989	Adra	<8	3.3±1.4	3.3±0.9	267±16
1989	Castell de Ferro	<10	2.3±1.5	<0.8	165±14
1988	Fuengirola	20±4	17±1	14±1	675±40
1989	Punta Palomas	33±7	8±2	7±1	454±26
1988	Cabo de Trafalgar	<78	<5	2±1	614±93
1988	Cabo de Trafalgar	13±7	5±2	8±1	677±63
1989	Cabo de Trafalgar	<8	6±1	4±3	402±18
1989	Cabo de Trafalgar	<12	6±2	9±1	598±20
1988	Cádiz	13±4	7±1	4±1	302±13
1988	Rota	<14	8±2	5±1	266±21

Tabla 8.25. Concentración de radiactividad (mBq/g peso seco) de diversos emisores γ naturales en *Halopteris scoparia* procedente de la costa de Andalucía.

Fecha	Lugar	^{226}Ra	^{212}Pb	^{228}Ac	^{208}Tl
1989	Palomares	<18	1.3 ± 0.7	4 ± 3	<2
1988	Adra	29 ± 18	12 ± 3	11 ± 4	8 ± 4
1989	Adra	<26	1.5 ± 0.8	<4	<4
1989	Castell de Ferro	41 ± 17	2 ± 1	5 ± 2	5 ± 2
1989	Vélez-Málaga	18 ± 12	3 ± 1	8 ± 1	14.1 ± 0.1
1989	Fuengirola	<21	2.4 ± 0.9	<4	5 ± 1
1988	Estepona	13 ± 12	13 ± 12	9 ± 3	11 ± 3
1988	El Portil	<19	4 ± 1	<2.4	4 ± 2
1988	Rio Piedras	32 ± 13	4 ± 2	<4	-

Fecha	Lugar	^{212}Bi	^{214}Pb	^{214}Bi	^{40}K
1989	Palomares	<13	<4	<3	935 ± 32
1988	Adra	<9	7 ± 3	3 ± 2	615 ± 79
1989	Adra	<10	3.4 ± 0.6	<2	837 ± 27
1989	Castell de Ferro	<8	4 ± 2	2 ± 1	591 ± 19
1989	Vélez-Málaga	11 ± 8	11 ± 2	10 ± 1	788 ± 26
1989	Fuengirola	-	3 ± 1	2 ± 1	808 ± 20
1988	Estepona	<6	6 ± 2	3 ± 1	700 ± 60
1988	El Portil	5 ± 4	1.7 ± 1.2	1.8 ± 0.9	455 ± 40
1988	Rio Piedras	<6	<2	2.3 ± 1.3	984 ± 53

Tabla 8.26. Concentración de radiactividad (mBq/g peso seco) de diversos emisores γ naturales en *Ulva rigida* procedente de la costa de Andalucía.

Fecha	Lugar	^{226}Ra	^{212}Pb	^{228}Ac	^{208}Tl
1988	Nerja	31±18	<5	<4	<4
1989	Nerja	23±9	4.2±0.7	4±2	7±3
1989	Vélez-Málaga	13±9	4.5±0.7	4±1	6±1
1988	Fuengirola	22±9	2.5±0.6	2±1	2±1
1989	Fuengirola	46±10	8.7±0.9	13±2	15±1

Fecha	Lugar	^{212}Bi	^{214}Pb	^{214}Bi	^{40}K
1988	Nerja	<7	<3	<3	3589±110
1989	Nerja	-	6.4±0.9	5.5±0.9	2328±70
1989	Vélez-Málaga	-	5.3±0.9	4.9±0.9	1001±29
1988	Fuengirola	<8	4±1	1±0.5	2564±91
1989	Fuengirola	14±5	8±1	7±1	1220±32

Tabla 8.27. Concentración de radiactividad (mBq/g peso seco) de diversos emisores γ naturales en *Cystoseira ericoides* procedente de la costa de Andalucía. Nota: - significa no medido.

en los niveles de ^{40}K presentes en el alga por lo que esta gran variabilidad puede considerarse normal.

Comparando los niveles de ^{40}K con los de ^{137}Cs , obtenidos en las mismas muestras de algas, no encontramos ninguna relación clara. Así, mientras que los niveles de ^{137}Cs se pueden considerar prácticamente constantes (aunque distribuidos según una función poissoniana), los niveles de ^{40}K sufren grandes variaciones (tanto entre diferentes lugares como entre diferentes especies). Una medida de la salinidad, o del contenido de ^{40}K en agua de mar, podría ayudar a la discusión de estos resultados. Sin embargo, creemos que una relación entre el ^{137}Cs y el ^{40}K sólo puede ser significativa en el caso de tratar con niveles mucho más altos del primer radionúclido, como en el caso de zonas muy contaminadas o en experimentos de laboratorio.

Los otros emisores γ que se encuentran en el alga son los descendientes del ^{238}U y del ^{232}Th . De la serie del uranio los radionúclidos cuya actividad se ha medido por espectrometría γ han sido el ^{226}Ra , el ^{214}Pb y el ^{214}Bi ; mientras que de la serie del torio tenemos niveles de ^{228}Ac , ^{208}Tl , ^{212}Pb y ^{212}Bi . Para la medida de dichos radionúclidos se han elegido sus fotopicos de intensidad más alta que no tuvieran interferencias con picos cercanos. Las energías correspondientes a los fotopicos elegidos se pueden encontrar en la Tabla 4.7. En el caso del fotopico del ^{226}Ra (182.6 keV), no hemos tenido en cuenta la posible contribución del ^{235}U presente en la muestra, que produce un fotopico de 185.7 keV, por la gran diferencia de concentración de actividad de ambos radionúclidos en la muestra. Una discusión que se realizará al final de este capítulo acerca de la medida de uranio en las muestras de algas por espectrometría α confirmará esta idea.

Los niveles de ^{226}Ra son, en general, mucho mayores que sus descendientes en la serie del uranio: el ^{214}Pb y el ^{214}Bi ; los cuales sí presentan el mismo nivel de actividad en la muestra correspondiente. Esta diferencia en los niveles de actividad se explica por la presencia del ^{222}Rn ($T_{1/2} = 3.8229$ d) entre el ^{226}Ra y el ^{214}Pb en la serie del uranio, que al ser un gas se escapa de la muestra durante todo el proceso de almacenamiento y medida.

En el caso de comparar las actividades del ^{228}Ac y sus descendientes: el ^{212}Pb , el ^{212}Bi y el ^{208}Tl ; la situación es mucho más compleja. Por una parte, entre el ^{228}Ac y el ^{212}Pb aparece el gas noble ^{220}Rn ($T_{1/2} = 55.3$ s) que puede dar lugar a pérdidas de actividad en la muestra, mientras que el mayor factor de concentración (peso seco) que tienen las algas para asimilar ^{228}Th (7700) que para adquirir ^{232}Th (700) [Holm y Persson, 1979] influye de manera contraria para incrementar la actividad del ^{212}Pb y siguientes respecto al ^{228}Ac . Esto explica que en algunos casos encontremos niveles más altos de ^{212}Pb que de ^{228}Ac .

Fecha	Lugar	^{226}Ra	^{212}Pb	^{228}Ac	^{208}Tl
1988	Adra	10±7	<1	<2	<2
1989	Adra	<13	1.4±1.1	3±2	2±1
1988	Castell de Ferro	41±15	6.8±0.8	5±2	6±2
1989	Sancti-Petri	20±7	2.2±0.5	4±1	5±1

Fecha	Lugar	^{212}Bi	^{214}Pb	^{214}Bi	^{40}K
1988	Adra	<3	<1	<1	635±39
1989	Adra	-	3±1	3±1	473±14
1988	Castell de Ferro	<15	8±2	6±1	467±22
1989	Sancti-Petri	<6	4.5±0.8	4.6±0.7	1249±37

Tabla 8.28. Concentración de radiactividad (mBq/g peso seco) de diversos emisores γ naturales en *Plocamium coccineum* procedente de la costa de Andalucía. Nota: - significa no medido.

Fecha	Lugar	^{226}Ra	^{212}Pb	^{228}Ac	^{208}Tl
1989	Palomares	<86	<3	12±6	<9
1989	Sancti-Petri	<11	1.8±0.7	<2	<1
1989	Cádiz	<16	3.4±0.6	4.3±1.8	1.8±1.6
1988	Rota	49±46	<2.5	<6.2	<5.7
1988	Chipiona	<38	7±2	<9	<6
1989	Chipiona	29±8	7.1±0.7	13±1	16±1
1989	La Antilla	<43	3±2	<6	<4

Fecha	Lugar	^{212}Bi	^{214}Pb	^{214}Bi	^{40}K
1989	Palomares	<34	<10	<5	311±52
1989	Sancti-Petri	<10	<4	2±1	1493±41
1989	Cádiz	<8	3±2	3±1	617±23
1988	Rota	4±31	<6.8	<3.7	1219±68
1988	Chipiona	<22	<5	5±3	609±42
1989	Chipiona	8±4	9.3±0.9	9.0±0.9	542±15
1989	La Antilla	<28	6±6	<3	2675±76

Tabla 8.29. Concentración de radiactividad (mBq/g peso seco) de diversos emisores γ naturales en *Codium* procedente de la costa de Andalucía.

Fecha	Lugar	^{226}Ra	^{212}Pb	^{228}Ac	^{208}Tl
1988	Nerja	<25	16±4	<12	10±5
1988	Chipiona	<26	11±3	12±3	9.5±0.4
1989	Chipiona	<38	13±2	16±4	15±3
1988	Rota	<13	8±1	<2.6	3±2
1989	Punta Umbría	45±14	10±1	20±2	19±2
1989	La Antilla	17±11	7.1±0.9	6±2	10±1

Fecha	Lugar	^{212}Bi	^{214}Pb	^{214}Bi	^{40}K
1988	Nerja	<16	9±4	9±3	1218±109
1988	Chipiona	<10	5±2	5±1	766±73
1989	Chipiona	-	11±3	7±2	480±10
1988	Rota	<7	3±1	<1.7	240±18
1989	Punta Umbría	8±7	16±2	15±1	673±20
1989	La Antilla	<11	5±1	5±1	847±21

Tabla 8.30. Concentración de radiactividad (mBq/g peso seco) de diversos emisores γ naturales en *Dyctiota dichotoma* procedente de la costa de Andalucía. Nota: - significa no medido.

Fecha	Lugar	^{226}Ra	^{212}Pb	^{228}Ac	^{208}Tl
1989	Nerja	28±11	3.2±0.6	2.9±1.5	3.5±1.4
1988	Vélez-Málaga	47±30	12±2	14±4	9±4
1988	Fuengirola	34±12	8.6±0.8	7±2	8±1
1989	Estepona	13±8	1.0±0.4	2.6±1.3	<1.7
1988	Punta Palomas	<30	<2	<6	<3
1989	Punta Umbría	45±10	5.2±0.7	17±2	18±2

Fecha	Lugar	^{212}Bi	^{214}Pb	^{214}Bi	^{40}K
1989	Nerja	<13	3.4±1.7	1.5±0.9	1115±31
1988	Vélez-Málaga	27±19	10±4	10±3	1010±43
1988	Fuengirola	<15	9±2	8±1	1688±44
1989	Estepona	<6.4	<1.7	<0.7	1601±50
1988	Punta Palomas	<31	<6	<2	1780±45
1989	Punta Umbría	17±6	16±2	13±1	1060±37

Tabla 8.31. Concentración de radiactividad (mBq/g peso seco) de diversos emisores γ naturales en *Sargassum vulgare* procedente de la costa de Andalucía.

Los rangos de concentración de actividades que hemos encontrado en algas de Andalucía, para los emisores γ naturales, coinciden con los que se han obtenido en otros estudios realizados sobre algas en otros lugares diferentes.

Así, en Galicia en 1984 [P. I. Mitchell *et al.*, 1988] se obtuvieron, en *Fucus*, unos niveles de 950-1608 mBq/g (peso seco) de ^{40}K , 10.1-33.8 mBq/g (peso seco) de ^{226}Ra y 1.1-16.8 mBq/g (peso seco) de ^{228}Ac . Mientras que, en Irlanda en 1985-86 [Sánchez Cabezas, 1989], los resultados fueron de 808-1570 mBq/g (peso seco) de ^{40}K , 2.5-16.0 mBq/g (peso seco) de ^{226}Ra y 2.6-11.2 mBq/g (peso seco) de ^{228}Ac . En la costa mediterránea francesa, como ya dijimos en el Capítulo 3, se han obtenido unos niveles de ^{40}K en algas marinas comprendidos entre 83 y 3176 mBq/g (peso seco).

La existencia de un fondo muy alto, respecto a los niveles en que aparecen en las muestras, de emisores γ naturales en nuestro detector ha dado lugar a una imprecisión muy alta (a veces por encima del 100%) en la medida de dichos radionúclidos. En los casos en que se ha contado con masas suficientemente grandes (≈ 200 g) hemos podido obtener estos resultados con una precisión más aceptable (10-40 %).

En general, el procedimiento utilizado para la medida de las muestras por espectrometría γ nos ha servido para dar cuenta de la presencia de emisores γ naturales en nuestro conjunto. Sin embargo no nos da información acerca de la concentración en dichas muestras de los elementos naturales, como el uranio, precursores de las cadenas naturales.

Nos hemos planteado el problema de comprobar si las relaciones de actividad isotópicas $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ en nuestras muestras de algas son naturales o si, por el contrario, se presentan casos de uranio enriquecido⁷.

Por ello, y con objeto de profundizar algo más en nuestro trabajo, hemos procedido al análisis por espectrometría α de algunas muestras de algas para estudiar su contenido en uranio. El procedimiento radioquímico utilizado para la extracción de uranio de las muestras de algas lo hemos resumido en el Capítulo 5 de esta memoria, mientras que la técnica de medida por espectrometría α , así como los sistemas de detección y medida usados se han descrito en el Capítulo 4. En la Figura 8.6 presentamos un típico espectro α de los que hemos obtenido al medir las muestras electrodepositadas.

⁷Este problema se dirige fundamentalmente al caso de las muestras de algas recogidas en Palomares, en donde hemos detectado una contaminación de plutonio producida por un accidente nuclear. Se trata de comprobar si alguna de las bombas arrojadas sobre Palomares contenían uranio enriquecido.

Especie	Lugar	^{226}Ra	^{212}Pb	^{228}Ac	^{208}Tl
Rodofita	Palomares	28±6	15±1	9±1	11±1
Rodofita	Palomares	40±9	7.9±0.8	13±1	17±1
Corallina m	Cabo de Gata	27±16	19±2	17±3	16±2
Zostera m	Cabo de Gata	37±19	2±1	<5	3±2
Zostera m	Adra	<28	<2	<2	<2
Zostera m	Vélez-Málaga	23±13	4.4±0.8	7±2	5±2
Clodostephus v	Punta Palomas	14±9	1.6±1.4	<2.9	3.7±2.1
Cimodocea m	Sancti-Petri	27±18	1.6±0.7	<2	<2.7
Holopitis i	Chipiona	22±9	11±1	7±2	10±2

Especie	Lugar	^{212}Bi	^{214}Pb	^{214}Bi	^{40}K
Rodofita	Palomares	5±3	13±1	9±1	338±15
Rodofita	Palomares	13±5	16±1	15±1	561±16
Corallina m	Cabo de Gata	32±10	18±2	18.5±0.1	525±26
Zostera m	Cabo de Gata	<17	<4	<3	615±29
Zostera m	Adra	<1	2±3	<1	857±31
Zostera m	Vélez-Málaga	<12	4±2	4±1	774±44
Clodostephus v	Punta Palomas	<5	1.6±1.4	<1	1374±51
Cimodocea m	Sancti-Petri	14±12	<4	-	640±28
Holopitis i	Chipiona	6±4	9±1	7±1	439±34

Tabla 8.32. Concentración de radiactividad (mBq/g peso seco) de diversos emisores γ naturales en diversas especies procedentes de la costa de Andalucía recogidas en 1988. Nota: - significa no medido.

URANIO EN ALGA A103

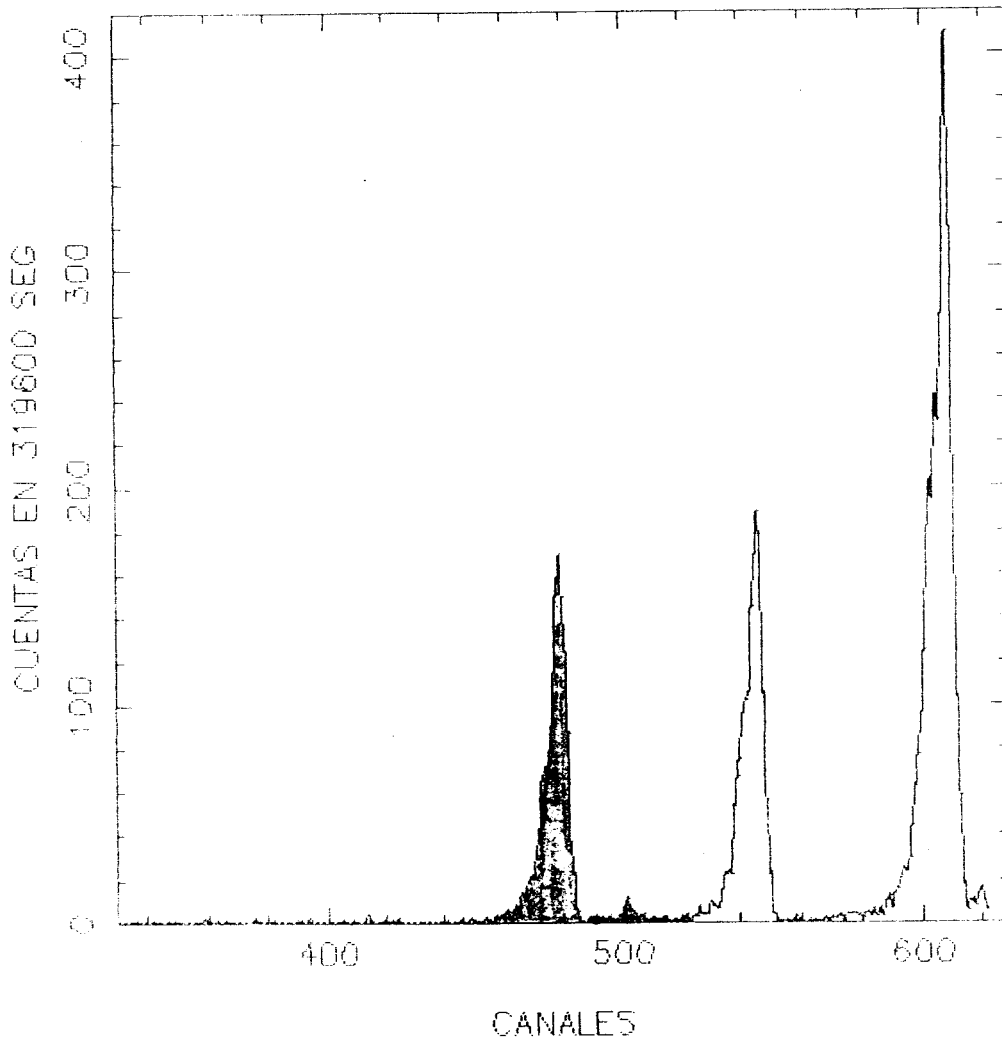


Figura 8.6. Espectro α , en el que se observan los picos correspondientes a las emisiones α del ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U y ^{232}U , éste último utilizado para trazar el proceso de extracción, obtenido en la medida de muestras electrodepositadas tras aplicarse a nuestras muestras de algas el procedimiento radioquímico puesto a punto para la extracción del uranio.

Especie	Lugar	Actividad (mBq/g peso seco)		
		^{238}U	^{235}U	^{234}U
Fucus s.	Palomares	9.5±0.5	0.43±0.06	10.7±0.5
Jania r.	Palomares	7.3±0.5	0.32±0.09	8.1±0.6
Halopteris s.	Fuengirola	11.0±0.7	0.63±0.06	12.0±0.7
Halopteris s.	Sancti-Petri	10.0±0.6	0.43±0.04	11.0±0.7
Valor	medio	9.4±1.6	0.45±0.13	10.45±1.66
Fucus	Oresund†	11.1	0.45	12.7

Tabla 8.33. Concentraciones de actividad (mBq/g peso seco) de los isótopos de uranio ^{238}U , ^{235}U y ^{234}U en muestras de algas marinas recogidas en la costa de Andalucía. Presentamos también los resultados obtenidos en Oresund (Suecia) para su comparación. †: [Holm y Persson, 1979].

En la Tabla 8.33 presentamos los niveles de los diversos isótopos de uranio que hemos medido, usando una técnica de espectrometría α , en varias muestras de algas de Andalucía. En la misma Tabla 8.33 presentamos los niveles obtenidos por Holm y Persson en Fucus recogido en Oresund (Suecia) en 1978. Como se observa, los niveles encontrados en ambos trabajos son similares.

Si tomamos los niveles de uranio medidos en Torre del Loro (Huelva) [Martínez Aguirre, 1990], 31.1 ± 1.7 mBq/l para ^{238}U y 38.0 ± 2.0 mBq/l para ^{234}U , como representativos de la zona⁸, obtenemos unos factores de concentración (peso seco) para algas de 270 ± 60 para ^{238}U y 213 ± 40 para ^{234}U . Estos factores de concentración (peso seco) coinciden con los valores recomendados por el OIEA, alrededor de 500, y se encuentra dentro del rango de valores aportado por la literatura (250-1000). El factor de concentración (peso seco) calculado en Oresund [Holm y Persson, 1979] fue de 700.

⁸En este trabajo, que nos sirve de referencia, también se presentan unos niveles parecidos de ambos isótopos de uranio en muestras de agua recogidas en la desembocadura del río Guadalquivir (32 ± 4 y 41 ± 5 mBq/l, respectivamente). La consideración de estos niveles, para el cálculo de los factores de concentración en algas, no modifica los resultados.

Especie	Lugar	Niveles de ^{226}Ra (mBq/g peso seco)	
		Sin corregir	Tras corregir
Fucus spiralis	Palomares	52±9	45±8
Jania rubens	Palomares	40±9	35±8
Halopteris s.	Fuengirola	48±10	37±8
Halopteris s.	Sancti-Petri	57±9	50±8

Tabla 8.34. Niveles de ^{226}Ra (mBq/g peso seco) medidos en algas de Andalucía. En la tercera columna presentamos los resultados calculados sin tener en cuenta la interferencia del ^{235}U al fotopico del ^{226}Ra , mientras que en la cuarta columna escribimos los resultados una vez corregidos por la contribución del uranio.

Las relaciones de actividad $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$, que se pueden calcular a partir de los resultados expuestos en la Tabla 8.33, coinciden con las que se espera encontrar de forma natural. Esta relación se mantiene también en Palomares, lo que da cuenta de que durante el accidente nuclear de 1966 no se produjo contaminación de uranio, ^{235}U , en la zona.

Con los niveles de ^{235}U que hemos obtenido hemos procedido a corregir los niveles de ^{226}Ra que antes habíamos calculado sin tener en cuenta la contribución del isótopo de uranio. En la Tabla 8.34 presentamos los niveles de ^{226}Ra que se obtienen antes y después de corregir por la contribución del ^{235}U . Tal y como esperábamos obtener, los resultados, una vez corregidos, se mantienen compatibles, dentro del error, con los valores iniciales.

En la Tabla 8.35 presentamos los niveles de actividad que hemos encontrado para algunos isótopos de la serie del uranio en nuestras muestras de algas. Los niveles de ^{226}Ra (35-50 mBq/g peso seco) son superiores a los niveles de ^{238}U (^{234}U) (7-12 mBq/g peso seco) debido al más alto factor de concentración que tienen las algas para radio (1×10^2) que para uranio (1×10^1) [OIEA, 1985]. Además, como ya dijimos, la menor actividad que aparece de ^{214}Pb y ^{214}Bi se explica, en gran parte, por emanaciones de radón.

Especie	Lugar	Actividad (mBq/g peso seco)				
		²³⁸ U	²³⁴ U	²²⁶ Ra	²¹⁴ Pb	²¹⁴ Bi
Fucus s.	Palomares	9.5±0.5	10.7±0.5	45±8	16±1	15±1
Jania r.	Palomares	7.3±0.5	8.1±0.6	35±8	16±1	15±1
Halopteris s.	Fuengirola	11.0±0.7	12.0±0.7	37±8	17±1	14±1
Halopteris s.	Sancti-Petri	10.0±0.6	11.0±0.7	50±8	16±5	19±1

Tabla 8.35. Concentraciones de actividad (mBq/g peso seco) de algunos radionúclidos de la serie del uranio que se han medido por espectrometría α (isótopos de uranio) o espectrometría γ (resto). Se aprecia claramente la existencia de equilibrio secular entre los dos isótopos de uranio, por una parte, y entre el ²¹⁴Pb y el ²¹⁴Bi, por otra. El ²²⁶Ra, debido a que las algas tienen un poder de acumulación mayor, presenta niveles de actividad muy superiores a los de los isótopos de uranio. Los niveles más bajos de los descendientes del ²²⁶Ra, en la serie radiactiva, se explican por la presencia del gas ²²²Rn que, por emanación, da lugar a pérdidas de actividad en la muestra.

Especie	Lugar	Actividad (mBq/g peso seco)			
		^{228}Ac	^{212}Pb	^{212}Bi	^{208}Tl
Fucus s.	Palomares	13±2	4.2±0.7	12±4	14±1
Jania r.	Palomares	13±1	7.9±0.8	13±5	17±1
Halopteris s.	Fuengirola	19±2	26±2	20±4	22±2
Halopteris s.	Sancti-Petri	17±1	9.3±0.8	20±4	13±1

Tabla 8.36. Concentraciones de actividad (mBq/g peso seco) de algunos radionúclidos de la serie del torio medidos por espectrometría γ .

Los niveles medios de emisores γ de la serie del torio (Tabla 8.36) son parecidos a los niveles de ^{214}Pb y ^{214}Bi que hemos encontrado en las mismas muestras (Tabla 8.35). Teniendo en cuenta que los niveles de ^{232}Th (^{228}Th) en agua de mar son muy inferiores a los de ^{238}U (^{234}U), resulta que esa igualdad en los niveles de los emisores γ de ambas series se explica por los diferentes factores de concentración que tienen el torio (1×10^3) y el uranio (1×10^1) [OIEA, 1985].

Capítulo 9

Resumen y Conclusiones

Técnicas y Sistemas de Medida de Radiactividad

1. La realización de este trabajo ha supuesto la calibración y puesta a punto de varios detectores de radiactividad. El trabajo de puesta a punto más intenso se ha realizado en nuestro detector multicontador Geiger-Mueller de flujo de gas, marca RISØ, utilizado para la medida de la actividad β del ^{99}Tc . Además de obtener las curvas de plateau correspondientes y su calibración en eficiencias, hemos hecho un seguimiento del fondo de los detectores, aplicando unos criterios estadísticos que nos adviertan de posibles alteraciones de la estabilidad de dicho fondo. Para realizar medidas por espectrometría γ , hemos utilizado un detector HPGe asociado a una cadena de amplificación que termina en un analizador multicanal (Canberra Serie 35 o tarjeta Nucleus asociada a un PC). Hemos obtenido la eficiencia del detector para las energías y geometrías de interés. Hemos utilizado nuestro detector proporcional de flujo de gas para la identificación del ^{99}Tc en las muestras de algas analizadas. Para ello hemos aplicado el método Δ puesto a punto en nuestro Departamento. Con ello hemos podido comprobar, con una buena precisión, que la actividad β , medida con el multicontador GM, de muestras analizadas para la extracción de tecnecio, procedía de la desintegración del ^{99}Tc . La medida de elementos transuránicos, plutonio y americio, y uranio en algas de Andalucía se ha realizado utilizando una técnica de espectrometría α . Las medidas de plutonio y americio se han realizado en el *International Laboratory of Marine Radioactivity* (OIEA) de Mónaco, mientras que las medidas de uranio se han realizado en nuestro Departamento.
2. Hemos puesto a punto un método radioquímico para la extracción de tecnecio

de muestras de algas con objeto de medir su actividad β . Hemos aplicado dicho método, en primer lugar, a un conjunto de muestras de algas, *Fucus vesiculosus*, procedentes del Mar de Irlanda y Galicia, y, en segundo lugar, a muestras de algas de diversas especies recogidas en la costa de Andalucía. La medida de algas procedentes del Mar de Irlanda, al ser muestras muy activas, se ha realizado con mayor facilidad que el caso de algas procedentes de Galicia o Andalucía, en las que la masa tratada en cada análisis ha tenido que ser mucho mayor. Los rendimientos químicos han sido muy variables, dependiendo de cada análisis, lo que confirma la necesidad del uso del trazador, en nuestro caso ^{99m}Tc . Hemos comprobado la calidad de nuestros análisis analizando muestras de calibración, facilitadas por el ILMR de Mónaco, en las que hemos obtenido resultados compatibles con los medidos por otros laboratorios.

3. Hemos aplicado el método de análisis simultáneo de ^{137}Cs y ^{99}Tc en una misma muestra de agua de lluvia puesto a punto en nuestro Departamento. Los rendimientos químicos que hemos obtenido, tanto para ^{137}Cs como para ^{99}Tc son comparables con los obtenidos en otros laboratorios. Los análisis radioquímicos de plutonio y americio en muestras de algas de Andalucía se han realizado en el ILMR de Mónaco. Un estudio de los métodos químicos utilizados ha sido realizado por nosotros en dicho laboratorio. Para el análisis del contenido de uranio en las muestras de algas recogidas en Andalucía, hemos aplicado un procedimiento radioquímico, basado en la utilización de resinas de intercambio iónico, puesto a punto en nuestro Departamento para el análisis de sedimentos marinos.

Medida de ^{137}Cs y ^{99}Tc en agua de lluvia.

4. Hemos medido los niveles de ^{137}Cs y ^{99}Tc en un conjunto de muestras de agua de lluvia, recogidas durante el periodo 1984-1988, en Sevilla. El análisis de los datos obtenidos nos ha permitido comprobar la existencia de un ciclo estacional, fundamentalmente en el caso del ^{99}Tc , en la evolución de los niveles de ambos radionúclidos relacionado con los intercambios de aire que se producen entre las diferentes capas de la atmósfera.
5. Hemos obtenido un incremento muy acentuado de los niveles de ^{137}Cs en agua de lluvia en las muestras recogidas durante el último semestre de 1986. Esta variación, respecto a los niveles normales, se atribuye a la llegada de la nube radiactiva que tuvo su origen en el accidente de la central nuclear de Chernobyl. Un fenómeno de similares características no se ha vislumbrado en el caso del ^{99}Tc ,

el cual mantuvo sus niveles habituales en las muestras correspondientes a esas fechas. La razón se explica en el texto.

6. Hemos calculado las razones $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$ en muestras de agua de lluvia. Estas razones de actividad han resultado ser mucho mayores que la razón teórica que se esperaría encontrar suponiendo que la fisión nuclear es el único origen de tales radionúclidos. La posible activación de los núcleos de ^{98}Mo presentes en los materiales de las armas nucleares es una posible explicación de estos valores anómalos. Las razones de concentración $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$, obtenidas por nosotros en agua de lluvia, son comparables, en valor medio anual, a las obtenidas en otros trabajos, correspondientes a muestras atmosféricas tomadas en las mismas fechas, realizados en Suecia y Mónaco.
7. Hemos estudiado la evolución de la razón de actividades $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$ en muestras de agua de lluvia desde 1961 hasta nuestros días. Para ello hemos repasado los datos de medidas de ^{137}Cs , ^{90}Sr y ^{99}Tc en muestras de agua de lluvia que aparecen en la literatura. Utilizando un modelo matemático sencillo hemos estimado el tiempo de residencia del ^{99}Tc en la estratosfera, resultando ser de 1.59 años (similar al de ^{137}Cs que es 1.33 años). Hemos estimado la razón $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$ correspondiente al escape de la central nuclear de Chernobyl. El valor de dicha razón ha resultado ser, aproximadamente, 6.0×10^{-4} , lo que se acerca bastante al valor teórico que se espera encontrar teniendo en cuenta los rendimientos por fisión y los periodos de semidesintegración de ambos radionúclidos.

Medida de ^{99}Tc en Algas del Mar de Irlanda.

8. Hemos comprobado el impacto de los vertidos de la Central de Sellafield en el medio ambiente del Mar de Irlanda midiendo los niveles de ^{99}Tc en algas pardas, *Fucus vesiculosus*, recogidas en los años 1985-86. Mediante el estudio de la distribución geográfica de dichos niveles encontramos una clara dependencia con la distancia a Sellafield de los niveles de ^{99}Tc en algas. Además, hemos verificado la dependencia temporal de los niveles encontrados en algas con los vertidos efectuados desde la central, utilizando estudios realizados anteriormente.
9. Hemos comparado el comportamiento del ^{99}Tc con otros radionúclidos artificiales presentes den el Mar de Irlanda. El ^{99}Tc ha resultado ser el elemento

más conservativo en la columna de agua de todos los radionúclidos considerados. Encontramos que el ^{137}Cs tiene un comportamiento muy similar al del ^{99}Tc , aunque no tan conservativo, en el medio marino estudiado. Por contra, el comportamiento del ^{99}Tc es muy diferente al de los isótopos de plutonio. Estos últimos tienden a adherirse a la materia en suspensión y desaparecen rápidamente de la columna de agua. Por ello las razones de actividad tecnecio/plutonio tienden a aumentar conforme nos alejamos de Sellafield.

Algas Marinas de las Costas de Andalucía.

10. Hemos obtenido unos niveles de ^{137}Cs muy similares para todas las especies de algas. Dichos niveles coinciden con los encontrados en otros lugares, también en algas, y que han sido atribuidos a un efecto precipitacional. No hemos podido detectar diferencias entre unas especies y otras, ni entre unos lugares y otros de la costa en que se han recogido. Por ello hemos considerado que el ^{137}Cs atmosférico es la fuente de dicho radionúclido en el medio marino de la costa de Andalucía.
11. Hemos medido los niveles de ^{99}Tc en varias muestras de nuestro conjunto de algas. Este radionúclido es fácilmente detectable sólo en algunas especies de algas pardas, *Fucus*, mientras que en el resto el análisis de ^{99}Tc presenta muchas dificultades. Esto es debido a los menores factores de concentración que presentan las algas verdes y rojas para acumular ^{99}Tc . Los niveles que se han obtenido son claramente inferiores a las concentraciones que se han medido en el Atlántico, incluso en zonas muy alejadas de los vertidos industriales como es el caso de Galicia. Los niveles medios que se han obtenido, para *Fucus*, han sido de 0.23 ± 0.08 mBq/g (peso seco) para el área del Mediterráneo y de 0.29 ± 0.14 mBq/g (peso seco) para el Atlántico.
12. Hemos calculado la razón de actividades $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$ para estas muestras de algas. En el caso de *Fucus* la razón ha sido 0.2 ± 0.1 . Esta razón es diez veces superior a la que se ha encontrado en agua del mar Mediterráneo (0.02), lo que da cuenta de unos factores de concentración más altos para el ^{99}Tc que para el ^{137}Cs . Para el alga *Fucus* los factores de concentración (peso del alga húmeda) han sido 60 ± 20 para ^{137}Cs y 580 ± 290 para ^{99}Tc , lo cual está en buen acuerdo con los resultados aportados por la literatura.
13. Hemos medido niveles de elementos transuránicos, plutonio y americio, en las muestras de algas de Andalucía, utilizando técnicas de medida por espectrometría α . Los niveles de ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$ y ^{241}Am son similares, en casi

toda la costa, para una misma especie. Se observan niveles muy diferentes entre unas especies, como *Fucus* y, a veces, *Halopteris scoparia*, que dan niveles muy bajos (0.003 mBq/g) y otras, como *Corallina mediterranea*, *Cystoseira ericoides* y *Cimodocea modosa*, que los dan más altos (0.02 mBq/g). En el caso de la especie *Fucus*, hemos encontrado unos niveles diez veces más altos en Palomares (0.04 mBq/g) que en el resto de la costa (0.003 mBq/g). Esta variación puede ser explicada como un efecto del accidente nuclear ocurrido en dicho lugar en 1966.

14. Las razones $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ y $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$ que hemos calculado, para todas las especies y todos los lugares de la costa (incluido Palomares), han variado entre 0.02 y 0.07 en el primer caso, y entre 0.05 y 0.33 en el segundo. Todas estas razones se corresponden con las que se encuentran en los residuos producidos en los ensayos de armas nucleares. La obtención de esta misma razón en Palomares es coherente con el hecho de que el origen del plutonio presente en aquella zona proceda de las bombas termonucleares que se abrieron e incendiaron durante el accidente. Las razones $^{99}\text{Tc}/^{239+240}\text{Pu}$ y $^{137}\text{Cs}/^{239+240}\text{Pu}$ son, sin embargo, muy diferentes en Palomares que en el resto de la costa. La ausencia de fisión nuclear durante el accidente de Palomares explica la variación de esas razones de actividad.
15. De los resultados obtenidos, se concluye que las actividades de radionúclidos naturales medidas en algas presentan gran variabilidad en función de la especie, lugar o año de recogida, lo que es frecuentemente encontrado en la literatura.
16. Las concentraciones de actividad encontradas para los isótopos de U, usando técnicas de espectrometría α , son equivalentes a las que se encuentran en la literatura para otros escenarios. Las relaciones isotópicas entre ellos se corresponden con lo esperado en muestras naturales.

Capítulo 10

Referencias

A

[Aarkrog *et al.*, 1983] A. Aarkrog, H. Dahlgaard, L. Hallstadius y E. Holm. *Radio-caesium from Sellafield Effluents in Greenland Waters*. Nature 304, 49-51, Londres (1983).

[Aarkrog *et al.*, 1984] A. Aarkrog, S. Boelskifte, E. Buch, G. C. Christensen, H. Dahlgaard, L. Hallstadius, H. Hansen, E. Holm, S. Mattson y A. Meide. *Environmental Radioactivity in the North Atlantic Region. The Faroe Islands and Greenland Included. 1983*. Risø-R-510, 74-76, Risø National Laboratory, Dinamarca (1984).

[Aarkrog, 1985] A. Aarkrog (Ed.) *Bio-indicator Studies in Nordic Waters. Nordic Liaison Committee for Atomic Energy, Report NKA REK, Risø, Dinamarca (1985)*.

[Aarkrog *et al.*, 1986] A. Aarkrog, H. Dahlgaard, L. Hallstadius, E. Holm, S. Mattsson, J. Rioseco. Proc. *Technetium in the Environment*. Ed. G. Desmet y C. Myttenaere. p. 69 (1986).

[Aarkrog *et al.*, 1987] A. Aarkrog, S. Boelskifte, E. Buch, G. C. Christensen, H. Dahlgaard, L. Hallstadius, H. Hansen, E. Holm y J. Rioseco. *Environmental Radioactivity in the North Atlantic Region. The Faroe Islands and Greenland Included. 1985*. Risø-R-541, 6, 77-89, Risø National Laboratory, Dinamarca (1987).

[Ancellin *et al.*, 1979] J. Ancellin, P. Guegnemat y P. Germain. *Radioécologie Marine*. Editions Eriolles. París (1979).

[Anderson, 1987] R. Anderson. *Sample Pretreatment and Separation*. Ed. John Wiley & Sons (1987).

[Attrep *et al.*, 1971] M. Attrep, J. A. Enochs y L. D. Broz. *Atmospheric Technetium-99*. Environ. Sci. Technol. 5, 344-345 (1971).

[Abril, 1991] J. M. Abril, *Tesis Doctoral*, Universidad de Sevilla (1991).

B

[Ballestra, 1980] S. Ballestra. *Radioactivité Naturelle et Environment Marin. Etude relative aux Transuraniens ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$ et ^{241}Am en Méditerranée*. Tesis Doctoral. Universidad de Niza (1980).

[Ballestra, 1990] S. Ballestra. Comunicación privada.

[Ballestra *et al.*, 1978] S. Ballestra, E. Holm y R. Fukai. *Low-Level Determination of Transuranic Elements in Marine Environmental Samples*. Symposium on the Determination of Radionuclides in Environmental Samples and Biological Materials. Central Electricity Generating Board. Sudbury House (1978).

[Ballestra *et al.*, 1979] S. Ballestra, E. Holm y R. Fukai. *Low-Level Determination of Transuranic Elements in Marine Environmental Samples*. Radioactivity in the Sea 66. OIEA Viena (1979).

[Ballestra y Fukai, 1983] S. Ballestra y R. Fukai. *An Improved Radiochemical Procedure for Low-Level Measurements of Americium in Environmental Matrices*. Talanta, 30, 1, 45-48 (1983).

[Ballestra *et al.*, 1991] S. Ballestra, J. Gastaud y J. J. López. *Radiochemical Procedures used at IAEA-ILMR Monaco for Measuring Artificial Radionuclides Resulting from the Chernobyl Accident*. En: *Low-Level Measurements of Man-Made Radionuclides in the Environment*. Ed. M. García León y G. Madurga. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 395-415 (1991).

[Beasley y Lorz, 1986] T. M. Beasley y H. V. Lorz, *A Review of the Biological and Geochemical Behaviour of Technetium in the Marine Environment*, in "Technetium in the Environment". Ed. G. Desmet y C. Myttenaere. Elsevier Applied Science Publishers, 197-216 (1986).

[BNFL, 1983] BNFL. *Annual Report on Radioactive Discharges and Monitoring of the Environment, 1982*. British Nuclear Fuels Limited. Health and Safety Directorate, Riseley (1983).

[BNFL, 1986] BNFL (1971-1986) *Annual Reports on Radioactive Discharges and Monitoring of the Environment*, British Nuclear Fuel plc., Health and Safety Directorate, Riseley, Gran Bretaña (1986).

[Bonotto *et al.*, 1986] S. Bonotto, R. Kirchman, J. van Baelen, C. Hurtgen, M. Cogneau, D. van der Ben, C. Verthe y J. M. Bouquegneau. *Behaviour of Technetium in Marine Algae*. En: "Speciation of Fission and Activation Products in the Environment". Ed. R. A. Bulman y J. R. Cooper. Elsevier Applied Science Publishers. 382-390 (1986).

C

[Calmet *et al.*, 1987] D. Calmet, J. M. Fernández, P. Maunier, Y. Barou. *Spatial and Temporal Variations in the Levels of ^{137}Cs in the North Western Mediterranean Seawater (1985-1986)*. Comunicación Privada.

[Cambray *et al.*, 1987] R. S. Cambray, D. Playford, G. N. S. Lewis y P. S. Burton. *Radioactive Fallout in Air and Rain. Results for 1985 and 1986*. AERE-R 12872 (HMSO) (1987).

[Camplin y Aarkrog, 1989] W.C. Camplin y A. Aarkrog, *Fisheries Research Data Report Number 20*, 12-13, Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, Lowestoft (U.K.) (1989).

[Coughtrey y Thorne, 1983] P. J. Coughtrey y M. C. Thorne. *Radionuclide Distribution and Transport in Terrestrial and Aquatic Ecosystems*. A. A. Balkema. Rotterdam (1983).

D

[Dahlgaard *et al.*, 1986] H. Dahlgaard, A. Aarkrog, L. Hallstadius, E. Holm y J. Rioseco. Ra p-v. Cons. Int. Explor. Mer, 186, 70 (1986).

[Davidson *et al.*, 1987] C. I. Davidson, J. R. Harrington, M. J. Stephenson, M. C. Munaghan, Pudykiewicz y W. R. Shell. *Radioactive caesium from the Chernobyl accident in the Greenland ice sheet*. Science, 237, 633-3 (1987).

[Desmet y Myttenaere, 1988] G. Desmet y C. Myttenaere. *Considerations on the Role of Natural Ecosystems in the Eventual Contamination of Man and his Environment*. J. Environ. Radioactivity 6 197-202 (1988).

E

[Ehrhardt y Attrep, 1978] K. C. Ehrhardt y M. Attrep. *Technetium-99 in the atmosphere*. Environ. Sci. Technol. 12, 55-57 (1978).

F

[Ferrero *et al.*, 1987] J. L. Ferrero, M. L. Jordá, J. Milió, L. Monforte, A. Moreno, E. Navarro, F. Senent, A. Soriano, A. Baeza, M. del Río y C. Miró. *Atmospheric radioactivity in Valencia, Spain, due to Chernobyl reactor accident*. Health Phys. 53, 519-524. (1987).

[Freke, 1967] A. Freke. *A model for the approximate calculation of a safe rate of discharge wastes into marine environments*. Health Phys., 13, 743-758 (1967).

G

[García León, 1983] M. García León, *Tesis Doctoral*, Universidad de Sevilla (1983).

[García León, 1990] M. García León. *Determination and Levels of ^{99}Tc in Environmental and Biological Samples*. Proc. of the Second International Conference on Low-Level Measurements of Actinides and Long-Lived Radionuclides in Biological and Environmental Samples. J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles, 138, 1, 171-179 (1990).

[García León *et al.*, 1984a] M. García León, E. García Montaña y G. Madurga. *Characterization of ^{99}Tc by the Shape of its Plateau with a Gas-Flow Proportional Counter*. Int. J. Appl. Radiat. Isot. 35, 3, 195-200 (1984).

[García León *et al.*, 1984b] M. García León, C. Piazza y G. Madurga. *On the Determination of ^{99}Tc in Environmental Waters*. Int. J. Appl. Radiat. Isot. 35, 10, 957-960 (1984).

[García León *et al.*, 1984c] M. García León, C. Piazza y G. Madurga. *^{99}Tc in Surface Air Samples During the Years 1965-67*. Int. J. Appl. Radiat. Isot. 35, 10, 961-963 (1984).

[García León *et al.*, 1988] M. García León, C. I. Sánchez Angulo y G. Manjón. *^{99}Tc Measurements in Environmental Samples from the South of Spain*. Actas de la Conferencia Internacional sobre Radiactividad Ambiental en el Area del Mediterráneo. Sociedad Nuclear Española-ESN. Barcelona, 61-70 (1988).

[García León *et al.*, 1990] M. García León, G. Manjón, A. Martínez Aguirre y J. M. Abril. *Natural and Artificial Radioactivity Levels in the South Spanish Environment*. 14th Europhysics Conference on Nuclear Physics. Bratislava (Checoslovaquia) (1990). Aparecerá en J. of Physics G.

[García León *et al.*, 1991] M. García León, G. Manjón y C. I. Sánchez Angulo. $^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$ Activity Ratios in Rainwater Samples Collected at the South of Spain. Enviado para su publicación a J. of Environmental Radioactivity.

[García León y García Montaña, 1982] M. García León y E. García Montaña. En *Proc. 3rd. Int. Symp. the Society for Radiological Protection: Advances in Theory and Practice*, 6-11 June 1982, Inverness, Scotland. 2, 637.

[García León y Sánchez Angulo, 1987] M. García León y C. I. Sánchez Angulo. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 115, 337 (1987).

[García Montaña, 1981] E. García Montaña, *Tesis de Licenciatura*, Universidad de Sevilla (1981).

[García Montaña, 1987] E. García Montaña, *Tesis Doctoral*, Universidad de Sevilla (1987).

[García-Tenorio *et al.*, 1986] R. García-Tenorio, M. García-León, G. Madurga y C. Piazza. *An. Fís.*, B82, 238 (1986).

[Gavini *et al.*, 1974] M. B. Gavini, J. N. Beck y P. K. Kuroda. *Mean Residence Times of Long-Lived Radon Daughters in the Atmosphere*. *J. Geophys. Res.* 79, 44-47 (1974).

[Guegueniat, 1977] P. Guegueniat. *Investigation of the transfer of radionuclides in water and marine sediments*. *Bull. Inf. Sci. Tech.*, 222, 17-23 (1977)

H

[Hallstadius *et al.*, 1986] L. Hallstadius, A. Aarkrog, H. Dahlgaard, E. Holm, S. Boelskifte, S. Duniec y B. Persson, *Plutonium and Americium in Arctic Waters, the North Sea and Scottish and Irish Coastal Zones*, *J. of Environ. Radioac.* 4, 11-30 (1986).

[Hetheringterand y Harvey, 1978] J. A. Hetheringterand y B. R. Harvey. *Uptake of radioactivity by marine sediments and implications for monitoring metal pollutants*. *Mar. Bull.*, 9, 102-106 (1978).

[Holm, 1988] E. Holm, en *Low-Level Measuerements and their Applications to Environmental Radioactivity* Ed. M. García León y G. Madurga, World Scientific Publishing Company, Singapore (1988) p.443.

[Holm, 1991] E. Holm. *Anthropogenic Radionuclides in Marine Polar Regions*, en *Low-level Measurements of Man-Made Radionuclides in the Environment*. Ed. M. García León y G. Madurga. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. (1991).

[Holm *et al.*, 1971] E. Holm, S. Ballestra y R. Fukai. *A Method for Ion-Exchange Separation of Low-Levels of Americium in Environmental Materials*. *Talanta*, 26, 791-794 (1979).

[Holm *et al.*, 1980] E. Holm, S. Ballestra, R. Fukai y T. M. Beasley. *Particulate Plutonium and Americium in Mediterranean Surface Waters*. *Oceanologica Acta* (1980) 3, 2, 157-160 (1980).

[Holm *et al.*, 1984] E. Holm, J. Rioseco y M. García León. *Nucl. Instrum. Methods* 223, 204 (1984).

[Holm *et al.*, 1986] E. Holm, A. Aarkrog, S. Ballestra y H. Daahlgard. *Origin and isotopic ratios of plutonium in the Barents and Greenland Seas*. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 79, 27-32 (1986).

[Holm *et al.*, 1988] E. Holm, S. Ballestra y N. E. Whitehead. *Radionuclides in Macroalgae at Monaco following the Chernobyl Accident* en las actas de la Conferencia Internacional sobre Radiactividad Ambiental en el Area del Mediterráneo. Sociedad Nuclear Española. Barcelona (1988). 439-452.

[Holm *et al.*, 1988b] E. Holm, J. Rioseco, S. Ballestra y A. Walton. *Radiochemical Measurements of ⁹⁹Tc: Sources and Environmental Level*. *J. of Radioanalytical and Nucl. Chem., Articles*, 123, 1, 167-179 (1988).

[Holm y Persson, 1980] E. Holm y B. Persson. *Behaviour of natural (U, Th) and artificial (Pu, Am) actinides in coastal waters*. Third NEA Seminar on Marine Radioecology. Tokio (1980).

[Holm y Rioseco, 1983] E. Holm y J. Rioseco, *⁹⁹Tc in carpets of lichen and soil*. En: Seminar on the Transfer of Radioactive Materials in the Terrestrial Environment Subsequent to an Accidental Release to the Atmosphere. Dublin (1983).

[Hooton y Parsons, 1973] K. A. H. Hooton y M. L. Parsons, *Equipment in X-Ray Fluorescence Spectrometry and Radioactive Counting - A Statistical Approach*. *An. Chem.*, 45, 13 (1973).

[Hunt, 1988] G. J. Hunt, *Radioactivity in Surface and Coastal Waters of the British Isles*, MAFF Aquatic Environment Monitoring Report(s), Lowestoft (U.K.) (1988).

I

[IAEA, 1985] Sediment k_{ds} and Concentration Factors for Radionuclides in the Environment. Technical Report Series 247. IAEA (1985).

[Ilus *et al.*, 1988] E. Ilus, S. Klemola, K.-L. Sjöblom y T. K. Ikäheimonen. *Radioactivity of Fucus Vesiculosus along the Finish Coast in 1987*. Supplement 9 to Annual Report 1987 STUK-A83, mayo 1988.

K

[Karol, 1970] J. L. Karol, *Numerical Model of the Global Fallout of Radioactive Tracers for the Mediterranean Sources in the Lower Atmosphere*. J. Geophys. Res. 73, 35-89.

[Katthren, 1984] R. L. Kathren. *Radioactivity in the Environment - Sources, Distribution and Surveillance*. Harwood Academic Publishers (1984).

[Knoll, 1979] G. K. Knoll. *Radiation Detection and Measurement*. Ed. John Wiley & Sons (1979).

L

[Larsen *et al.*, 1989] R. J. Larsen, P. L. Haagenson y N. M. Reiss. *Transport Process Associated with the initial Elevated Concentrations of Chernobyl Radioactivity in Surface Air in the United States*. J. Environ. Radioactivity 10, 1-18 (1989).

[Lerman y Taniguchi, 1971] A. Lerman y H. Taniguchi. *Strontium-90 and caesium-137 in water and sediments of the Great Lakes*. En: D. J. (Editor) *Radionuclides in Ecosystems*, 460-464. CONF-710501-1 (1971).

[Luykx, 1986] F. Luykx, en *Technetium in the Environment*, 21-27, Ed. G. Desmet y C. Myttenaere, Cadarache. Elsevier, Inglaterra (1986).

M

[Manjón, 1990] G. Manjón. *Medida de ^{99}Tc en Algas Marinas con un Detector Geiger-Mueller*. Programa de Tercer Ciclo de Física Atómica, Molecular y Nuclear 1987/89. Universidad de Sevilla (1990).

[Manjón *et al.*, 1991a] G. Manjón, A. Martínez Aguirre y M. García León. *Low-Level Radioactivity Studies in the Marine Environment of the South of Spain*.

ICRM'91 Meetings and International Symposium on Radionuclide Metrology. Madrid (1991). Aparecerá en Nucl. Instr. and Methods.

[Manjón *et al.*, 1991b] G. Manjón, S. Ballestra, J. Lopez *et al.* *Elementos transuránicos en algas del sur de España*. En preparación.

[Manjón *et al.*, 1991c] G. Manjón, A. Martínez Aguirre y R. García-Tenorio. *Medida de isótopos de uranio en muestras de algas marinas procedentes de las costas de Andalucía*. En preparación.

[Manjón y García León, 1990] G. Manjón y M. García León. *Un Método para la Medida de ^{99}Tc en Algas Marinas*. Ana. Fís. B, 86, 63-69 (1990).

[Manjón y García León, 1991] G. Manjón y M. García León. *First Results on the Concentration of ^{137}Cs in Seaweed at the South of Spain*. En: *Low-Level Measurements of Man-Made Radionuclides*. Ed. M. García León y G. Madurga. 453 (1991).

[Martínez Aguirre, 1990] A. Martínez Aguirre. *Medida de Isótopos de U, Ra y ^{210}Po en Muestras Naturales*. Programa de Tercer Ciclo de Física Atómica, Molecular y Nuclear 1987/89. Universidad de Sevilla (1990).

[Martínez Lobo, 1985] A. Martínez Lobo. *Medida de ^{99}Tc en Vegetales y Muestras Terrestres*. Tesis de Licenciatura. Universidad de Sevilla (1985).

[Martínez Lobo *et al.*, 1986] A. Martínez Lobo, M. García León y G. Madurga. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, 37, 938 (1986).

[Masson *et al.*, 1980] M. Masson *et al.* *Colloque International sur L'impact des Radionucléides Rejetés dans le Milieu Marin*. IAEA-SM-248/124 (1980).

[Masson *et al.*, 1981] M. Masson, G. Aprosi, A. Lamece, P. Guegueniat, Y. Belot. *Approches expérimentales de l'étude des transferts du technétium à des sédiments et des espèces marines benthiques*. Impacts of Radionuclide Releases into the Marine Environment (Proc. Symp. Vienna 1980) 341, IAEA, Viena (1981).

[Mc Donald *et al.*, 1971] McDonald, E. Wrenn, J. W. Lentsch, M. Eisenbud, G. L. Lauer y G. P. Howells. *Radiocaesium distribution in water, sediment and biota in the Hudson River Estuary from 1964 through 1970*. En: D. J. Nelson (Editor). *Proceedings of the Third National Symposium on Radioecology*. USAEC, Report, CONF-710501, 334-343 (1971)

[Mishra, 1990] U. C. Mishra. *Comparison of Radionuclide Levels from Chernobyl Reactor Accident and from Global Fallout*. J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, 138, 1, 119-125 (1990).

[Mitchell *et al.*, 1984] P. I. Mitchell, M. Gonzalo y A. Vidal-Quadras. *Levels of Radioactive Caesium and Potassium in the Marine Environment of Ireland*. En Actas de la IX Reunión Anual de la Sociedad Nuclear Española, Sevilla, 5-7 Diciembre 1983. Vol III, Sec. 3.8, 1-20 (1984).

[Mitchell *et al.*, 1987] P. I. Mitchell, J. A. Sánchez Cabezas, A. Vidal-Quadras y J. L. Font. *Distribution of Plutonium in Inshore Waters around Ireland using Fucus vesiculosus as Bio-indicator*. En: Proc. CEC-CIEMAT Seminar on the Cycling of Long-Lived Radionuclides in the Biosphere: Observations and Models, II, Madrid 15-19 Sept. 1986, Secc. 4, 1-13 (1987).

[Mitchell *et al.*, 1988a] P.I. Mitchell, A. Vidal-Quadras, J. A. Sánchez Cabezas, M. García León y G. Manjón, *The Impact on Irish Coastal Waters of Long-lived Radioactive Waste Discharges to the Irish Sea*, Geographical Society of Ireland, Special Publication Nº 3, Dublín, 122-146 (1988).

[Mitchell *et al.*, 1988b] P. I. Mitchell, A. Vidal-Quadras, J. L. Font y M. Oliva. *Gamma Radioactivity in the Iberian Marine Environment Closest to the NEA Dumping Site*. J. Environ. Radioactivity 6, 77-89 (1988).

N

[Nakamura y Nakahara, 1979] R. Nakamura y M. Nakahara. *Combining of radionuclides with constituent materials of marine algae*. Nippon Suisan Gakkaishi 45, 757-762 (1979).

[Nakamura *et al.*, 1976] R. Nakamura, Y. Suzuki y T. Ueda. *Distribution of radionuclides among green alga (*Ulva pertusa*) sea water and marine sediment*. NIRS-R-5, 20-23 (1976).

[Nelson y Lovett, 1978] D. M. Nelson y M. B. Lovett. *Oxidation State of Plutonium in the Irish Sea*, Nature 276, 599-601 (1978).

O

[Oeschger *et al.*, 1981] H. Oeschger, J. Beer, H. Loosli y U. Schrotter, *Low-Level Counting Systems in Deep Underground Laboratories*, en el libro *Methods of Low-Level Counting and Spectrometry*, OIEA, Viena, 459-474 (1981).

P

[Patti *et al.*, 1981] F. Patti, L. Cappellini, L. Jeanmaire. Proc. Methods of Low-Level Counting and Spectrometry, IAEA. Viena, 283 (1981).

[Pentreath, 1976] R. J. Pentreath. *Monitoring of Radionuclides*. FAO (Food Agri. Organ. UN) Fish. Tech. Rap. 150, 8 (1976).

[Pentreath *et al.*, 1986] R. J. Pentreath, D. S. Woodhead, P. J. Kershaw, D. F. Jefferies y M. B. Lovett. *The Behaviour of Plutonium and Americium in the Irish Sea*, Rap. P.v. Reun. Cons. Int. Explor. Mer. 186, 60-69 (1986).

[Persson *et al.*, 1987] C. Persson, H. Rodhey y L. De Geer. *The Chernobyl Accident. A Meteorological Analysis of how Radionuclides Reached and were deposited in Sweden*. AMBIO, 16, 20-31 (1987).

[Pourchet y Pinglot, 1979] M. Pourchet y F. Pinglot. *Determination of the stratospheric residence time from the total β activity of Antarctic and Greenland snows*. Geophys. 6, 365-367 (1979).

R

[Radenac, 1983] H. Radenac. *Mise en exploitation d'une chaîne de spectrométrie α* . Rapport de stage. Laboratories SPR (1983).

[Reiter, 1974] E. R. Reiter. *Dispersion of radioactive material on small, meso- and global scales*. IAEA Proceeding Series, Vienna, 35-64. (1974).

[Roca *et al.*, 1989] V. Roca, M. Napolitano, P.R. Speranza y G. Gialanella. *Analysis of Radioactivity Levels in Soils and Crops from the Campania Region (South Italy) after the Chernobyl Accident*. J. Environ. Radioactivity 9, 117-129 (1989).

S

[Sánchez Angulo, 1986] C. I. Sánchez Angulo. *Medida de ^{137}Cs y ^{99}Tc de Origen Atmosférico en Muestras Naturales*. Tesis de Licenciatura. Universidad de Sevilla (1986).

[Sánchez Angulo, 1990] C. I. Sánchez Angulo, *Tesis Doctoral*, Universidad de Sevilla (1990).

[Sánchez Angulo y García León, 1988] C. I. Sánchez Angulo y M. García León. *A Method for the Measurement of ^{137}Cs and ^{99}Tc from the Same Rainwater Sample*. Nucl. Geophys. 2, 1, 69-73 (1988).

[Sánchez Cabeza, 1989] J. A. Sánchez Cabeza, *Plutonium in the Irish Environment*, Tesis Doctoral, University College of Dublin (1989).

[Sánchez Reyes *et al.*, 1987] A. E. Sánchez Reyes, M. I. Febrián, J. Baró y J. Tejada. *Absolute Efficiency Calibration for the Energy Range 63-3054 keV for Coaxial Ge(Li) Detector*. Nucl. Instr. Meth. B 28, 123-127 (1987).

[Smedile y Queirazza, 1975] E. Smedile y G. Queirazza. *Uptake of cobalt-60 and caesium-137 in different components of a river ecosystem connected with discharges of a nuclear power station*. En: C. E. Cushing (Editor). *Radioecology and Energy Sources*, 314-320. Ecol. Soc. Am. Sp. Publ. 1. Dowden, Hutchinson and Ross Inc., Pensilvania (1975).

[Spies, 1975] R. B. Spies. *Uptake of technetium from seawater by red abalone (*Haliotis rufescens*)*. Health Physics, 29, 695-699 (1975).

[Steward *et al.*, 1960] N. G. Steward, R. G. D. Osmond, R. N. Crooks, E. M. R. Fisher y M. J. Owers. *The Deposition of Long-Lived Fission Products from Nuclear Test Explosions. Results up to the middle of 1958*. AERE-HP/R 2790 (HMSO) (1960).

T

[Talvitie, 1971] N. A. Talvitie. Anal. Chem., 43, 1827-1839 (1971).

[Talvitie, 1972] N. A. Talvitie. Anal. Chem., 44, 280-283 (1972).

[Thompson *et al.*, 1972] S. Thompson, A. Burton, D. Quinn y Y. Ny. *Concentration factors of chemical elements in edible aquatic organisms*. UCRL-50564 Rev.1 TID-4500 (1972).

[Till y Dunning, 1979] J. R. Till y D. E. Dunning, *A New Look at ^{99}Tc Releases to the Atmosphere*, Health Physics 36, 21-30 (1979).

[Tine *et al.*, 1982] J. Tine, J. M. Bernon, B. Saulnier, C. Badie, J. Sarrat, P. Thomas. *Point Zero Radiologique du Site de Toulon (Ecosystème Marin)* Ministère de la Défense. Marine Nationale. Section de Surveillance du Site (1982).

U

[UNSCEAR, 1982] UNSCEAR, *Ionizing Radiation: Sources and Biological Effects*, United Nations, New York, 773 (1982).

[USSRCUAE, 1986] USSR Committee on the Utilization of Atomic Energy. *The Accident at the Chernobyl Nuclear Power Plant and its Consequences*. Anexes 4 and 5 (1986).

V

[Vidal-Quadras *et al.*, 1988] A. Vidal-Quadras, J. Vives, J. Molero, M. Blanco, J. A. Sánchez, P. I. Mitchell y M. Oliva. *A study of plutonium and artificial gamma-emitters distribution along the Catalan coast using Posidonia oceanica as a bioindicator*. International Conference on Environmental Radioactivity in the Mediterranean Area. Ed. ENS-SNE. Barcelona, 81-92 (1988).

W

[Whicker y Schultz, 1982] Ward F. Whicker y Vincent Schultz, *Radioecology: Nuclear Energy and the Environment*. I. Ed. CRC Press, Inc. Boca Raton. Florida (1982).

[Whitehead *et al.*, 1988] N. E. Whitehead, S. Ballestra, E. Holm y A. Walton. *Air Radionuclide Patterns Observed at Monaco from the Chernobyl Accident*. *J. Environ. Radioactivity* 7 (1988) 249-264.

[Wong *et al.*, 1972] K. M. Wong, V. F. Hodge y T. R. Folsom, *Plutonium and Polonium Inside Giant Brown Algae*, *Nature* 237, 460-462 (1972).

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Guillermo Manjón Collado
Radiactividad artificial en varios comparti-
mentos naturales de Andalucía

APTO CUM LAUDE
10 ENERO

92

A. Graces

Elisa Navarro

[Signature]

P. Madroñero

Guillermo Manjón Collado

[Signature]