

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA



* 5 3 0 9 8 4 8 6 1 6 *
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

X-53-322795-1

**DINÁMICA SEDIMENTARIA DE RADIONUCLEIDOS DE
VIDA LARGA EN EL LITORAL MEDITERRÁNEO
OCCIDENTAL**

Memoria que para optar al grado de Doctora presenta:

M^{ra} Paz Antón Mateos

Directora: Dra. Catalina Gascó Leonarte



BIBLIOTECA

A mi familia, que nunca dejó de insistir.

To Paul, he knows why.

AGRADECIMIENTOS

Al terminar de redactar esta memoria no quisiera olvidar a todas aquellas personas que de forma directa o indirectamente han hecho posible su realización:

·A la Dra. Carmen Cámara, catedrática del Dpto. de Química Analítica que aceptó la Tutoría de esta tesis, por su apoyo y acertadas sugerencias.

·A la Dra. Catalina Gascó, directora de esta tesis, por el afán dedicado a su revisión y corrección y por las interesantes discusiones que hemos mantenido juntas. Quiero agradecerle expresamente su estímulo para que comenzase este proyecto y su apoyo sincero durante el tiempo de realización del mismo.

·Al Subdirector General del DIAE, José Gutiérrez López, por las facilidades concedidas para su realización.

·A las personas que han participado en la revisión final de la memoria con acertados consejos y sugerencias: el Dr. Merino, el Dr. Sánchez-Cabeza, y la Dra. Rocío Millán, que me ha transmitido su apoyo y entusiasmo en todo momento.

·A los colegas italianos, siempre dispuestos a poner “al mal tiempo buena cara” durante las campañas oceanográficas. A Carlo Papucci y Roberta Delfanti, con una amplia experiencia en muestreos marinos, por la estupenda organización de los mismos; a las tripulaciones de los B/O Bannock y Urania por su disposición y profesionalidad, y por haber preparado unos platos de pasta exquisitos. A los científicos y técnicos de ENEL, CISE y ENEA por su inestimable ayuda y excelente humor.

·Al Dr. José Ramón de Andrés, actualmente en el ITGE, por la labor desarrollada en la obtención de los perfiles batimétricos del cañón de Palomares y por su respeto con los “palangres” de la zona de Garrucha.

·A mis compañeros del laboratorio de Radiactividad Acuática, por su magnífica tarea en la realización de los análisis radioquímicos. A José Meral, por su experiencia y meticulosidad. A Alberto González, especialmente paciente durante los ensayos de lixiviación secuencial, por su minuciosa revisión del capítulo de técnicas de análisis. Quiero también agradecerles su compañerismo y su interés por el desarrollo de esta tesis.

·Al grupo de Radiactividad Ambiental del DIAE encargado de las medidas por espectrometría gamma. A Maruja; a Francisco Santos, ya jubilado, por su excelente trabajo; a Juan Palomares, que revisó los espectros finales, por sus acertadas observaciones. Quiero destacar la ayuda de Milagros Pozuelo, por su dedicación, y por su asesoramiento respecto a las técnicas de medida empleadas en este trabajo.

·A Carlos Giménez, por su valiosa ayuda en la elaboración de las gráficas que aparecen en la memoria y su asesoramiento informático. También por su estímulo constante, y en particular por su inestimable apoyo durante los momentos de “crisis”.

·A mis compañeros del Ciemat: al Dr. Eduardo García Toraño, por su dominio de la técnica de deconvolución espectral; a Nuria Navarro y la Dra. Alicia Álvarez, por las determinaciones de ^{241}Pu mediante centelleo líquido; a Asunción Espinosa y Antonio Aragón por compartir sus amplios conocimientos sobre el alcance del accidente de Palomares; a Angel Bayón y la Dra. Rucandio por hacerse cargo del difractómetro de rayos-X; a Angel González de la Huebra y Begoña Fabrellas, que determinaron el contenido de carbono; a los hermanos Ballesteros, por el empleo del liofilizador y a Elia, por su ayuda en reprografía.

·A los socios europeos del proyecto “Mechanisms...”, que aportaron sus extensos conocimientos sobre radiceología marina: Dr. Mitchell, Dr. Dahlgaard, Dr. Holm, Dr. Vives i Battle, Dr. Sánchez-Cabeza y en concreto la Dra. Salbu y su grupo de investigación, por su constancia y empeño durante la fase de exposición alfa de los sedimentos de Palomares.

·A los chicos del Departament de Física de les Radiacions de la UAB. El Dr. Joan Merino por su apoyo y complicidad, y Pere Masqué, por sus útiles consejos en el cálculo de las tasas de sedimentación.

·A los Drs. Schell y Appleby, que mostraron una gran sinceridad al abordar un tema tan complejo como la datación, por sus oportunas sugerencias.

·A la Dra. Lourdes Romero, por sus valiosas enseñanzas en mis comienzos en el Ciemat, y por haberme brindado la oportunidad de participar en el Marina-Med y conocer a prestigiosos científicos en el campo de la radiceología.

·A los colegas que han revisado algunas de las publicaciones a las que ha dado lugar este trabajo, por sus acertadas correcciones y sugerencias: David Cancio, Dr. Sánchez-Cabeza, Dr. Colgan, y Dr. Hursthouse.

Deseo mostrar mi agradecimiento a las personas de mi entorno más próximo, que aun siendo ajenas al tema desarrollado en esta tesis, han mostrado un interés sincero por su evolución. Ellas/os han sido espectadores de las etapas de ánimo y desánimo, y siempre han tenido palabras de aliento: Ana, Angela, Sonia, Pepe, Carlos, Enrique, Javier, José, Bea y Raquel.

Para finalizar, no quiero olvidar a mi familia directa: Abdón, Elvira, Marlene, Raúl, César, que han mostrado una gran ilusión por este proyecto, apoyándome en todo momento; a mis “in-laws”, estimulándome desde el otro lado del Atlántico, y por supuesto, a Paul, mi compañero de viaje, por su constante apoyo moral y por estar siempre a mi lado.

PRESENTACIÓN

El trabajo de investigación reflejado en esta tesis se ha llevado a cabo en el Departamento de Impacto Ambiental de la Energía del CIEMAT, dentro del Proyecto de I+D “*Mechanisms governing the behaviour and transport of transuranics (analogues) and other radionuclides in marine ecosystems*”, financiado por el CIEMAT, la Unión Europea (UE), la Empresa Nacional de Residuos Radiactivos S.A. (ENRESA) y la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CYCIT).

La memoria presenta el estudio de la dinámica sedimentaria de algunos radionucleidos de vida larga (plutonio, americio y cesio) en el litoral mediterráneo español peninsular y balear. Su contenido se ha ordenado como se indica a continuación:

- Introducción general al tema de estudio.
- Presentación de los objetivos de la investigación.
- El capítulo 1 describe la oceanografía física del medio marino mediterráneo, así como sus características hidrológicas y sedimentológicas.
- En el capítulo 2 se resumen las principales fuentes de radiactividad natural y artificial del Mediterráneo, prestando especial interés a los transuránicos y al cesio.
- El capítulo 3 se centra en el comportamiento del plutonio, americio y cesio: sus propiedades físico-químicas en disolución, su interacción con las partículas en suspensión en la columna de agua y su depósito en los sedimentos. También se apuntan los mecanismos de su potencial reincorporación al agua sobrenadante.
- En el capítulo 4 se exponen las técnicas de muestreo empleadas para recoger testigos de sedimento marino, incluyendo información fotográfica sobre la participación en las campañas de toma de muestras.
- En el capítulo 5 se detallan los procedimientos analíticos utilizados para determinar transuránicos en sedimentos marinos. También se presenta el método de lixiviación secuencial empleado para evaluar la asociación preferente de plutonio, americio y cesio a los distintos componentes geoquímicos constitutivos de los sedimentos.

- ↻ En el capítulo 6 se describen las técnicas de espectrometría alfa y gamma de alta resolución para medir radionucleidos a nivel ultratrazas en muestras ambientales.
- ↻ El capítulo 7 está dedicado al control de calidad analítica y de medida, así como a la validación de los métodos utilizados mediante participación en ejercicios de intercomparación internacionales.
- ↻ En el capítulo 8 se presentan y discuten los resultados obtenidos en esta investigación. Consta de dos partes: el ecosistema marino de Palomares y el resto del litoral mediterráneo español.
- ↻ A continuación se exponen las conclusiones más relevantes.
- ↻ En la bibliografía se incluyen las referencias citadas.
- ↻ Para finalizar, en el apéndice se presentan las publicaciones a las que ha dado lugar el trabajo de investigación de esta tesis.

INTRODUCCIÓN.....	1
OBJETIVOS.....	5
CAPÍTULO 1. CARACTERÍSTICAS OCEANOGRÁFICAS DEL MAR MEDITERRÁNEO.....	7
1.1 GEOGRAFÍA, GEOLOGÍA Y CLIMATOLOGÍA.....	10
1.2 HIDROLOGÍA.....	14
1.2.1 Origen de las masas de agua.....	14
1.2.2 Circulación de las masas de agua.....	16
1.3 SEDIMENTOLOGÍA.....	18
CAPÍTULO 2. FUENTES DE RADIONUCLEIDOS DE VIDA LARGA EN EL MAR MEDITERRÁNEO.....	23
2.1 RADIONUCLEIDOS NATURALES.....	26
2.2 RADIONUCLEIDOS ARTIFICIALES.....	29
2.2.1 Explosiones nucleares en la atmósfera: posesión radiactiva global.....	29
2.2.2 Vertidos radiactivos.....	32
2.2.2.1 Plantas de reprocesado de combustible nuclear.....	33
2.2.2.2 Centrales nucleares.....	34
2.2.3 Episodios accidentales.....	36
2.2.3.1 Explosión del SNAP-9A.....	36
2.2.3.2 Accidente de Palomares.....	37
2.2.3.3 Accidente de Chernóbil.....	40
CAPÍTULO 3. COMPORTAMIENTO DE RADIONUCLEIDOS DE VIDA LARGA EN EL MAR MEDITERRÁNEO.....	45
3.1 COMPORTAMIENTO FÍSICO-QUÍMICO EN DISOLUCIÓN.....	48
3.1.1 Transuránicos: plutonio y americio.....	48
3.1.2 Cesio.....	52
3.2 INTERACCIÓN CON LAS PARTÍCULAS EN SUSPENSIÓN.....	53
3.2.1 Transuránicos: plutonio y americio.....	54
3.2.2 Cesio.....	56
3.3 PROCESOS DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN EN EL SEDIMENTO.....	58
3.3.1 Transuránicos: plutonio y americio.....	59
3.3.2 Cesio.....	63
CAPÍTULO 4. TÉCNICAS DE MUESTREO DE SEDIMENTOS MARINOS.....	65
4.1 CAMPAÑA OCEANOGRÁFICA MED'91.....	68
4.1.1 Red de muestreo: cañón submarino de Palomares.....	69
4.2 CAMPAÑA OCEANOGRÁFICA MED'92.....	71
4.2.1 Red de muestreo: litoral mediterráneo español.....	72
4.3 TÉCNICAS DE MUESTREO DE SEDIMENTOS.....	74
4.3.1 Draga "box-corer".....	74
4.3.2 Draga "gravity-corer".....	77

CAPÍTULO 5. TÉCNICAS DE ANÁLISIS DE RADIONUCLEIDOS	81
5.1 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA	85
5.2 DETERMINACIÓN ANALÍTICA DE PLUTONIO Y AMERICIO.....	86
5.2.1 Extracción, adición de trazadores y concentración.....	87
5.2.2 Separación radioquímica.....	92
5.2.2.1 Extracción líquido-líquido.....	93
5.2.2.2 Resinas de intercambio iónico.....	94
5.2.2.3 Resinas de extracción cromatográfica.....	99
5.2.3 Determinación de ²⁴¹ Pu.....	102
5.3 EXTRACCIÓN SECUENCIAL DE PLUTONIO, AMERICIO Y CESIO.....	105
5.3.1 Capacidad global de extracción.....	108
5.3.2 Reactivos extractantes: especificidad.....	109
5.3.3 Extracción de la materia orgánica.....	112
5.4 PREPARACIÓN DE FUENTES ALFA	113
CAPÍTULO 6. TÉCNICAS DE MEDIDA DE RADIONUCLEIDOS	117
6.1 ESPECTROMETRÍA ALFA DE ALTA RESOLUCIÓN.....	121
6.1.1 Descripción del equipo de medida.....	122
6.1.2 Calibración del equipo de medida.....	127
6.1.3 Cálculos asociados a la medida.....	130
6.2 ESPECTROMETRÍA GAMMA DE ALTA RESOLUCIÓN.....	137
6.2.1 Descripción del equipo de medida.....	138
6.2.2 Calibración del equipo de medida.....	141
6.2.3 Cálculos asociados a la medida.....	143
CAPÍTULO 7. CONTROL DE CALIDAD DE ANÁLISIS Y MEDIDA	147
7.1 CONTROL INTERNO	150
7.1.1 Análisis de blancos.....	150
7.1.2 Análisis de muestras de referencia certificadas.....	151
7.1.3 Control de trazadores.....	152
7.1.4 Control de la instrumentación de medida.....	153
7.2 CONTROL EXTERNO.....	154
7.2.1 Participación en ejercicios de intercomparación.....	154
CAPÍTULO 8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	157
8.1 SEDIMENTOS DEL ECOSISTEMA MARINO DE PALOMARES.....	161
8.1.1 Perfiles batimétricos del cañón de Palomares.....	161
8.1.2 Características físico-químicas de los sedimentos.....	165
8.1.3 Perfiles de distribución de radionucleidos.....	173
8.1.4 Relaciones isotópicas características.....	190
8.1.5 Heterogeneidades de plutonio y americio.....	195
8.1.5.1 Relaciones isotópicas características.....	196
8.1.5.2 Caracterización físico-química.....	198
8.1.6 Inventario de radionucleidos.....	202
8.1.7 Asociación geoquímica de radionucleidos.....	208
8.1.8 Penetración de radionucleidos en el sedimento.....	215

8.2 SEDIMENTOS DEL LITORAL MEDITERRÁNEO ESPAÑOL	218
8.2.1 Características físico-químicas de los sedimentos.....	219
8.2.2 Perfiles de distribución de radionucleidos	226
8.2.3 Relaciones isotópicas características.....	237
8.2.4 Inventario de radionucleidos	240
8.2.5 Asociación geoquímica de radionucleidos.....	244
8.2.6 Tasas medias de sedimentación	249
CONCLUSIONES	253
BIBLIOGRAFÍA	259
APÉNDICE.....	273
Publicaciones relativas a esta memoria	275

INTRODUCCIÓN

Desde su aparición en la Tierra los seres vivos han estado expuestos a la radiactividad natural presente en el medio: rayos cósmicos procedentes del espacio exterior, sustancias radiactivas distribuidas por la geosfera e hidrosfera de forma no uniforme y elementos radiactivos constituyentes de los organismos vivos (potasio, carbono, etc.). Posteriormente, el descubrimiento y utilización de la radiactividad artificial (producción de energía eléctrica, medicina, industria civil y militar, investigación, etc.) provocaron la distribución generalizada de radionucleidos en el planeta, aumentando directa o indirectamente, y en pequeña proporción, la radiación natural de fondo.

Paralelamente al desarrollo de la tecnología nuclear se fueron conociendo los efectos nocivos que ciertas dosis de radiación podían producir en el ser humano y su entorno, haciéndose necesaria la existencia de normas y medidas de protección frente a las mismas. En 1928 se creó la ICRP (*International Commission on Radiation Protection*), que regula los principios, criterios y metodologías de la Protección Radiológica, cuyo fin último es proteger a los individuos, a sus descendientes y al ecosistema en que se desarrollan de los riesgos derivados del uso de las radiaciones ionizantes. Se crearon también nuevas disciplinas de estudio como la radiceología, con el objetivo de conocer la distribución, comportamiento y destino final de los radionucleidos en el medio ambiente.

La incorporación masiva de radionucleidos artificiales (transuránicos y productos de fisión) al medio ambiente se debe a los numerosos ensayos de armamento nuclear que se llevaron a cabo en la atmósfera durante los años cincuenta y sesenta. Estas explosiones han dado origen a una distribución estratosférica de radionucleidos que se van depositando lentamente en la superficie del planeta. La firma del Tratado de No Proliferación Nuclear (TNP) en 1963 redujo notablemente sus niveles de concentración en la atmósfera, aunque no fue hasta 1980 cuando se suspendieron definitivamente este tipo de detonaciones. Sin embargo, desde esa fecha hasta la actualidad, algunos países no firmantes del Tratado (Francia, China, India, Paquistán, etc.) han realizado explosiones nucleares subterráneas en ecosistemas tan diversos como los atolones de Mururoa y Fangataufa, el desierto del Rajastán, etc.

Los océanos, que cubren el 71% de la superficie del planeta, fueron contaminados como consecuencia de los ensayos atmosféricos con radiactividad artificial denominada genéricamente “*poso radiactivo*” o “*fallout*”. También reciben de forma local vertidos controlados de instalaciones nucleares (fábricas de reprocesado de combustible irradiado, centrales, etc.) y además, son el depósito permanente de ciertos residuos enterrados en la fosa atlántica, el Pacífico y como se ha hecho público recientemente, en los mares de Kara y Barents en el Ártico.

Los mares y océanos son escenarios importantes en los estudios radiocológicos, ya que los vertidos radiactivos provocan un aumento de la radiación que puede afectar de forma directa a los organismos marinos que habitan en ellos y de forma indirecta, a través de la cadena trófica alimentaria a los seres vivos que los consumen (aves marinas, mamíferos marinos, seres humanos). En las cuencas semicerradas como el Mediterráneo estas investigaciones adquieren especial interés, puesto que son ecosistemas muy sensibles al efecto de los contaminantes, al tener una capacidad de depuración (dilución) menor que la de los océanos.

La radiocología marina básicamente estudia la evolución y comportamiento de los radionucleidos en el medio marino, caracterizando una serie de ecosistemas y cuantificando un conjunto de parámetros experimentales que afectan a su distribución en los mismos. La radioprotección utiliza estos parámetros en los modelos matemáticos de cálculo de dosis a la población, evidenciándose que ambas disciplinas son complementarias. Algunos de estos parámetros (coeficientes de distribución de radionucleidos agua-sedimento, factores de concentración en biota, etc.) pueden obtenerse en ensayos de laboratorio en los que se simulan las características (pH, salinidad, temperatura) del medio marino. Sin embargo, existen multitud de factores geológicos, químicos, biológicos, climatológicos, que no pueden reproducirse, siendo necesario realizar el trabajo experimental *in situ*. El estudio de la distribución, comportamiento y mecanismos de interacción y transporte de los elementos transuránicos es particularmente importante, ya que son emisores de partículas alfa que tienen un largo periodo de semidesintegración, presentando una alta radiotoxicidad y un elevado tiempo de permanencia en el medio marino, lo que facilita su incorporación a los ciclos biogeoquímicos.

El trabajo de investigación de esta tesis se ha desarrollado dentro del Proyecto de I+D "*Mechanisms governing the behaviour and transport of transuranics (analogues) and other radionuclides in marine ecosystems*", incluido en el 3^{er} Programa de Protección Radiológica de la Unión Europea.

El objetivo general del proyecto era identificar y definir los mecanismos básicos y los parámetros clave que regulan la especiación físico-química de los transuránicos (y otros radionucleidos de vida larga), su movilidad vertical y horizontal, su bioacumulación, su incorporación a los sedimentos y su destino final en el medio marino. Se puso especial énfasis en la obtención de datos experimentales que pudieran ser empleados en modelos predictivos de evolución de radionucleidos en el mar, basándose en los mecanismos fundamentales que determinan su comportamiento. La investigación se centró en diversos ecosistemas marinos europeos: aquellos afectados por los vertidos controlados de la industria nuclear y/o accidentes y los caracterizados por la acumulación preferente de radionucleidos (cañones submarinos, estuarios, etc.).

La participación del CIEMAT en dicho proyecto ha consistido en el estudio de dos áreas específicas por su interés en protección radiológica: un ecosistema afectado por un accidente con armamento nuclear y ámbitos del litoral costero mediterráneo español que reciben aportes terrígenos y biogénicos.

El estudio del ecosistema marino de Palomares ha supuesto el análisis de los mecanismos que podrían influir en la dinámica de los transuránicos depositados en los sedimentos marinos y su transporte (favorecido por la orografía submarina) del margen continental al plano abisal. La parte experimental de esta investigación ha consistido principalmente en la obtención de los perfiles batimétricos de la rama norte del cañón de Palomares, la aplicación de metodología analítica específica de extracción secuencial de plutonio, americio y cesio en sedimentos, el establecimiento de un mayor número de relaciones isotópicas que permitiesen identificar con mayor precisión el término fuente de los transuránicos analizados y la separación de los inventarios debidos al “fallout” y al accidente utilizando las distorsiones isotópicas de los radioelementos considerados.

La investigación en el margen costero español ha consistido en la estimación de la contribución radiológica de los sedimentos del Mediterráneo occidental a la radiactividad global existente en la cuenca mediterránea, comparándose escenarios afectados por descargas terrígenas con aquellos definidos por su característico depósito biogénico. En su parte experimental destacan el estudio de la distribución de transuránicos a nivel ultratrazas en sedimentos, la determinación de su asociación preferente a distintas fases geoquímicas y la estimación de las tasas medias de acumulación en diferentes áreas costeras.

OBJETIVOS

El objetivo general de esta tesis es el estudio de la dinámica sedimentaria de plutonio, americio y cesio en el litoral mediterráneo occidental. La investigación presentada en esta memoria se ha desarrollado en dos ecosistemas, con los siguientes objetivos concretos:

ECOSISTEMA MARINO DE PALOMARES

1. Estudiar la influencia de la orografía submarina en la distribución de plutonio, americio y cesio
 - 1.a Evaluar el papel desempeñado por el cañón de Palomares en la transferencia de material sedimentario y radionucleidos asociados. Investigar sus mecanismos de transporte desde el margen continental hacia el plano abisal.
 - 1.b Identificar y caracterizar las contribuciones particuladas procedentes del aerosol dispersado accidentalmente en 1966.
2. Estudiar la movilidad postdeposición del plutonio, americio y cesio acumulados en sedimentos de la plataforma continental.

LITORAL MEDITERRÁNEO OCCIDENTAL

3. Determinar la contribución radiológica del margen costero español peninsular y balear a la radiactividad global depositada en el fondo marino mediterráneo.
4. Estudiar la movilidad postdeposición del plutonio, americio y cesio en sedimentos costeros.
5. Calcular las tasas medias de sedimentación

CAPÍTULO 1

CARACTERÍSTICAS OCEANOGRÁFICAS DEL MAR
MEDITERRÁNEO

1.1 GEOGRAFÍA, GEOLOGÍA Y CLIMATOLOGÍA	10
1.2 HIDROLOGÍA	14
1.2.1 Origen de las masas de agua	14
1.2.2 Circulación de las masas de agua	16
1.3 SEDIMENTOLOGÍA	18

El mar Mediterráneo ha sido desde la Antigüedad espectador del nacimiento y decadencia de las civilizaciones clásicas, así como la vía más importante de comunicación y comercio para los pueblos asentados en sus costas.

Este mar semi-interior se caracteriza por ser una cuenca de concentración, en el que las pérdidas hídricas por evaporación superan a los aportes de agua recibidos a través de los ríos y las precipitaciones. Su salinidad, a pesar de ser elevada, permanece constante, al menos en una escala de tiempo humana.

El Mediterráneo funciona como una "máquina" que elabora sus propios mecanismos para mantener su contenido en agua y sales equilibrado. El déficit hídrico se ve compensado por la entrada de agua atlántica superficial a través del estrecho de Gibraltar. El balance salino se consigue mediante un flujo saliente de agua mediterránea hacia el océano y la aparición en determinadas áreas de agua invernal. La formación de estas masas de agua está claramente influida por la climatología que soporta la cuenca mediterránea.

En este capítulo se describen la oceanografía física del medio marino mediterráneo y sus principales características hidrológicas y sedimentológicas. El conocimiento del origen y circulación de las distintas masas de agua presentes en el Mediterráneo es primordial para estudiar la dispersión y alcance de radioelementos conservativos como el cesio. El análisis de los perfiles de distribución de elementos con una marcada tendencia a asociarse a las partículas en suspensión (Pu, Am, Pb) en los núcleos de sedimento del fondo marino proporciona información, tanto de fenómenos históricos como recientes que hayan acontecido en el ecosistema considerado.

1.1 GEOGRAFÍA, GEOLOGÍA Y CLIMATOLOGÍA

Geografía

El Mediterráneo se localiza entre Europa, Asia y África, rodeado por grandes masas continentales de clima seco. Cubre una superficie aproximada de 2.5 millones de km² y presenta una profundidad media de 1500 m, significativamente inferior a la de los océanos. Morfológicamente, se conecta con el océano Atlántico por el estrecho de Gibraltar, de unos 14 km de anchura y 350 m de profundidad. Esta comunicación es la que permite que el Mediterráneo exista tal y como hoy lo conocemos, con sus peculiaridades de mar semi-interior. En su parte oriental se separa del mar Negro por los estrechos de Dardanelos y Bósforo, que delimitan a su vez el mar de Mármara (Rodríguez, 1982).

Como se muestra en la Figura 1.1, el Mediterráneo está constituido por una serie de cuencas que se extienden sobre unos 3800 km de oeste a este y unos 800 km de norte a sur, almacenando un volumen de 3.7 millones de km³. El canal de Sicilia establece una división en dos cuencas: el Mediterráneo oriental y occidental. Esta separación, aún siendo la más utilizada por su sencillez, no es la única admitida entre los oceanógrafos.

La cuenca oriental comprende en su parte más occidental a los mares Adriático y Jónico, relacionados entre si por el estrecho de Otranto, de 800 m de profundidad. En el sector nororiental se localiza el mar Egeo, indirectamente comunicado con el mar Negro a través del mar de Mármara. La zona más oriental se denomina cuenca levantina, y se conecta con el mar Rojo a través del canal de Suez (Rodríguez, 1982). La cuenca occidental, donde se centran los estudios presentados en esta memoria, tiene un área de 0.86 millones de km² y una profundidad máxima de 3700 m. Incluye a su vez las cuencas de Alborán, argelino-provenzal y tirrena, ésta última definida por las islas de Córcega, Cerdeña y Sicilia (Margalef, 1985).

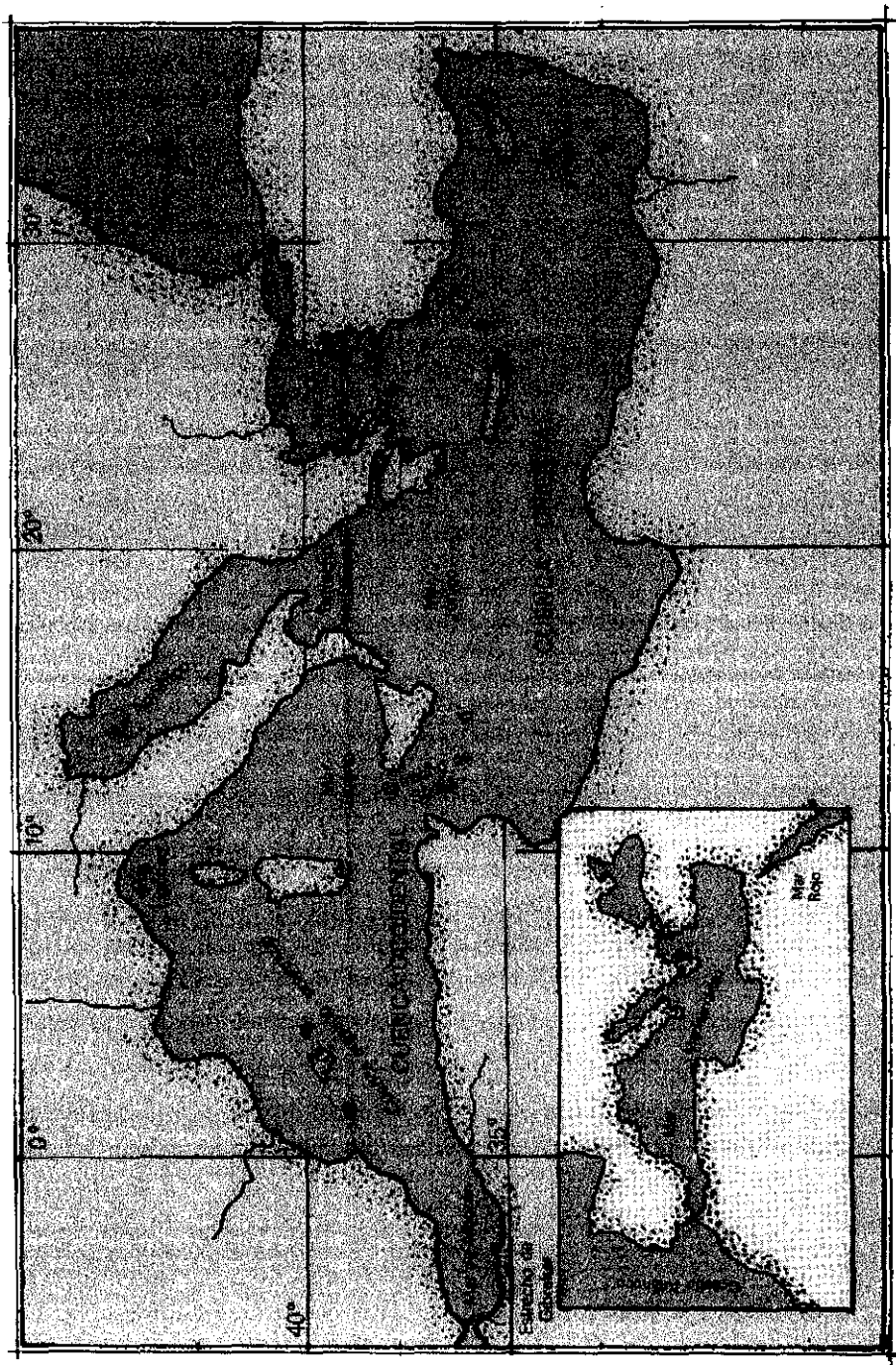


Figura 1.1 Principales sectores oceanográficos del mar Mediterráneo (Rodríguez, 1982)

Geología

En el mar Mediterráneo los márgenes continentales son, por lo general, estrechos. En el Mediterráneo occidental, la anchura media de la plataforma está delimitada por la isobata de ~200 m, variando en extensión entre los 6-70 km. Así mismo, la mayoría de las terrazas continentales orientales son angostas, con la excepción de la zona de influencia del Nilo, cuya plataforma se ensancha más de 70 km, pudiendo situarse su límite a más de 200 m bajo el nivel del mar. La morfología del talud es también variable en toda la cuenca mediterránea. En la costa norteafricana del Atlas, presenta una inclinación de 6°, en tanto que en el delta del Nilo no llega a un 1° de desnivel (Carter *et al.*, 1972).

Los márgenes continentales del sector mediterráneo español donde se han realizado los estudios reflejados en esta memoria presentan una plataforma de amplitud variable. En el margen catalán septentrional, su anchura está comprendida entre 17-30 km. El margen continental del Ebro es de tipo progradante, al alimentarse del aporte sedimentario del río del mismo nombre. Su plataforma tiene una amplitud de 70 km, siendo, en general, plana. Su ruptura se sitúa a 160 m de profundidad, con un talud estrecho (10 km) con pendientes de 4°-7°, que está surcado por cañones submarinos que pueden extenderse durante 110 km. El margen continental del golfo de Valencia es de tipo pasivo, alcanzando los 70 km de anchura y rompiendo a 150 m de profundidad. El margen de la zona de Alicante posee una plataforma con una amplitud media de 23 km, situándose su borde a 200 m. El talud comienza en ese punto, presentando una anchura de 40-52 km y pendientes suaves definidas por el comienzo de los cañones de Ifach, Benidorm y Alicante.

En la región comprendida entre cabo de Palos y cabo de Gata, donde se ubica el ecosistema marino de Palomares, el margen continental es de tipo abrupto, con una plataforma extremadamente irregular y muy estrecha. El talud presenta una anchura de 10 km, con pendientes muy pronunciadas de 11°-18° y grandes irregularidades morfológicas reflejadas por líneas batimétricas que corresponden a incisiones que surcan el área (cárcavas submarinas) y desembocan en el plano abisal. El área cercana a cabo de Gata presenta relieves volcánicos, destacando la presencia de cañones submarinos asociados a las directrices estructurales de la región, así como a procesos de erosión fluvial y corrientes de turbidez. (Un estudio más detallado

del cañón de Palomares se presenta en el capítulo 4). En la cuenca de Alborán, donde se localiza la zona de Málaga, la plataforma continental tiene una anchura media de 15 km, rompiendo a 100-150 m de profundidad hacia un talud con una inclinación media de 15°. El margen balear se caracteriza por ser muy estrecho en la zona de Menorca, donde se concentran un cañón y abanico submarinos y el escarpe de Menorca (Atlas, 1991).

El fondo marino del Mediterráneo se caracteriza por la existencia de llanuras abisales con profundidades superiores a los 4000 m. La depresión más extensa, denominada llanura balear, se encuentra en la cuenca argelino-provenzal, a unos 2600 m de profundidad. En el mar de Alborán existen dos pequeñas depresiones de unos 1500 m separadas por un promontorio situado en dirección SO-NE. En el Mediterráneo oriental, en el fondo de la cuenca jónica se localiza la llanura de Sicilia (4000 m), separada de la depresión helénica (5100 m) por la denominada dorsal mediterránea, que con sus 150 km de anchura y una altura de 700 m se extiende desde el sur de Italia hacia las costas de Libia, donde gira hacia el noreste para acabar en la parte occidental de Chipre (Emery *et al.*, 1966).

Climatología

La climatología que afecta al Mediterráneo se caracteriza por su diversidad. Las costas meridionales y occidentales están ocupadas en su mayor parte por zonas desérticas, mientras que la zona septentrional recibe aportes fluviales durante todo el año. En general, los veranos son secos y los inviernos húmedos, con periodos de máximas precipitaciones en primavera y en otoño. Aún así, la escasez de agua que afecta a gran parte de esta región meridional de Europa provoca sequías largas que en algunos casos son catastróficas para la agricultura (Lacombe y Tchernia, 1972).

La circulación atmosférica está controlada por el anticiclón de las Azores, que en el verano avanza hacia Europa occidental, calentando grandes extensiones continentales al E y S de la cuenca mediterránea. Este calentamiento da lugar a bajas presiones que establecen un régimen de vientos anticiclónico que soplan del norte hacia el este, y del este hacia la costa occidental del norte de África. En invierno, las depresiones atmosféricas provenientes del Atlántico barren la cuenca de oeste a este, permaneciendo a veces "enclavadas" sobre ciertas regiones (el Golfo de

León, el Adriático, Chipre) que se ven también afectadas por vientos secos e intensos de origen continental canalizados por cordilleras costeras o valles fluviales, tales como el Mistral y la Tramontana, que afectan al golfo de León, y el Bora, que sopla sobre el norte de la región adriática (Rodríguez, 1982). La conjunción de estos fenómenos transitorios y violentos puede provocar el arrastre de grandes cantidades de materia terrígena hacia el mar. Así, los ríos cargados de material en suspensión y las corrientes de turbidez favorecen la dispersión de los sedimentos marinos.

1.2 HIDROLOGÍA

La hidrología del mar Mediterráneo se define, en términos generales, como la de una cuenca de concentración, caracterizada por un balance de agua negativo (las pérdidas por evaporación exceden a las ganancias debidas a las precipitaciones y aportes fluviales) y la existencia de gradientes de densidad entre el agua superficial y el fondo abisal que favorecen la homogeneización de grandes espesores de agua en el invierno. La diversidad de fenómenos hidrológicos que concurren en el Mediterráneo ha permitido, a pesar de su reducido tamaño, su utilización en estudios oceanográficos como "maqueta del océano" para evaluar convergencias, divergencias, surgencias, etc.

1.2.1 Origen de las masas de agua

El balance hídrico y salino del mar Mediterráneo se mantiene constante gracias, por un lado, al intercambio que se establece a través del estrecho de Gibraltar entre el agua atlántica entrante (salinidad, $S < 36.5\text{‰}$) y el flujo mediterráneo saliente ($S > 37.5\text{‰}$), y por otro, a los procesos de formación de aguas invernales más densas (Parrilla *et al.*, 1986).

En la época estival, se produce un calentamiento del agua superficial en toda la cuenca mediterránea, dando lugar a una fuerte termoclina que impide la mezcla vertical de las distintas capas de agua. En otoño e invierno el balance térmico se invierte: la temperatura del agua superficial excede la temperatura del aire en unos 10°C , produciéndose una inestabilidad en los

estratos inferiores de aire. La existencia de vientos fríos y violentos, especialmente en la zona septentrional del Mediterráneo, produce una estratificación en las capas de aire que da lugar a unos movimientos de convección verticales que tienden a homogeneizar la capa superficial de agua, desdibujando la termoclina y configurando nuevas capas de agua, con parámetros característicos de temperatura y salinidad. En el Mediterráneo existen tres zonas donde se forman masas de agua que determinan las peculiaridades de sus aguas intermedias y profundas (Salat y Font, 1985):

Agua levantina intermedia

Esta capa de agua tiene su origen en el Mediterráneo oriental (sur del Egeo-sudeste de Rodas y Chipre), afectado en el invierno por masas de aire polar continental. Como consecuencia de esta diferencia de temperatura se produce una homogeneización vertical de 100-150 m de espesor, fundiéndose el agua superficial (cálida y salada al terminar el verano), el agua situada justo debajo de la termoclina de verano y el agua profunda. Esta nueva masa de agua, el agua levantina intermedia (ALI), se caracteriza por los parámetros de temperatura, $T=17.7^{\circ}\text{C}$, salinidad, $S=39.1\text{‰}$ y densidad, $\rho=29\text{ kg/m}^3$. El ALI se expande horizontalmente por toda la cuenca oriental a una profundidad de 250-600 m, viajando hacia el Mediterráneo occidental a través del canal de Sicilia, donde se distribuye horizontalmente, atenuándose sus parámetros de temperatura y salinidad al mezclarse con todas las aguas locales que encuentra a su paso (Lacombe y Tchernia, 1972).

Agua profunda oriental

Esta masa de agua se forma en el mar Jónico, al mezclarse el agua adriática invernal que se ha formado en presencia del Bora con el agua levantina intermedia. Sus parámetros característicos son $T=12.95^{\circ}\text{C}$, $S=38.6\text{‰}$ y $\rho=29.2\text{ kg/m}^3$, pudiendo variar ligeramente de un año a otro, en función del rigor del invierno y el régimen de vientos (Zore-Armanda, 1963).

Agua profunda occidental

El agua profunda occidental se forma en una zona situada a unas 60-80 millas de la costa meridional francesa y la riviéra italiana, al norte de la cuenca occidental mediterránea. La violenta acción del Mistral y la Tramontana favorecen los fenómenos de homogeneización en toda la costa

provenzal, formándose el agua profunda occidental por mezcla del agua invernal de esta región con el agua levantina intermedia. Las zonas de homogeneización abarcan en principio pocos kilómetros, pero pueden extenderse hasta distancias de 80-125 km durante los inviernos especialmente fríos, formándose una gran reserva de agua profunda occidental, cuyos parámetros característicos son $T=12.7^{\circ}\text{C}$, $S=38.4\text{‰}$ y $\rho=29.11 \text{ kg/m}^3$ (Lacombe y Tchernia, 1972).

1.2.2 Circulación de las masas de agua

La circulación de las diferentes masas de agua (superficial atlántica, levantina intermedia y homogénea profunda) en el Mediterráneo es de carácter termohalino, ya que está regulada por la influencia que la climatología ejerce sobre la temperatura y la salinidad. En la Figura 1.2 se pueden observar las vías de circulación horizontal de las capas de agua somera e intermedia.

La capa de agua de carácter atlántico (Figura 1.2-A) penetra en el Mediterráneo por el estrecho de Gibraltar y se dirige pegada a la costa africana hacia el Mediterráneo oriental, trazando movimientos de tipo ciclónico, en sentido opuesto a las agujas del reloj. En su avance hacia el E, su espesor y velocidad de desplazamiento van disminuyendo. Sin embargo, hay excepciones a la ley general de circulación ciclónica: en la parte occidental de la cuenca de Alborán el agua atlántica da un giro anticiclónico cerca de la isla de Alborán para retroceder hacia el oeste pegado a la costa africana. Así mismo, cerca del estrecho de Sicilia existen torbellinos anticiclónicos, a la derecha de la corriente principal. La climatología afecta al flujo de agua atlántica transportada, siendo de 1.5-2 millones de m^3/s en el verano y casi el doble en el invierno (Rodríguez, 1982).

El movimiento de la capa de agua intermedia de máxima salinidad (Figura 1.2-B) tiende también a seguir los grandes circuitos ciclónicos de las cuencas, en un desplazamiento general en la dirección E-O. Al franquear el canal de Sicilia se dibujan dos ramas, una de ellas recorre el Tirreno en sentido ciclónico, y la otra, tras pasar entre Cerdeña y la costa africana, vuelve a dividirse en otros dos ramales, alimentando uno el circuito ciclónico ligúrico-provenzal y dirigiéndose el otro directamente al mar de Alborán. En esta cuenca se reúnen las diferentes

corrientes de agua que conforman el flujo saliente mediterráneo. Las velocidades de desplazamiento no se conocen con exactitud; las corrientes principales se mueven aproximadamente a 5-10 cm/s. Se ha estimado también que el flujo de agua oriental que fluye hacia la cuenca occidental es del orden de 0.7 millones de m³/s, del que 2/3 cruzarían Gibraltar para incorporarse al océano Atlántico (Bryden *et al.*, 1994).

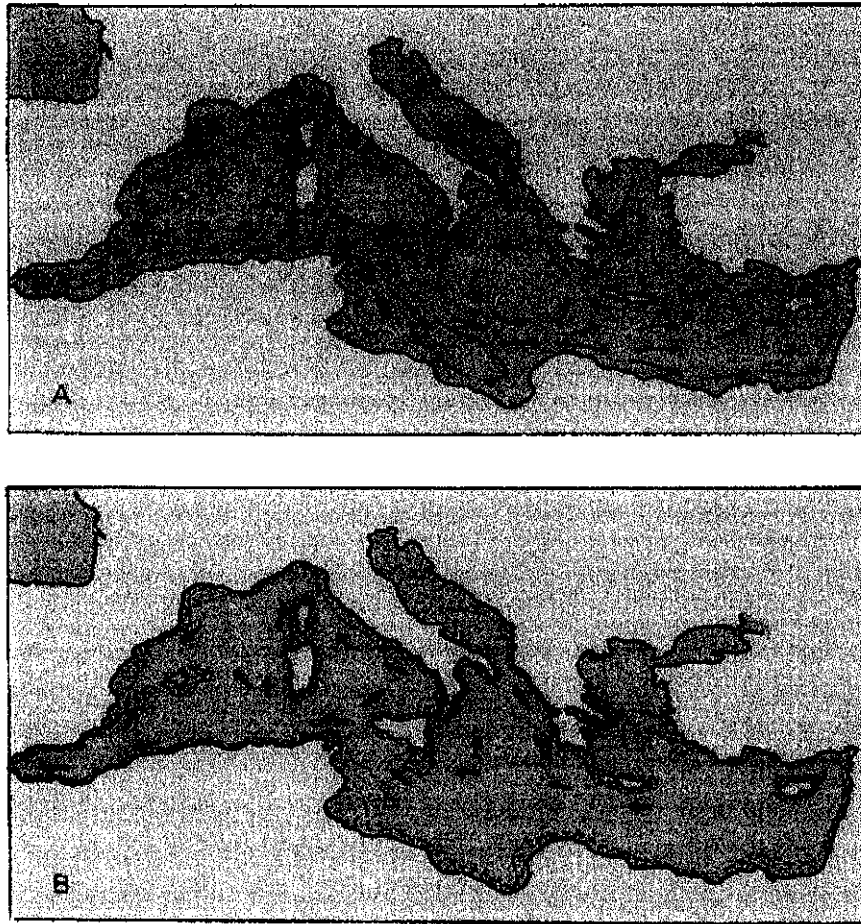


Figura 1.2 Circulación horizontal en la capa de agua superficial (A) e intermedia (B) (Lacombe y Tchernia, 1972)

La capa homogénea profunda muestra desplazamientos muy débiles, y el conocimiento que se tiene de su movimiento es muy limitado. Se cree que tanto en la cuenca occidental como

en la cuenca oriental está animada por un movimiento de tipo ciclónico, desplazándose cerca del fondo (1000 m de profundidad) a 2-3 cm/s.

En el mar Mediterráneo existen también desplazamientos de las masas de agua en sentido vertical. En las zonas en las que predomina la circulación anticiclónica se producen fenómenos de convergencia. Por el contrario, en zonas donde la circulación ciclónica es acentuada (Mediterráneo noroccidental) se produce el desplazamiento de las aguas ligeras a la periferia y el ascenso en el centro de la divergencia de aguas más frías y saladas procedentes de niveles más profundos (Font, 1987).

1.3 SEDIMENTOLOGÍA

El mar Mediterráneo es particularmente interesante cuando se estudian procesos de sedimentación, al tratarse de una cuenca que ha experimentado una importante subsidencia durante los últimos 30 millones de años, acumulando espesores de sedimento de 6-7 km en la cuenca argelino-provenzal, 8 km en la cuenca jónica y 15-20 km en la cuenca levantina. El subsuelo mediterráneo está constituido por una gran variedad de sedimentos, con una composición granulométrica, mineralógica y química y unas propiedades físicas (densidad, porosidad, contenido en agua, etc.) diversas. Los procesos de sedimentación muestran evidencias de vulcanismo reciente, sedimentación biogénica, procesos químicos de depósito de material sedimentario y distribución diagenética de elementos en la capa superficial (Rodríguez, 1982).

Considerando su origen, en el Mediterráneo se encuentran sedimentos terrígenos, volcánicos y biogénicos, distribuidos como se indica en la Figura 1.3. Los sedimentos terrígenos (< 30% CaCO₃) se localizan en zonas de geosinclinal (cuenca argelino-provenzal, norte del Egeo, Adriático, etc.). La activa erosión que sufren las cadenas montañosas que rodean al Mediterráneo es primordial en este tipo de sedimentación, con tasas de acumulación elevadas en las áreas de influencia de aportes de los grandes ríos (Ródano, Ebro, Po, y Nilo). Sin embargo, la incorporación de material terrígeno al Mediterráneo es pobre y la producción planctónica débil cuando se compara con otros mares semi-cerrados como el mar Negro o el mar Caspio. La

concentración de partículas en suspensión en el agua mediterránea superficial presenta un valor medio de 0.5-1.0 mg/l, similares a las encontradas en el océano Atlántico (Molero, 1992). Los sedimentos volcánicos (10-20% CaCO_3) aparecen en zonas puntuales, entre las que cabe destacar la laguna de Santorini y la zona del golfo de Nápoles, siendo su papel en los procesos de sedimentación poco importante. Los sedimentos biogénicos (> 30% CaCO_3) son los más extendidos en el Mediterráneo. Los más característicos son los fangos de foraminíferos, en los que abundan los organismos planctónicos tipo globigerina. También forman parte de este tipo de sedimentación conchas de moluscos, restos de coral, algas calcáreas y restos de esqueletos de equinoideos (Rodríguez, 1982).

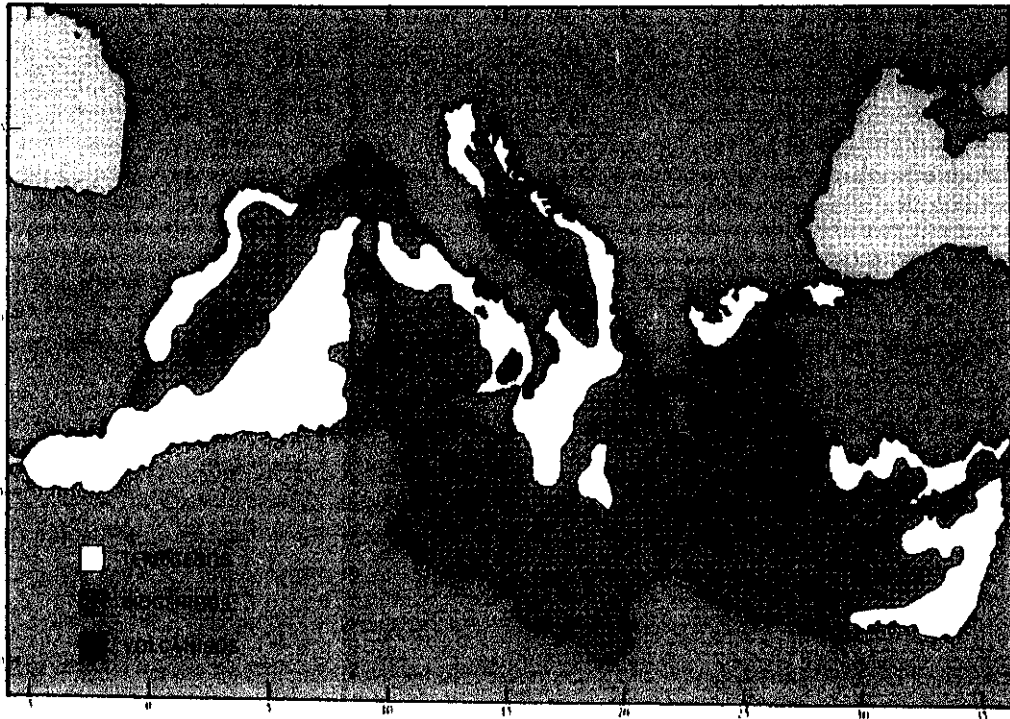


Figura 1.3 Distribución de los principales tipos de sedimentos en la cuenca mediterránea (Emelnayov, 1972)

Emelnayov (1972) clasificó los sedimentos mediterráneos en función de su granulometría en gravas, arenas, limos y lodos. Su distribución depende de la morfología del fondo marino, la

climatología, etc. En áreas poco profundas y con una gran actividad hidrodinámica aparecen sedimentos con grueso tamaño de partícula. Ocasionalmente aparecen gravas a gran profundidad, en zonas de estrechos y cañones submarinos con fuertes corrientes de fondo. En ámbitos donde la plataforma continental es angosta, los sedimentos con alto porcentaje de gravas ocupan sólo pequeñas bandas localizadas, siendo característico el fango arcilloso típico de los fondos abisales y las desembocaduras de los ríos.

Atendiendo a su composición química, los sedimentos del Mediterráneo se caracterizan por un alto contenido en carbonatos y un déficit en sílice amorfa y carbono orgánico.

Estudios realizados por Keller y Lambert (1972) indican de forma detallada las propiedades físicas de los sedimentos mediterráneos. La densidad de los sedimentos está comprendida entre 1.35-1.90 g/cm³. Los sedimentos aportados por el Nilo presentan las densidades más bajas de toda la cuenca (1.40-1.47 g/cm³); por el contrario las mayores densidades aparecen en el abanico del Ródano, la llanura argelino-provenzal y el sudeste de España. La porosidad de los sedimentos en el Mediterráneo presenta valores uniformes (60-80%), siendo menores en la zona de influencia del Nilo y mayores en los sedimentos del fondo argelino-provenzal, ya que las fuertes corrientes de turbidez en esta área desplazan material con un tamaño de grano elevado. El contenido en agua de los sedimentos de la cuenca mediterránea (50%), apunta una variación mínima en comparación con los datos de contenido en agua de sedimentos del Atlántico y Pacífico, ya que las corrientes de turbidez proporcionan una gran uniformidad lateral a los sedimentos submarinos.

En el litoral mediterráneo occidental, donde se centran las investigaciones presentadas en esta memoria, el depósito de material sedimentario en el fondo marino está directamente ligado a la evolución de las descargas continentales de tipo fluvial, las características químicas/biológicas de la cuenca de sedimentación, morfología del fondo, etc. Así, frente a las desembocaduras de los ríos y ramblas se desarrolla una sedimentación silicoclastica (facies terrígena), siendo ésta biogénica a mayor profundidad. En el talud existe una gran variedad de depósitos, apareciendo sedimentos asociados a fenómenos de suspensión, sedimentos gravitacionales y sedimentos derivados de corrientes de fondo (Atlas, 1991).

En el entorno sedimentario del río Ebro, los efluentes provenientes de los Pirineos que descargan en esta corriente han ido depositando sedimentos finos tipo fango ($<4 \mu\text{m}$) en una banda comprendida entre los 20-90 m de profundidad y acúmulos más gruesos tipo arena (100-150 μm) en un área más somera e inmediata (Palanques y Drake, 1990). Las descargas máximas del Ebro ($>900 \text{ m}^3/\text{s}$) tienen lugar en la primavera y otoño, el flujo mínimo se observa durante el verano (Maldonado, 1972). Esta incorporación de materiales se ha visto drásticamente modificada en los últimos años como consecuencia de la construcción de embalses y canales a lo largo de este caudal, reduciéndose el aporte al mar en más de un 95% y disminuyendo la tasa de sedimentación en el margen continental adyacente de forma considerable. La composición mineral de los sedimentos también ha cambiado, ya que en la actualidad sólo las partículas más finas, con un alto contenido en materia orgánica, atraviesan las barreras de retención citadas anteriormente (Palanques, 1987). En los ámbitos menos profundos del delta del Ebro (20-40 m) son importantes los procesos de resuspensión debidos al oleaje, acción del viento, etc. La diferente composición del fondo sedimentario y el material suspendido en la columna de agua, así como la concentración de la fracción particulada en superficie (1 mg/l) y cerca del fondo (3 mg/l) son parámetros fundamentales para el estudio de los mecanismos de resuspensión en la región deltaica (Palanques y Drake, 1990).

En la fosa valenciana, la distribución textural de los sedimentos superficiales está definida por una tendencia granulodecreciente mar adentro. Los aportes más distales, procedentes del área del Ebro son lodos y limos con un alto contenido en carbonatos y una pequeña proporción de minerales pesados. Las contribuciones de zonas más próximas son más gruesas, con mayor contenido de minerales pesados y pocos carbonatos. Los materiales acumulados en esta fosa tienen una granulometría fina, ya que las gravas y arenas se localizan en la plataforma y en el fondo de los cañones, donde han sido transportadas por las corrientes de turbidez (Palanques y Maldonado, 1985).

En el sudeste español la distribución de los sedimentos está claramente influenciada por el complejo sistema de cañones que conforman la orografía submarina de la zona. Los depósitos de plataforma están constituidos por gravas y arenas con alto contenido en silicatos, esquistos, cuarcitas y en algunos puntos concretos clastos de rocas volcánicas. Mar adentro va

disminuyendo la granulometría de los depósitos sedimentarios y el contenido en carbonatos va aumentando (Gascó *et al.*, 1992). En esta zona se encuentran en la llanura abisal, a una profundidad de 1500 m, componentes terrígenos con tamaño de partícula grueso que han sido transportados por las corrientes de turbidez desde el margen continental a través de los cañones submarinos.

En las islas Baleares se ha desarrollado el margen continental más carbonatado y amplio del territorio español. Los depósitos de plataforma están constituidos por sedimentos arenosos con porcentajes variables de gravas y pelitas (Atlas, 1991).

CAPÍTULO 2

FUENTES DE RADIONUCLEIDOS DE VIDA LARGA EN EL MAR
MEDITERRÁNEO

2.1 RADIONUCLEIDOS NATURALES.....	26
2.2 RADIONUCLEIDOS ARTIFICIALES.....	29
2.2.1 Explosiones nucleares en la atmósfera: poso radiactivo global	29
2.2.2 Vertidos radiactivos	32
2.2.2.1 Plantas de reprocesado de combustible nuclear	33
2.2.2.2 Centrales nucleares	34
2.2.3 Episodios accidentales.....	36
2.2.3.1 Explosión del SNAP-9A.....	36
2.2.3.2 Accidente de Palomares.....	37
2.2.3.3 Accidente de Chernóbil.....	40

La utilización de las radiaciones ionizantes y la energía nuclear experimentó un vertiginoso crecimiento a partir de la segunda mitad del siglo XX. Una de sus consecuencias más destacables ha sido la incorporación al medio ambiente de una cantidad considerable de radionucleidos artificiales, que se sumó a la radiactividad natural existente.

Los océanos cubren aproximadamente 3/4 partes de la superficie terrestre, y constituyen el mayor depósito de radiactividad natural y artificial. Los radionucleidos de vida larga son especialmente relevantes desde el punto de vista radiológico, debido a su largo tiempo de permanencia en el medio y su consiguiente disponibilidad para incorporarse a los ciclos biogeoquímicos marinos.

Este capítulo describe las principales fuentes de radiactividad natural y artificial del medio marino mediterráneo, prestando un interés especial a los elementos objeto de esta memoria, es decir, transuránicos (plutonio y americio) y cesio. Generalmente, estos radionucleidos se presentan en concentración ultratrazas en los diferentes compartimentos marinos (agua, partículas en suspensión y sedimentos). La alta sensibilidad de las técnicas de análisis y medida para cuantificar la concentración de actividad de estos elementos, permite en la actualidad estimar sus inventarios acumulados, y la dosis que recibe la población que vive en los países ribereños.

Los principales isótopos radiactivos del cesio son el ^{137}Cs y el ^{134}Cs . Su presencia en el medio ambiente se debe principalmente a la fisión del combustible nuclear utilizado en centrales nucleares de producción eléctrica y militares y a las detonaciones atmosféricas de artefactos nucleares. El ^{137}Cs es un emisor beta-gamma con un periodo de semidesintegración ($T_{1/2}$) de 30.2 años; el ^{134}Cs es también un emisor beta-gamma con un periodo de 2.06 años.

Los transuránicos se producen en los reactores nucleares térmicos por bombardeo neutrónico del ^{238}U y su posterior desintegración beta. Sin embargo, su presencia en el medio ambiente se debe mayoritariamente a las explosiones nucleares estratosféricas. El ^{238}Pu y ^{239}Pu son emisores de partículas alfa, y presentan unos periodos de semidesintegración de 86.4 y 24100 años respectivamente; el ^{241}Am , por su parte, es un emisor alfa-gamma con un periodo de 433 años.

2.1 RADIONUCLEIDOS NATURALES

El hombre ha estado siempre expuesto a la radiactividad natural. El sol, el espacio exterior y las sustancias radiactivas que se encuentran en el agua, el suelo, las playas y nuestro propio cuerpo, emiten radiaciones que forman parte del medio ambiente en que vivimos (Residuos, 1989).

La radiactividad natural tiene su origen en:

- los rayos cósmicos que interaccionan con el nitrógeno, oxígeno y argón en las capas altas de la atmósfera dando lugar a los radionucleidos denominados cosmogénicos tales como el ^{14}C , ^3H , ^{10}Be , ^7Be , y ^{26}Al . La intensidad de estos rayos depende de la altura sobre el nivel del mar, y en menor medida de la latitud.

- los materiales geológicos que constituyen la corteza terrestre, es decir, los minerales y rocas que contienen radionucleidos primordiales que se formaron durante la nucleosíntesis, con un periodo de semidesintegración suficientemente largo para estar aún presentes en la Tierra, como el ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th y sus respectivos descendientes. La distribución de estos elementos en el planeta varía mucho con la localización geográfica.

Como regla general, los radionucleidos cosmogénicos se incorporan al medio marino a través de la atmósfera, mientras que los radionucleidos primordiales lo hacen arrastrados por los ríos una vez que los materiales de los que proceden han sido erosionados. Los radionucleidos naturales más abundantes en el medio marino son el ^{40}K (1.5×10^{22} Bq), el ^{87}Rb (1.5×10^{21} Bq) y el ^{226}Ra (3.7×10^{18} Bq) (Osterberg, 1982).

El mar Mediterráneo, como parte integrante de la hidrosfera, lleva incorporados estos radionucleidos. Así mismo, existen determinadas acciones humanas (explotaciones minerales e industriales) que modifican la distribución de los radionucleidos naturales, y por tanto, la irradiación externa debida a estas fuentes.

Uno de los focos de emisión de radionucleidos naturales al mar Mediterráneo lo constituye la obtención de fertilizantes fosfatados y su utilización en la agricultura. Ambas actividades contribuyen a la dispersión de radionucleidos naturales en el medio ambiente. Existen

minas y fábricas de fosfatos en algunos de los países ribereños de la cuenca mediterránea, como se muestra en la Figura 2.1.

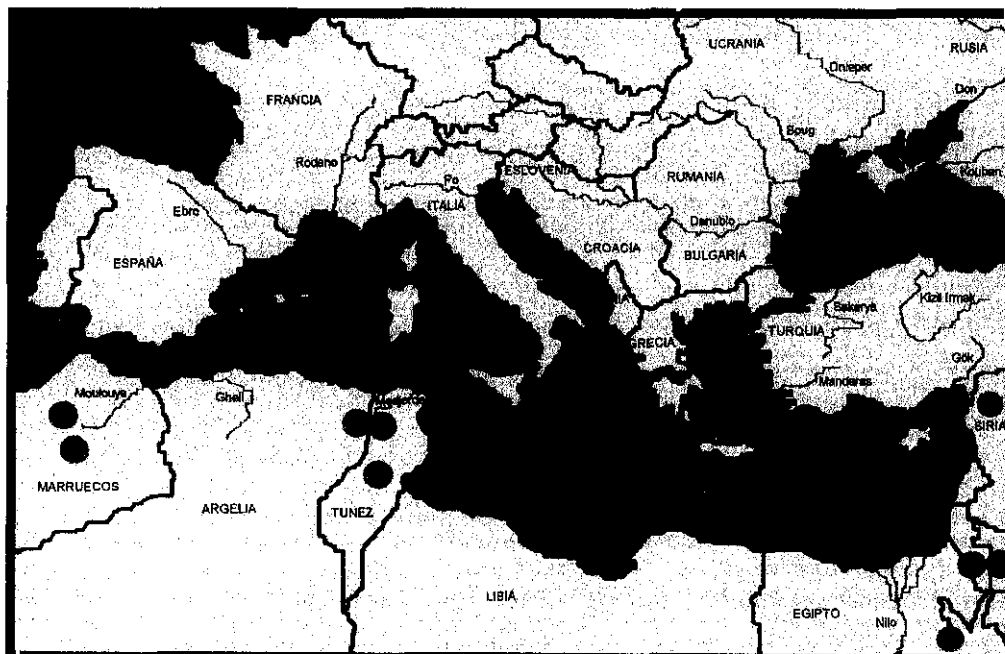


Figura 2.1 Localización de las minas y fábricas de fosfatos en los países ribereños de la cuenca mediterránea (Marina-Med, 1994)

La roca fosfatada es la materia prima para la producción de ácido fosfórico, fosfatos, y diversos productos que se utilizan como fertilizantes. La fosforita es una roca de origen diverso (sedimentario, ígneo, etc.) que contiene concentraciones de ^{232}Th y ^{40}K similares a las observadas en suelos, y concentraciones de ^{238}U y sus descendientes entre 5 y 50 veces más altas. El uranio suele encontrarse en equilibrio radiactivo con sus productos de desintegración, entre los que destaca el ^{226}Ra (UNSCEAR, 1982).

El tratamiento de la fosforita incluye su extracción, molienda y procesado industrial para la obtención de productos fosfatados, utilizándose dos mecanismos: el tratamiento húmedo y el procesado termal.

Las plantas de tratamiento húmedo producen ácido fosfórico, que es la base para la elaboración de fertilizantes fosfatados. En este proceso la mayor parte del uranio se solubiliza en el ácido fosfórico, así como una gran parte del ^{230}Th y una pequeña fracción de ^{226}Ra (CIEMAT, 1989). Estos radionucleidos se redistribuyen en el medio ambiente bien como efluentes líquidos vertidos a los ríos que circundan las plantas de tratamiento, bien como residuos sólidos que se acumulan en balsas emplazadas en los alrededores de las fábricas, o como emisiones gaseosas a la atmósfera. El principal subproducto en este tipo de plantas es el fosfoyeso, utilizado como sustituto del yeso en la elaboración de elementos de inmuebles prefabricados. Este material, normalmente confinado en balsas, contiene concentraciones de ^{226}Ra mucho mayores que los materiales naturales de los que deriva. En el sudoeste de España, en los márgenes de los ríos Tinto y Odiel existen plantas de este tipo. El impacto radiológico ambiental producido por las emisiones antropogénicas de uranio y torio (y sus descendientes) en sedimentos de su estuario y alrededores ha sido evaluado, confirmándose la detección de un aumento en los niveles de radiactividad natural provocado por dichas descargas (Martínez-Aguirre y García-León, 1994; Travesí *et al.*, 1997).

En las plantas de procesado termal se obtiene fósforo elemental, que se utiliza para la fabricación de ácido fosfórico de gran pureza, detergentes fosfatados, etc. El silicato de calcio es el principal producto de desecho en este tipo de tratamiento. Las concentraciones de radionucleidos naturales de la serie del ^{238}U están en el mismo rango que las encontradas en los depósitos originales de fosforita, a excepción del ^{210}Po , que se vierte al medio ambiente durante el proceso de fundición de la roca.

El informe elaborado por UNSCEAR en el año 1988 estimó una dosis colectiva efectiva debida a los vertidos a la atmósfera de plantas de procesado de fosfatos de 60 Sv/hombre/año. Las dosis colectivas causadas por los vertidos de estas fábricas en las aguas superficiales que desembocan en el medio marino mediterráneo no han sido evaluadas con precisión hasta el momento. A pesar de su impacto local en el medio marino, convendría en un futuro próximo investigar el efecto radiológico de estas plantas de tratamiento sobre la población que habita y consume productos marinos de áreas próximas a las zonas de vertido.

2.2 RADIONUCLEIDOS ARTIFICIALES

La radiactividad artificial existente en el mar Mediterráneo se debe a: la detonación de armas nucleares en la atmósfera, el vertido controlado de efluentes líquidos de la industria nuclear, el "fallout" proveniente del accidente de Chernóbil, el accidente del SNAP-9A a escala global y el accidente de Palomares con influencia localizada en el sudeste español. Existen otros focos de emisión que por su escasa relevancia radiológica no serán tratados en este capítulo como son los vertidos de los centros de investigación, las universidades y los hospitales.

La identificación de estas fuentes es uno de los aspectos más importantes que contemplan las investigaciones radiológicas, realizándose mediante la determinación de las relaciones isotópicas características de los radionucleidos estudiados.

2.2.1 Explosiones nucleares en la atmósfera: poso radiactivo global

El mayor depósito de radiactividad artificial en el medio marino se debe al poso radiactivo de origen estratosférico originado por las pruebas de armamento nuclear realizadas en la atmósfera.

El primer ensayo nuclear atmosférico se produjo en Alamogordo, Nuevo México, EEUU en 1945. A esta explosión siguieron periodos de prueba de gran actividad (1952-54, 1957-58, 1961-62), que disminuyeron de manera importante al firmar Estados Unidos, la ex-URSS, y el Reino Unido en 1963 el Tratado de No Proliferación Nuclear. Sin embargo, hasta 1980 no se suspendieron definitivamente este tipo de ensayos (UNSCEAR, 1993). En la Tabla 2.1 se indican resumidamente las detonaciones realizadas entre 1945-1980 por las principales potencias nucleares.

El proceso de explosión nuclear es extremadamente rápido: los materiales constitutivos de la bomba se vaporizan al alcanzarse una temperatura del orden de 10^8 °C y una presión de billones de atmósferas. En cuestión de segundos se forman micropartículas (0.4-4 μm) de hierro y aluminio a las que se asocian aquellos radionucleidos que forman óxidos con elevado punto de

fusión. Las partículas con un diámetro $<0.4 \mu\text{m}$ incorporan los óxidos con menor punto de fusión. La altura que consigue esta "esfera de fuego" es función de la potencia explosiva del artefacto nuclear. Al llegar a la troposfera (15 km) la esfera se expande hasta adquirir la típica forma de hongo, pudiendo incluso alcanzar la estratosfera (40 km) (Kathren, 1984).

Tabla 2.1 Número y potencia estimada de los principales ensayos nucleares atmosféricos realizados entre 1945-1980.

Año	País	Nº ensayos	Potencia (Mt*)
1945-1962	EEUU	193	72.1
1949-1962	URSS	142	110.9
1952-1953	UK	21	10.6
1960-1974	Francia	45	10.9
1964-1980	China	22	12.7
Total		423	217.2

*Mt=Megatonnes (1 Mt= 5.55×10^{26} Bq)

Fuente: UNSCEAR, 1982

Hasta 1952, la radiactividad producida por este tipo de explosiones estaba confinada en la troposfera e incluía principalmente radionucleidos de vida corta que en pocos meses se depositaban localmente alrededor del punto de explosión. A partir de esa fecha, comenzaron a detonarse bombas termonucleares, dando lugar a la distribución estratosférica de un amplio rango de radionucleidos de vida larga que se han incorporado a la superficie del planeta (incluida la hidrosfera), bien a través del depósito directo atmosférico o indirecto transportados por los ríos. Esta contaminación global se conoce genéricamente como *poso radiactivo generalizado* o "fallout". El "fallout" estratosférico incorporado al medio marino varía en función de la latitud, altitud y época en que se realizaron las detonaciones, encontrándose mayoritariamente confinado en el hemisferio donde se produjeron éstas, ya que el intercambio con otras capas de la atmósfera es muy limitado (Figura 2.2).

Desde el punto de vista radi ecológico los radionucleidos de vida larga son muy importantes. Elementos como el plutonio, el americio y el cesio destacan por su radiotoxicidad. Sus elevados periodos de semidesintegración les permiten un mayor tiempo de permanencia en

el medio, su incorporación a los ciclos biogeoquímicos marinos, y por tanto una mayor biodisponibilidad.

La producción global de ^{137}Cs se estima en unos 960 PBq, de los que aproximadamente un 80% se han depositado en el Hemisferio Norte. Esta valoración se ha realizado basándose en la relación isotópica $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$, que en muestras ambientales presenta un valor constante de 1.6 (UNSCEAR, 1982).

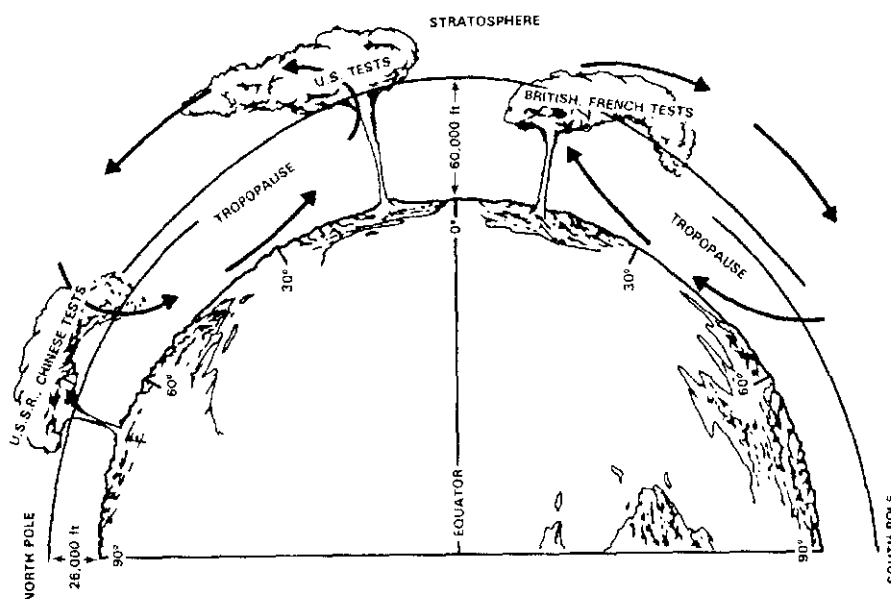


Figura 2.2 Rutas de circulación atmosférica mostrando la ausencia de mezcla del polvo radiactivo generalizado entre hemisferios (Kathren, 1984)

En cuanto a los transuránicos, se han distribuido a escala mundial cerca de 12 PBq de $^{239,240}\text{Pu}$, 0.28 PBq de ^{238}Pu y 170 PBq de ^{241}Pu (Hardy *et al.*, 1973). El ^{241}Pu decae con un período de semidesintegración de 14.89 años, originando ^{241}Am . Este último isótopo, aunque no se produce en las detonaciones nucleares, existe en el medio ambiente, estimándose su actividad en unos 5.5 PBq.

En la Tabla 2.2 se muestra el inventario (depósito por unidad de superficie) de ^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{238}Pu , ^{241}Pu y ^{241}Am en el hemisferio norte y en la banda latitudinal 40° - 50° , estimada a

partir de la distribución latitudinal de ^{90}Sr . El inventario global de estos radionucleidos en el Mediterráneo se ha estimado considerando el depósito medio por unidad de superficie entre las franjas de latitud 30° - 40° y 40° - 50° y una superficie total del Mediterráneo de $2.97 \times 10^{12} \text{ m}^2$ (Molero, 1992)

Tabla 2.2. Estimación del inventario global de los radionucleidos más relevantes producidos por las detonaciones nucleares en la atmósfera en el área del mar Mediterráneo

Radionucleido	Depósito por m^2 Bq/m^2		Inventario global PBq*
	Hemisferio Norte	Lat. 40° - 50°	
^{137}Cs	3.4×10^3	5.17×10^3	15.4
$^{239+240}\text{Pu}$	37	81	0.19
^{238}Pu	0.98	1.5	0.004
$^{241}\text{Pu}^a$	480	730	2.17
$^{241}\text{Am}^b$	14	25	0.07

Fuente: UNSCEAR 1982; Hardy *et al.*, 1973

a: considerando un tiempo de 10 meses entre producción y depósito

b: depósito de ^{241}Am y desintegración de ^{241}Pu

*P= Peta (10^{15})

2.2.2 Vertidos radiactivos

Una parte de los desechos radiactivos generados por la industria nuclear son vertidos como efluentes líquidos de actividad variable al medio marino bien directamente, o a través de los ríos que desembocan al mar. Estas descargas costeras provocan una contaminación local y regional que afecta principalmente al ecosistema y a los habitantes de las poblaciones cercanas al punto de vertido.

Los vertidos al río Ródano de la fábrica de reprocesado de combustible nuclear de Marcoule constituyen la primera fuente de radiactividad artificial del Mediterráneo. Otro foco de emisión importante es el vertido de las centrales nucleares, formado principalmente por productos de fisión y en menor cantidad por actínidos. El vertido al medio marino de las plantas de reprocesado de combustible representa aproximadamente un 98% del total de las descargas procedentes de la industria nuclear.

2.2.2.1 Plantas de reprocesado de combustible nuclear

Sólo existe una planta de reprocesado de combustible irradiado en la zona del Mediterráneo. Como puede observarse en la Figura 2.3, está situada en la localidad de Marcoule, a orillas del río Ródano, en Francia.

La instalación, gestionada por COGEMA (Compagnie Général des Matières Nucléaires) está en funcionamiento desde el año 1955, con los siguientes objetivos:

- producir plutonio y tritio
- reprocesar el combustible nuclear de los reactores franceses y españoles
- apoyar técnica y científicamente las actividades de la CEA (Commissariat à l'Energie Atomique) en el valle del Ródano.

En el periodo 1980-1991 el complejo nuclear de Marcoule vertió al Ródano 5.4 PBq de actividad beta-gamma, de los que un 90% (4.87 PBq) corresponden al tritio. El 10% restante se debe en un 81.4% al $^{106}\text{Ru}+^{106}\text{Rh}$, un 6.9% al $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ y un 5.6 % al ^{137}Cs . Las emisiones de actividad alfa suman 894 GBq, de los que el ^{241}Am representa un 31.4%, el $^{239,240}\text{Pu}$ un 27.87% y el uranio un 24.79% (Marina-Med, 1994)

La actividad total vertida por el Ródano al Golfo de León es de 70 GBq/día, un orden de magnitud inferior a las descargas al Atlántico de la planta de reprocesado de combustible nuclear de La Hague. La concentración de actividad de los radionucleidos artificiales (emisores gamma e isótopos del plutonio) es de 1200 Bq/kg en la materia en suspensión en la desembocadura del río Ródano, y de 0.05-0.8 Bq/l en el agua de mar (Martin y Thomas, 1990).

Martin y Thomas estimaron que hasta 1990 se habían introducido en el Mediterráneo a través del Ródano 0.050 TBq/año de ^{241}Am , 2.92 TBq/año de ^{137}Cs , 0.012 TBq/año de ^{238}Pu y 0.046 TBq/año de $^{239-240}\text{Pu}$. Estos cálculos se basaron en una descarga líquida media de 1580 m³/s (Martin y Thomas, 1990).

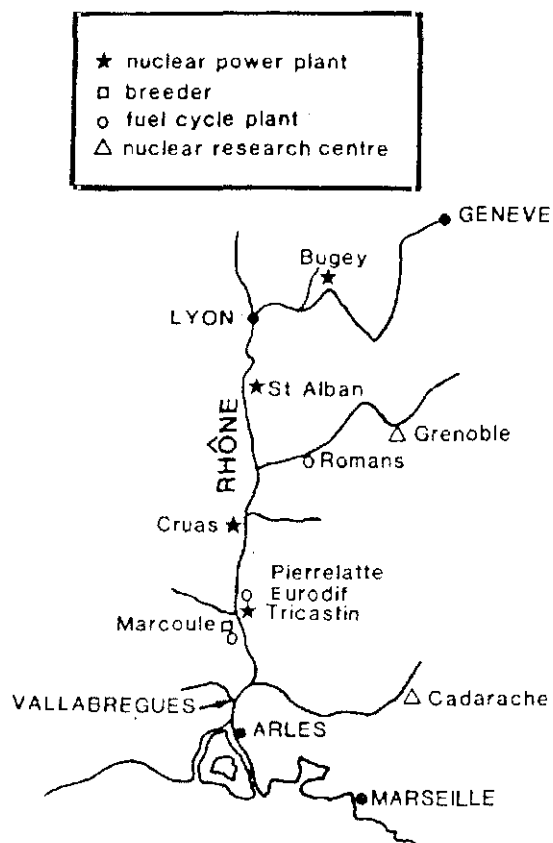


Figura 2.3 Emplazamiento de las instalaciones nucleares que vierten sus efluentes al río Ródano, Francia (Martin y Thomas, 1990)

2.2.2.2 Centrales nucleares

Las centrales nucleares que vierten directamente o por vía fluvial al Mediterráneo están localizadas en España, Francia e Italia.

Italia

Las centrales nucleares italianas fueron clausuradas en 1987, de acuerdo con la voluntad popular; sin embargo, todavía emiten pequeñas cantidades de gases y líquidos radiactivos.

Francia

En el caso de Francia, no existen CCNN situadas en el litoral mediterráneo, sino en la ribera del Ródano y sus afluentes, donde se encuentran los reactores de Bugey, Saint-Alban, Cruas-Meyse y Tricastin (Figura 2.3). Las descargas de estas centrales se caracterizan, excluyendo al ^3H , por su composición isotópica: ^{58}Co (39.8%), $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ (12%), ^{60}Co (10.6%) y ^{137}Cs (8%). Durante el periodo 1980-1991 se vertieron 1.64 PBq de actividad beta-gamma, de los que el tritio representaba un 99%. La composición de la actividad alfa vertida no se conoce exactamente, pero es despreciable frente a los niveles vertidos por la fábrica de reprocesado de Marcoule (Levy *et al.*, 1993).

España

La provincia de Tarragona acumula el mayor número de reactores nucleares, como puede observarse en la Tabla 2.3, donde se muestran las centrales nucleares con influencia directa o indirecta, en el medio marino mediterráneo español.

Según datos registrados por el Consejo de Seguridad Nuclear, durante el periodo 1985-1990 se han vertido (excluyendo el tritio) un total de 1714 GBq, de los que 489 GBq (29%) han sido vertidos directamente al Mediterráneo por los reactores Vandellós I y II, 1148 GBq (67%) se han descargado en el río Ebro y los 77 GBq (4.5%) restantes se han liberado al río Júcar (Marina-Med, 1994).

Tabla 2.3 Centrales nucleares españolas con influencia sobre el mar Mediterráneo

Central Nuclear	Provincia	Lugar de vertido	Tipo	Potencia MWe	Operativa desde
Ascó I	Tarragona	Ebro	PWR	930	1983
Ascó II	Tarragona	Ebro	PWR	930	1985
Vandellós I	Tarragona	Mediterráneo	GRC	480	1972*
Vandellós II	Tarragona	Mediterráneo	PWR	992	1987
Garroña	Burgos	Ebro	BWR	460	1971
Cofrentes	Valencia	Júcar	BWR	994	1984

*Clausurada en 1989. Actualmente en proceso de desmantelamiento
Fuentes: CSN, 1993; Marina-Med, 1994

De estas cifras se deduce que el 96% de los vertidos de las centrales con influencia en el Mediterráneo afectan a la costa catalana; los vertidos de la central nuclear de Cofrentes al Júcar pueden considerarse despreciables (Moreno *et al.*, 1989).

2.2.3 Episodios accidentales

Tres han sido los episodios accidentales que han afectado al mar Mediterráneo, uno de carácter local como el accidente de Palomares, y dos que afectaron a todo el planeta. Estos accidentes se describen por orden cronológico.

2.2.3.1 Explosión del SNAP-9A

En abril de 1964, el satélite navegante norteamericano SNAP-9A (*Systems for Nuclear Auxiliary Power*), al no poder alcanzar la velocidad de su órbita en su reentrada en la atmósfera, entró en ignición a una altura de 46 km sobre el canal de Mozambique, en el océano Índico.

El SNAP contenía 1 kg de plutonio metal, en concreto ^{238}Pu que actuaba como fuente calorífica para proveer de potencia al satélite a través de convertidores termoelectrónicos. De los 0.63 PBq de ^{238}Pu y 0.48 TBq de ^{239}Pu que contenía el satélite, se estima que un 73% se depositó en el Hemisferio Sur entre 1966 y 1967. Se calcula que a finales de 1970 se había depositado sobre la Tierra un 95% del plutonio inyectado en la atmósfera por dicho satélite (Perkins y Thomas, 1980).

El Laboratorio de Salud y Seguridad (HASL) de los EEUU recogió muestras de suelo entre 1970 y 1971 en diferentes puntos del planeta comprendidos entre las bandas latitudinales 35°S y 71°N, con el objeto de discriminar la distribución y acumulación del poso radiactivo generalizado de las del "fallout" producido por este incidente. Para ello se utilizó la variación en la relación isotópica $^{238}\text{Pu}/^{239-240}\text{Pu}$ global antes (0.024 ± 0.003) y después (0.07 ± 0.01) del suceso del SNAP-9A.

Estos estudios concluyeron que más del 75% del ^{238}Pu del SNAP-9A se depositó en el hemisferio Sur, mientras que únicamente el 20% de este radioisótopo originado por los ensayos nucleares atmosféricos se acumuló en dicho hemisferio (Hardy *et al.*, 1973)

2.2.3.2 Accidente de Palomares

El 17 de enero de 1966, durante una operación de abastecimiento de combustible en vuelo, un bombardero B-52 de la U.S. Air Force colisionó con su avión nodriza KC-135. El accidente ocurrió sobre la vertical del pueblo almeriense de Palomares, cerca del río Almanzora, en el término municipal de Cuevas de Almanzora. Como consecuencia del accidente los restos de los dos aviones se encontraron dispersos por una amplia zona perteneciente en su mayor parte al mencionado término municipal (Iranzo *et al.*, 1987).

El B-52 transportaba cuatro bombas termonucleares tipo fisión-fusión de 1.5 Megatonnes, que se desprendieron a raíz del choque. Dos de las bombas fueron recuperadas intactas, una el mismo día del accidente en el lecho seco del río Almanzora, cerca de su desembocadura, y la otra ochenta y un días más tarde en el mar, a unos 9 km de la costa y 900 m de profundidad.

Los otros dos artefactos cuyos paracaídas no funcionaron, por efecto de su choque violento con el suelo, sufrieron una explosión no-nuclear, ardiendo su carga convencional. La ignición produjo un aerosol de uranio y plutonio que se dispersó por efecto del viento reinante, que soplaba en dirección sudoeste-noreste a una velocidad de 15.4 m/s.

Los radionucleidos liberados contaminaron una superficie terrestre de 226 hectáreas, que incluía zonas de maleza, cultivo y áreas urbanas de Palomares. En las zonas con una contaminación alfa superior a 1.18 MBq/m^2 se retiraron la vegetación y la capa superior del suelo (10 cm aprox.). Estos residuos radiactivos fueron introducidos en barriles y transportados al Savannah River Plant en Estados Unidos. El resto de la zona contaminada, dedicada a la agricultura, se irrigó y aró hasta una profundidad de 30 cm para reducir la contaminación superficial, disminuyendo los riesgos de inhalación de plutonio derivados de la resuspensión del suelo al realizarse prácticas agrícolas. La dosis total efectiva recibida por el grupo crítico de esta

zona se ha estimado en 0.52 mSv (Iranzo *et al.*, 1987). En la Figura 2.4 se representan los diferentes niveles de contaminación alfa original debidos al accidente.

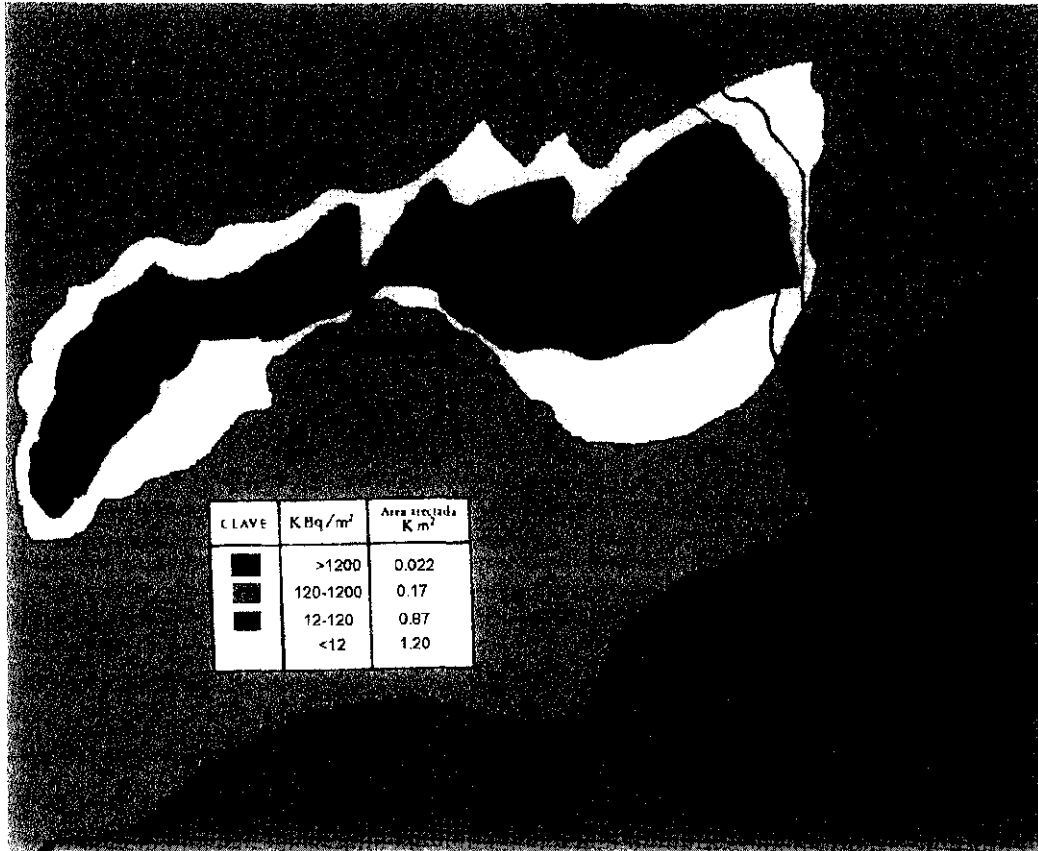


Figura 2.4 Niveles originales de contaminación alfa en Palomares, Almería (Iranzo *et al.*, 1987)

Las primeras investigaciones en el ecosistema marino adyacente a Palomares comenzaron en 1985 con el objeto de determinar la posible transferencia tierra-mar de la contaminación residual de transuránicos depositados en tierra y sus rutas de transporte al Mediterráneo (Gascó, 1990; Romero, 1991). Ese mismo año se recogieron sedimentos marinos a distintas profundidades (plataforma continental, talud y plano abisal), y muestras de agua y de biota (peces y crustáceos) en los que se determinó su contenido en transuránicos.

Dichos estudios confirmaron la transferencia tierra-mar de Pu y Am procedentes del accidente, concluyendo que su influencia fue local, ya que la contaminación se encontraba mayoritariamente acumulada en sedimentos de la plataforma costera (0-100 m de profundidad), entre las localidades de Garrucha y Palomares, al sur de la desembocadura del río Almanzora. Se detectaron niveles anómalamente elevados de transuránicos (heterogeneidades), que en tres casos aparecieron en forma particulada (Romero, 1991). Los niveles de concentración de plutonio en sedimentos previos al siniestro eran de 1.2 Bq/kg, aumentando en un factor de 5 su valor por efecto del accidente (Gascó *et al.*, 1992).

El establecimiento de las vías de transporte tierra-mar (el arrastre de suelo contaminado por la riada de 1973 y el depósito directo del aerosol en el mar en el momento del accidente) fue posible tras identificarse el origen terrígeno de los sedimentos afectados, a través de la determinación de su composición química y mineralógica, y reconstruirse la historia deposicional de los testigos donde se detectaron las heterogeneidades mediante su datación con el modelo CRS (Gascó *et al.*, 1992; Romero *et al.*, 1992).

Los niveles de Pu y Am medidos en muestras de agua de mar y el cálculo de sus relaciones isotópicas características confirmaron que el origen de los transuránicos en la columna de agua era el "fallout" estratosférico. Los coeficientes de distribución agua-sedimento obtenidos en esta zona (10^4 - 10^6 l/kg) indicaban que la mayor parte del plutonio y americio transferidos al mar se encontraban depositados en los sedimentos del fondo (Gascó *et al.*, 1994; ver apéndice).

La cadena trófica analizada (agua→partículas en suspensión →biota) es muy sencilla, pero resumía la principal vía de transferencia al ser humano. Las concentraciones de transuránicos halladas en los eslabones superiores de la cadena alimentaria permitieron calcular los factores de concentración agua-crustáceos (60-100 l/kg) y agua-peces (50-100 l/kg), concluyéndose que no existe ningún riesgo significativo para la población que pudiera consumir productos marinos procedentes de Palomares (Gascó *et al.*, 1994; ver apéndice).

El trabajo presentado en esta memoria supone una continuación en la caracterización del ecosistema analizado, y se ha llevado a cabo bajo los auspicios del CIEMAT y la Unión Europea.

2.2.3.3 Accidente de Chernóbil

El accidente más severo de la industria nuclear ocurrió el 25 de abril de 1986 a las 21.23 GMT (01.23 hora local del 26 de abril) en el reactor 4 de la central nuclear de Chernóbil. Este reactor, situado en Ucrania, era de tipo RBMK, con un sistema de refrigeración de agua ligera y moderador de grafito en el que los tubos de aleación zirconio-niobio contenían las barras de combustible nuclear. El agua de refrigeración, sometida a una gran presión fluía a través de dichos tubos produciendo vapor de agua que hacía funcionar las turbinas de generación de energía eléctrica.

El accidente de Chernóbil se produjo durante un experimento cuyo objetivo era probar la capacidad de las turbinas para suministrar energía durante el periodo de tiempo comprendido entre un posible fallo en el sistema de alimentación de energía eléctrica externa y la entrada en funcionamiento automática de los generadores diesel al detectar la ausencia de ese suministro. Durante esta operación se violaron reiteradamente las normas de seguridad de la central. Una serie de manipulaciones incorrectas derivaron en un aumento repentino de la potencia del reactor, provocándose una cadena de explosiones que condujeron a la pérdida de su tapa de contención superior y la exposición de su núcleo al medio ambiente (SCOPE, 1992).

En el momento del incidente el inventario radiactivo del núcleo del reactor era de 4×10^7 TBq (IAEA, 1986). Además de la liberación de los gases nobles (^{85}Kr , ^{131}Xe), se ha estimado que fueron emitidos a la atmósfera y alrededores de la planta entre el 10-20% de los nucleidos volátiles (I, Cs, Te) y el 3-6% de los elementos que forman óxidos refractarios (Ba, Sr, Ce y Pu). Estos elementos se liberaron durante 10 días, con emisiones máximas los días primero, quinto y sexto (Pentreath, 1988). Un total de 2×10^{18} Bq de actividad correspondiente a productos de fisión y transuránicos se expulsaron al medio ambiente (6.7×10^{17} Bq eran de ^{131}I , 1.9×10^{16} Bq de ^{134}Cs y 3.7×10^{16} Bq de ^{137}Cs).

Un estudio realizado sobre las trayectorias de las emisiones a la atmósfera indica que la "pluma radiactiva" viajó inicialmente hacia Escandinavia y noroeste de Polonia, donde se han encontrado los mayores niveles de depósito fuera de la URSS (IAEA, 1986). En la Figura 2.5 se

representan detalladamente los movimientos de la nube radiactiva que afectó a Europa de forma desigual.

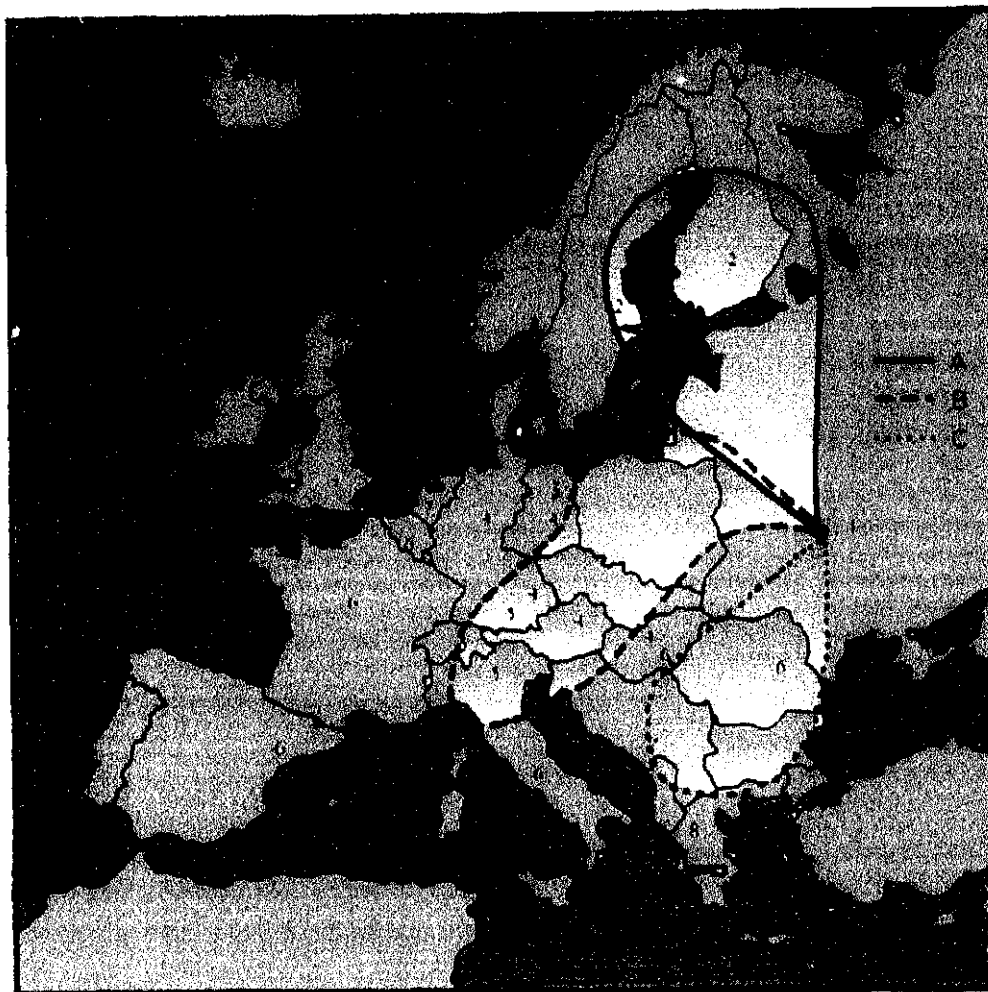


Figura 2. 5 Movimiento de las "plumas" radiactivas A, B y C originadas como consecuencia del accidente de Chernóbil los días 26/IV, 27-28/IV y 29-30/IV de 1986 respectivamente. La numeración indica la fecha estimada de llegada: 1(26-IV), 2 (27-IV), 3 (28-IV), 4 (29-IV), 5 (30-IV), 6 (1-V), 7 (2-V) y 8(3-V). (UNSCEAR, 1988)

El mar Negro ha sido una de las zonas más contaminadas debido a su proximidad al lugar del siniestro. La concentración de ^{137}Cs en las aguas superficiales (0-50 m) de esta cuenca antes del accidente estaba comprendida entre 10.9-16.8 Bq/m^3 , incrementándose hasta 52-135 Bq/m^3 después del incidente (Nikitin *et al.*, 1989). Egorov estimó en 1986 un aporte al mar Negro

debido al accidente de 2400 TBq de ^{137}Cs y 1200 TBq de ^{134}Cs (Egorov *et al.*, 1993). Las concentraciones de ^{239}Pu y ^{238}Pu están comprendidas en el rango 10-20 y 0.5-4 mBq/m³ respectivamente, estimándose que aproximadamente el 40% del plutonio presente corresponde al poso radiactivo de Chernóbil (Livingston y Buessler, 1988).

En la zona este del Mediterráneo, en el mar Egeo, la concentración global pre-Chernóbil de ^{137}Cs era de 2.58 ± 0.27 Bq/m³, alcanzando un valor de 20.7 ± 14.7 Bq/m³ después del accidente. El depósito medio de ^{137}Cs producido por "fallout" de Chernóbil en el mar Egeo se estimó en 4 kBq/m², siendo el flujo de este radionucleido desde el mar Negro hacia el mar de Mármara de 274 TBq en el periodo 1986-1991 (Florou *et al.*, 1994).

En la costa mediterránea francesa la concentración de ^{137}Cs se incrementó hasta 10 Bq/m³ entre el 1 y el 5 de mayo de 1986. A finales de ese mismo año se detectaron concentraciones de ^{137}Cs y ^{134}Cs en agua de mar filtrada de 7 Bq/m³ y 1.75 Bq/m³ respectivamente (Calmet *et al.*, 1988). Se ha estimado que en esta zona los niveles de ^{137}Cs en agua costera aumentaron en un factor de 3 debido al "fallout" de Chernóbil. Estudios realizados por Ballestra *et al.* (1987) concluían que el 80% del "fallout" de Chernóbil se incorporó a través de la lluvia en una cantidad equivalente a la que se depositó en el periodo 1950-60 debido a las pruebas nucleares atmosféricas. La actividad en agua de lluvia aumentó de 0.023 ± 0.002 Bq/m³ (pre-accidente) a 0.91 ± 0.15 Bq/m³ (postaccidente).

En la costa italiana, en el mar de Liguria, las concentraciones máximas de ^{137}Cs en agua de mar superficial (475 Bq/m³) se encontraron a principios del mes de mayo de 1986. Esta actividad fue disminuyendo progresivamente (en Junio era de 14 Bq/m³) hasta alcanzar en la actualidad valores en el mismo rango que antes del accidente, unos 5 Bq/m³ (Delfanti y Papucci, 1988).

En aguas superficiales (0-50 m) de la costa mediterránea española, Molero *et al.* (1996) detectaron la presencia generalizada de ^{137}Cs y ^{134}Cs procedentes de Chernóbil en el periodo 1988-89. Teniendo en cuenta las concentraciones de estos radionucleidos en agua (4.7 ± 0.3 y 0.24 ± 0.01 Bq/m³ respectivamente) y la relación isotópica $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ en las emanaciones del reactor siniestrado (0.524 ± 0.006), dichos autores estimaron que los niveles de ^{137}Cs en esta zona

del Mediterráneo se incrementaron en un $33\pm 2\%$ como consecuencia de este depósito adicional, alcanzándose inventarios superficiales de 60 ± 3 Bq/m². La actividad total incorporada a raíz del incidente nuclear fue de 4.3 ± 0.2 TBq, el 0.01% de la cantidad total de ¹³⁷Cs presente en las emisiones atmosféricas del reactor siniestrado.

En resumen, puede afirmarse que la consecuencia más destacable del accidente de Chernóbil en el mar Mediterráneo ha sido el incremento de los niveles de cesio en agua en el golfo de León, el norte del Adriático y el mar Egeo. La evolución posterior de este radionucleido en la columna de agua ha estado regida por procesos físicos. Por un lado, se produjo una dilución de las aguas “contaminadas” al mezclarse con las que no lo estaban (zona meridional del Mediterráneo); por otro, los procesos de convección y formación de agua profundas e intermedias que tienen lugar durante el invierno, provocan el transporte de cesio desde la superficie hasta el fondo. Estudios sistemáticos realizados en 1991-94 (Delfanti *et al.*, 1994) han evidenciado el enriquecimiento del agua profunda mediterránea en ¹³⁷Cs, con una concentración actual de 1.7 ± 0.5 Bq/m³.

La influencia del “fallout” de Chernóbil en sedimentos del fondo marino mediterráneo ha sido variable (Papucci *et al.*, 1996). Su contribución ha sido cuantificada en sedimentos de plataforma costera afectados por las descargas detríticas del río Po (Italia). Arnaud *et al.* (1995), observaron que el inventario de ¹³⁷Cs estaba comprendido entre 1.9-3.7 kBq/m², estimándose la contribución de Chernóbil (a partir de datos de ¹³⁴Cs) en menos de un 30%. En testigos sedimentarios recogidos a gran profundidad (>1000 m) en el cañón de Foix (mar Catalán), se han detectado también picos de máxima concentración de ¹³⁷Cs, que han sido atribuidos al accidente de Chernóbil utilizándose la variación del cociente isotópico ¹³⁷Cs/²¹⁰Pb exceso (Merino, 1997).

CAPÍTULO 3

COMPORTAMIENTO DE RADIONUCLEIDOS DE VIDA LARGA
EN EL MAR MEDITERRÁNEO

3.1 COMPORTAMIENTO FÍSICO-QUÍMICO EN DISOLUCIÓN.....	48
3.1.1 Transuránicos: plutonio y americio.....	48
3.1.2 Cesio	52
3.2 INTERACCIÓN CON LAS PARTÍCULAS EN SUSPENSIÓN.....	53
3.2.1 Transuránicos: plutonio y americio.....	54
3.2.2 Cesio	56
3.3 PROCESOS DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN EN EL SEDIMENTO.....	58
3.3.1 Transuránicos: plutonio y americio.....	59
3.3.2 Cesio	63

El comportamiento de los radionucleidos incorporados al medio marino está determinado por sus propiedades fisico-químicas (forma química, estado de oxidación, etc.), las del medio con el que interactúan (agua) y las de los materiales (partículas en suspensión y sedimentos) y la biota que contiene dicho medio. En el caso de los radioelementos antropogénicos es importante considerar también su término fuente, ya que determina la forma físico-química y las propiedades de los radionucleidos vertidos: poso radiactivo generalizado (aerosoles), plantas de reprocesado de combustible (asociados a compuestos orgánicos), "fallout" de Chernóbil (aerosoles, partículas calientes), etc.

La evolución de los radionucleidos en el mar está regulada, en términos globales, por su mayor o menor afinidad a asociarse a la materia particulada presente en la columna de agua. Cuando se produce una emisión de radionucleidos, éstos pueden ser dispersados a grandes distancias por las corrientes marinas, o incorporarse a los sedimentos u organismos próximos al lugar de vertido. Así, el agua "diluye" los niveles de actividad de los radionucleidos, mientras que los sedimentos actúan como sumidero. Esta acumulación puede ser reversible, y el radionucleido depositado en el sedimento volvería de nuevo a la columna de agua si las condiciones ambientales del medio (pH, E_h , bacterias, etc.) lo permitiesen.

En este capítulo se describe el comportamiento del plutonio, americio y cesio en el ecosistema marino mediterráneo: sus propiedades fisico-químicas en disolución, su interacción con las partículas en suspensión en la columna de agua y su posterior depósito en los sedimentos, exponiéndose también los mecanismos de su posible reincorporación al agua sobrenadante.

Los transuránicos plutonio y americio presentan una fuerte tendencia a fijarse a las partículas en suspensión mediante diversos mecanismos a una velocidad mayor que el cesio, que es un elemento más soluble y conservativo. Estas diferencias en su comportamiento marcan la diversidad de fenómenos que pueden trazar. El cesio se utiliza para identificar masas de agua y el plutonio y el americio se emplean para estudiar procesos de sedimentación.

3.1 COMPORTAMIENTO FÍSICO-QUÍMICO EN DISOLUCIÓN

El comportamiento de los radionucleidos de vida larga en disolución viene fundamentalmente determinado por los distintos estados de oxidación que pueden presentar así como por las características del medio (pH, contenido en oxígeno, etc.) en que se encuentran.

3.1.1 Transuránicos: plutonio y americio

Los transuránicos plutonio y americio pertenecen a la serie de los actínidos. Su configuración electrónica, con orbitales 5f y 6d degenerados determina sus propiedades químicas en disolución. Su comportamiento químico es complejo, ya que pueden presentarse bajo diversas formas químicas relativamente insolubles y con una marcada tendencia a incorporarse a los sedimentos. Son fuertes formadores de complejos con aniones que contienen oxígeno (óxidos, hidróxidos, fosfatos, carbonatos y sulfatos) y fluoruros. Sin embargo, su capacidad para formar complejos con sulfuros y haluros pesados es débil.

El comportamiento ambiental del plutonio en el medio marino está determinado principalmente por los diferentes estados de oxidación que puede presentar en disolución: Pu (III), Pu (IV), Pu (V) y Pu (VI). Los estados más comunes en la fase acuosa son el V+VI, siendo el III y el IV los representativos del plutonio asociado a las partículas y a los sedimentos (Coughtrey *et al.*, 1984). El predominio de una especie u otra en disolución, como puede observarse en la Figura 3.1, depende de una serie de parámetros medioambientales: E_h , oxigenación del agua, contenido en materia orgánica y carbonatos, población de microorganismos, etc. Estos factores pueden transformar los estados de oxidación del plutonio, modificar su solubilidad y regular su movilidad y biodisponibilidad.

En aguas oceánicas (pH~8) bien oxigenadas predominan las especies PuO_2^+ y PuO_2^{2+} (Fukai *et al.*, 1979). Las formas trivalentes $\text{Pu}(\text{CO}_3)^-$, Pu^{3+} y $\text{Pu}(\text{OH})^{2+}$ son características en disolución en un medio reductor (pH~7-9). El Pu (IV), que se hidroliza con facilidad para dar $\text{Pu}(\text{OH})_4$, es común en medios con potenciales altos. Las especies V y VI son predominantes en disolución en presencia de CO_3^{2-} y HCO_3^- y agentes oxidantes (Edgington, 1981).

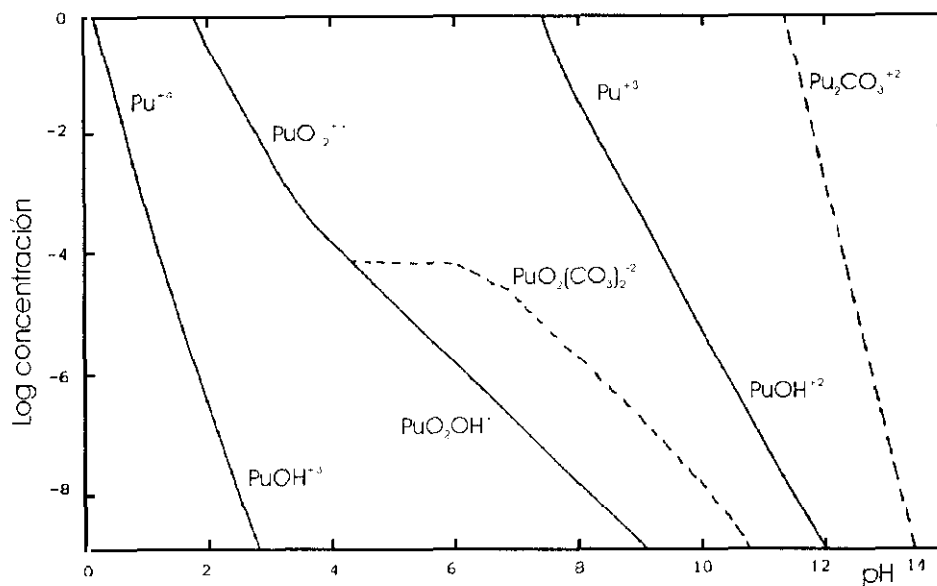


Figura 3.1 Principales especies químicas de plutonio en disolución en equilibrio con sus respectivos hidróxidos y en presencia de carbonatos (Coughtrey *et al.*, 1984)

En aguas costeras superficiales, biológicamente activas y ricas en carbonatos, el Pu (III) puede oxidarse a Pu (V), aumentando su solubilidad y movilidad, ya que al formar complejos carbonatados, disminuye su tendencia a hidrolizarse y a formar coloides. La existencia de materia orgánica en el medio puede provocar la reducción del Pu (V+VI) a Pu (III+IV), aumentando su capacidad para asociarse a la materia particulada en suspensión y disminuyendo su solubilidad.

En aguas del Mediterráneo occidental, Merino (1997) ha determinado los porcentajes de plutonio en disolución en su estado oxidado (~70%) y en estado reducido (~30%). En aguas bien oxigenadas del Pacífico, Nelson *et al.* (1984) encontraron una distribución más equilibrada de las especies oxidadas y reducidas del plutonio. La variación observada en la cuenca mediterránea podría deberse a su escasez en materia orgánica disuelta. El Pu se encuentra también en forma coloidal (5-30%) en aguas del Mediterráneo occidental (Mitchell *et al.*, 1994; Merino, 1997), como demuestran los experimentos de ultrafiltración y adsorción preferencial en capas de Al_2O_3 .

El americio es un radionucleido insoluble, con una marcada tendencia a incorporarse rápidamente a los sedimentos del fondo marino. Aparece como Am (III) en disolución, aunque se ha sugerido que puede existir como Am (IV, V) en aguas alcalinas como el agua de mar (Aston *et al.*, 1980). El AmCl_2^+ y AmSO_4^+ son predominantes a $\text{pH} < 6.5$ en ambientes ricos en cloruros y sulfatos, siendo el AmOH^{2+} , AmOH_3 y AmOH_4 las formas químicas dominantes a $\text{pH} > 6.5$ (Onishi *et al.*, 1981). Estas especies catiónicas presentan una gran afinidad por la fracción particulada, provocando su rápida eliminación de la fase soluble. Otras investigaciones han concluido que el americio también puede existir en disolución formando especies aniónicas (Bondietti *et al.*, 1978). El comportamiento químico del americio en disolución no está influido por el contenido en carbonatos como ocurría con el plutonio, pero sí tiene una marcada tendencia a formar complejos con la materia orgánica.

El americio también se encuentra en el mar en forma pseudo soluble o coloidal, como se observó en el atolón Bikini de las islas Marshall, donde el 80% del americio aparecía particulado al quedar retenido en un filtro de tamaño de poro de $0.45 \mu\text{m}$ y el resto era adsorbido por filtros con óxido de aluminio (fase coloidal) y resinas Chelex (forma catiónica) (Schell *et al.*, 1980).

En la cuenca mediterránea occidental, zona objeto del estudio de esta memoria, diversos autores (Delfanti *et al.*, 1994; Molero, 1992) estimaron que las concentraciones de $^{239,240}\text{Pu}$ y ^{238}Pu en agua superficial filtrada estaban comprendidas entre los valores 7-30 y 0.2-13 mBq/m^3 respectivamente. En aguas de la plataforma continental se han observado mayores variaciones en las concentraciones de plutonio que en el mar abierto, debido fundamentalmente a las diferentes concentraciones de materia en suspensión, cuya composición y estructura son diversas. Estas diferencias son consecuencia de la actividad biológica, los procesos de resuspensión de sedimentos del fondo y los aportes terrígenos fluviales. Aún así, ha sido posible calcular la concentración media de $^{239,240}\text{Pu}$ en aguas superficiales ($12.7 \pm 1.0 \text{ mBq/m}^3$), siendo su concentración en la fase soluble de $12.5 \pm 0.6 \text{ mBq/m}^3$ (Merino, 1997). Los niveles de ^{241}Am se encontraban en el rango comprendido entre 0.7 y 4.1 mBq/m^3 , siendo su valor medio en aguas mediterráneas superficiales de 2.8 mBq/m^3 (Fukai *et al.*, 1979). El cociente isotópico $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ (0.05 ± 0.02) confirma que el origen de los transuránicos disueltos en el Mediterráneo es el poso radiactivo global (Molero, 1992). Por el contrario, la relación Am/Pu (0.031) es un orden de magnitud menor que la asignada al "fallout" (0.30), indicando que el

americio es arrastrado de la columna de agua más eficientemente que el plutonio, debido a su asociación preferente con partículas inorgánicas en zonas de escasa productividad biológica u orgánicas en áreas biogénicamente activas.

La distribución vertical de plutonio y americio en la columna de agua en el Mediterráneo occidental (Figura 3.2) muestra que existe un máximo de concentración a una profundidad comprendida entre 250-500 metros, debido al transporte vertical descendente y a la remineralización de las partículas biogénicas en suspensión provenientes de las capas superficiales donde se desarrolla la máxima productividad biológica (Delfanti *et al.*, 1994). La relación Am/Pu aumenta así mismo con la profundidad gracias a la asociación preferente del americio con el material terrígeno y autóctono suspendido, su posterior descenso por efecto de la gravedad y su incorporación a los sedimentos.

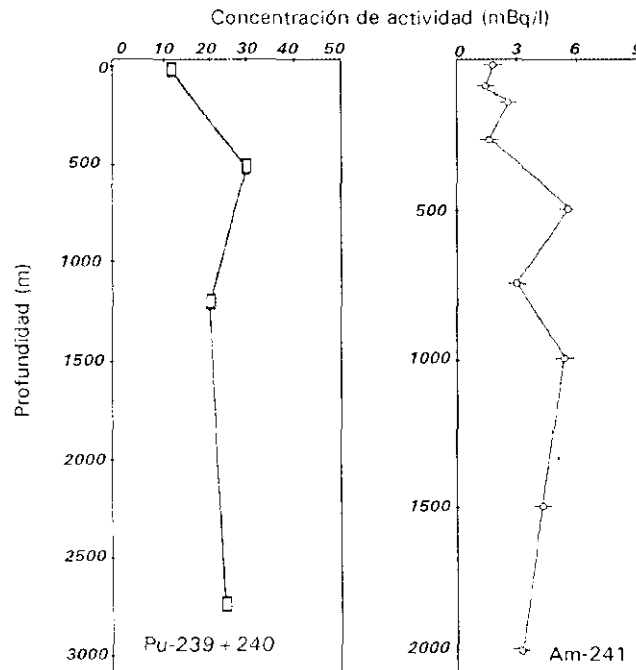


Figura 3.2 Distribución vertical de plutonio y americio en la columna de agua en el Mediterráneo occidental (Ballestra, 1980; Delfanti *et al.*, 1994)

La evolución temporal de la concentración de los radionucleidos en el Mediterráneo occidental muestra que las concentraciones medias de plutonio en agua de mar superficial disminuyeron de 43 mBq/m³ en 1973 (Murray y Fukai, 1978) a 34 mBq/m³ en 1982 (Ballestra *et al.*, 1984) y a 16 mBq/m³ en 1992 (Delfanti *et al.*, 1994). El inventario de Pu en la región de 1000-2000 metros de profundidad había aumentado entre el 33-46% en el periodo comprendido entre 1975 y 1990 (Fowler *et al.*, 1994). Estos datos ponen de manifiesto que el plutonio va desapareciendo progresivamente de la columna de agua para incorporarse a los sedimentos.

3.1.2 Cesio

La presencia de cesio en el medio ambiente se debe fundamentalmente a las explosiones nucleares en la atmósfera y a los vertidos realizados por las centrales nucleares y las fábricas de reprocesado de combustible irradiado. El accidente de Chernóbil aumentó de forma considerable el inventario de ¹³⁷Cs y ¹³⁴Cs en los países del norte y este de Europa, estableciéndose desde ese momento niveles de concentración pre y post-Chernóbil.

El cesio se encuentra disuelto como especie catiónica Cs⁺ en el agua de mar, no soliendo formar complejos con la materia orgánica. En aguas mediterráneas se comporta como un elemento conservativo, fijándose a la materia particulada suspendida en un porcentaje inferior al 1% (Livingston *et al.*, 1978). La forma química en la que es introducido al medio marino determina su posterior evolución. Polikarpov concluyó en 1973 que el ¹³⁷Cs proveniente del "fallout" generalizado estaba en un 70% en forma iónica soluble, en un 7% en la coloidal y en un 23% en la particulada. A pesar de su escasa afinidad por los sedimentos, el agua dulce transporta más cesio particulado que el agua de mar, ya que en el material terrígeno que arrastran los ríos abundan detritos arcillosos ricos en ilitas, a las que el cesio se asocia con mayor facilidad.

En el Mediterráneo occidental, la concentración de ¹³⁷Cs en agua de mar superficial presentaba un valor medio de 3.5±0.5 Bq/m³ en el periodo 1991-92 (Delfanti *et al.*, 1994). Antes del accidente de Chernóbil, la actividad del ¹³⁷Cs decreció desde 4.7±0.3 en 1977 (Fukai *et al.*, 1980) hasta 3.8±0.4 en 1982 (Calmet *et al.*, 1992). En el periodo 1986-89, posterior al accidente, varios investigadores detectaron un aumento en los niveles de ¹³⁷Cs (así como la presencia de

^{134}Cs) en la cuenca catalano-balear (Molero, 1992) y el golfo de León (Calmet *et al.*, 1988). Cuatro años más tarde, la concentración de ^{137}Cs decreció hasta alcanzar su nivel pre-Chernóbil, no siendo el ^{134}Cs detectado debido a su baja concentración. Esta disminución se debía a su desintegración ($T_{1/2} \text{ } ^{137}\text{Cs}$: 30.1 años; $T_{1/2} \text{ } ^{134}\text{Cs}$: 2.08 años) y a su dilución por mezcla con otras masas de agua.

El perfil vertical de distribución del ^{137}Cs en el Mediterráneo occidental (Figura 3.3) indica que su concentración disminuye con la profundidad, presentando un ligero aumento en la interfase agua-sedimento debido a la resuspensión de los sedimentos del fondo marino.

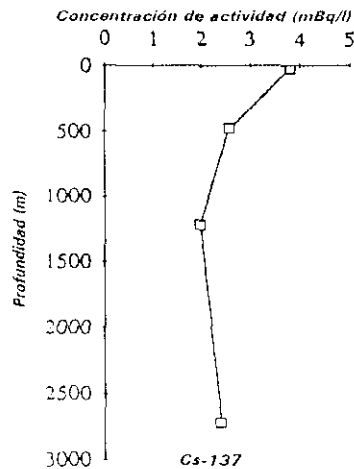


Figura 3.3 Distribución vertical de cesio en la columna de agua en el Mediterráneo occidental (Delfanti *et al.*, 1994)

3.2 INTERACCIÓN CON LAS PARTICULAS EN SUSPENSIÓN

El grado de adsorción de los radionucleidos naturales y artificiales al material particulado existente en la columna de agua se determina con el coeficiente de distribución K_d . Este parámetro

sólo es significativo en condiciones de equilibrio cuando el radioelemento considerado está presente en el medio en concentración traza. El coeficiente de distribución expresado en l/kg (Duursma y Gross, 1971) se define de la siguiente manera:

$$K_d = \frac{\text{Concentración radionucleido fase particulada (Bq / kg)}}{\text{Concentración radionucleido fase disuelta (Bq / l)}}$$

Los mecanismos o reacciones que controlan la adsorción de los radionucleidos a las partículas en suspensión no se conocen en su totalidad; según Edgington (1981), esta asociación puede producirse de diversas formas:

- por co-precipitación de un compuesto insoluble durante la formación de partículas autóctonas
- por incorporación a la biota y a sus productos de desecho (mudas, heces, etc.)
- por precipitación en la superficie de las partículas en suspensión
- por adsorción o intercambio iónico en la capa superficial de las partículas

3.2.1 Transuránicos: plutonio y americio

El plutonio y el americio presentan gran afinidad por la materia en suspensión de la columna de agua. La mayoría de los transuránicos introducidos al mar se asocia al material particulado descendente y acaba incorporándose a los sedimentos del fondo (Coughthrey *et al.*, 1984).

La interacción de los transuránicos con las partículas en suspensión está influida por diversos factores: el carbono orgánico disuelto, el pH del medio, la superficie de adsorción, los recubrimientos de Fe y Mn, etc.

Diversos estudios (Coughthrey *et al.*, 1984) han mostrado que las partículas más finas son las que presentan una mayor superficie de adsorción por unidad de masa, y por tanto mayores niveles de concentración de transuránicos. Estas partículas se recubren con cierta frecuencia de óxidos e hidróxidos de Fe y Mn aumentando su capacidad para adsorber plutonio y americio. En

el mar, la salinidad favorece la formación de coloides (formas pseudo solubles con un tamaño $<0.3 \mu\text{m}$) que pueden formar agregados sobre los que se adsorben los transuránicos. El pH alcalino del agua marina aumenta el poder de adsorción del Pu y el Am (Figura 3.4), siendo el coeficiente de distribución de estos elementos mayor en el agua salada que en ríos y lagos.

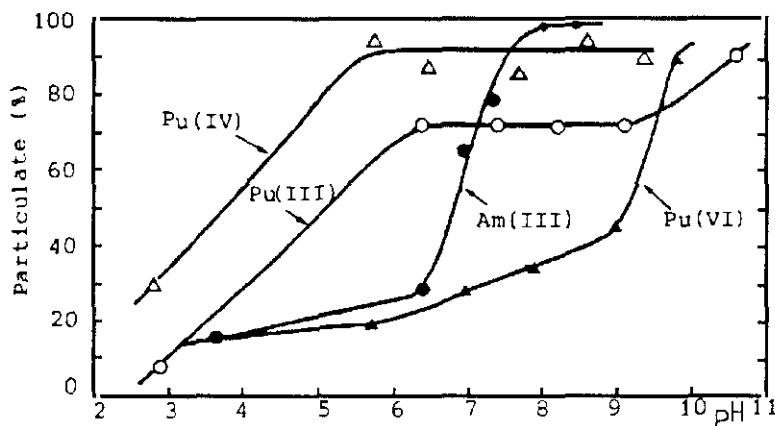


Figura 3.4 Porcentaje de formación de partículas de Pu (III, IV y VI) y Am (III) en el agua de mar en función del pH (Coughtrey *et al.*, 1984)

La asociación de los transuránicos al material particulado de la columna de agua aparece también regulado por su estado de oxidación. Diferentes observaciones realizadas por Nelson y Lovett (1981) han concluido que las fases reducidas del Pu (III+IV) presentan un valor de K_d 2 órdenes de magnitud superior al de las especies oxidadas Pu (V+VI).

En las zonas costeras biológicamente activas/receptoras de los aportes terrígenos, la interacción del Pu y el Am con las partículas es muy rápida. En el Mediterráneo el tiempo de residencia en el agua superficial se ha estimado en 11 y 5.5 años para el plutonio y el americio respectivamente (Papucci *et al.*, 1996). Esta diferencia confirma la mayor afinidad del Am a asociarse al material en suspensión y justifica su enriquecimiento en los sedimentos respecto al Pu. El estudio del cociente $^{241}\text{Am}/^{239-240}\text{Pu}$ en las fases soluble y particulada contribuye a

demostrar que el americio es eliminado de la columna de agua a mayor velocidad que el plutonio. Molero *et al.* (1995) calcularon una relación media Am/Pu de 0.083 ± 0.014 y 0.6 ± 0.3 en las fracciones soluble y particulada respectivamente, sugiriendo que la materia en suspensión se encuentra enriquecida en americio respecto al plutonio en un factor de 8 ± 4 .

En la cuenca occidental del Mediterráneo, Mitchell *et al.* determinaron en 1994 un coeficiente de distribución del orden de 10^5 l/kg para el plutonio total y de 10^6 l/kg para las especies reducidas de este elemento, Pu (III+IV). En aguas costeras, Molero *et al.* (1995) estimaron un K_d medio de $(1.4 \pm 0.5) \times 10^5$ l/kg para el Pu y de $(0.9 \pm 0.5) \times 10^6$ l/kg para el Am. Asimismo, Merino (1997) observó que en la plataforma continental el K_d del plutonio variaba en dos órdenes de magnitud ($0.08-8.6$) $\times 10^5$ l/kg, sin embargo, en aguas del mar abierto la fluctuación era mucho menor, presentando un valor medio de $(2.0 \pm 0.5) \times 10^5$ l/kg. Estudios llevados a cabo por Holm *et al.* (1980) pusieron de manifiesto que aproximadamente un 5% del $^{239+240}\text{Pu}$, un 6% del ^{238}Pu y un 10% del ^{241}Am en aguas del mar abierto estaban adheridos a las partículas en suspensión ya que eran retenidos por un filtro de tamaño de poro de $0.45 \mu\text{m}$. En aguas litorales, más ricas en material particulado, Molero *et al.* (1995) observaron que un $11 \pm 4\%$ de Pu y un $45 \pm 14\%$ de Am se encontraban asociados a la materia en suspensión de la columna de agua. Mitchell *et al.* (1994) estimaron que entre el 1% y el 7% del plutonio estaba en forma particulada ($<0.45 \mu\text{m}$) en el ecosistema marino de Palomares (Almería), con una concentración de material suspendido de 0.1 a 1.0 mg/l.

3.2.2 Cesio

Como se ha mencionado anteriormente, el cesio se comporta como un elemento muy soluble/conservativo en la columna de agua. La determinación de la actividad de este radioelemento en agua de mar se realiza generalmente en muestras sin filtrar, ya que se necesitaría un gran volumen (del orden de miles de litros) para poder detectar el ^{137}Cs asociado a las partículas en suspensión. Este motivo provoca que exista una escasez de datos sobre su porcentaje de asociación con el material particulado del agua de mar.

La interacción del ^{137}Cs con las partículas en suspensión ha sido estudiada por Stanners

y Aston (1981) en el estuario de Ravensglass, afectado por los vertidos de la fábrica de reprocesado de Windscale, actualmente Sellafield. El K_d calculado para este radionucleido está en el rango de 100 a 500 l/kg, varios órdenes de magnitud por debajo de los coeficientes de distribución estimados para los transuránicos Pu y Am. Estos investigadores analizaron los factores que influían en el coeficiente de distribución del ^{137}Cs : temperatura del medio, tiempo de contacto con el material suspendido, salinidad del medio, etc. Observaron que su K_d no dependía de la temperatura cuando la salinidad era baja; sin embargo, en ambientes salinos el valor del coeficiente de distribución disminuía en un 40% cuando la temperatura variaba de 1° a 20°C . Como se puede ver en la Figura 3.5 el aumento de la salinidad disminuye notablemente los valores de K_d . Se sugirió que la abundancia de los iones K^+ y Na^+ era la principal responsable del aumento de la salinidad del medio.

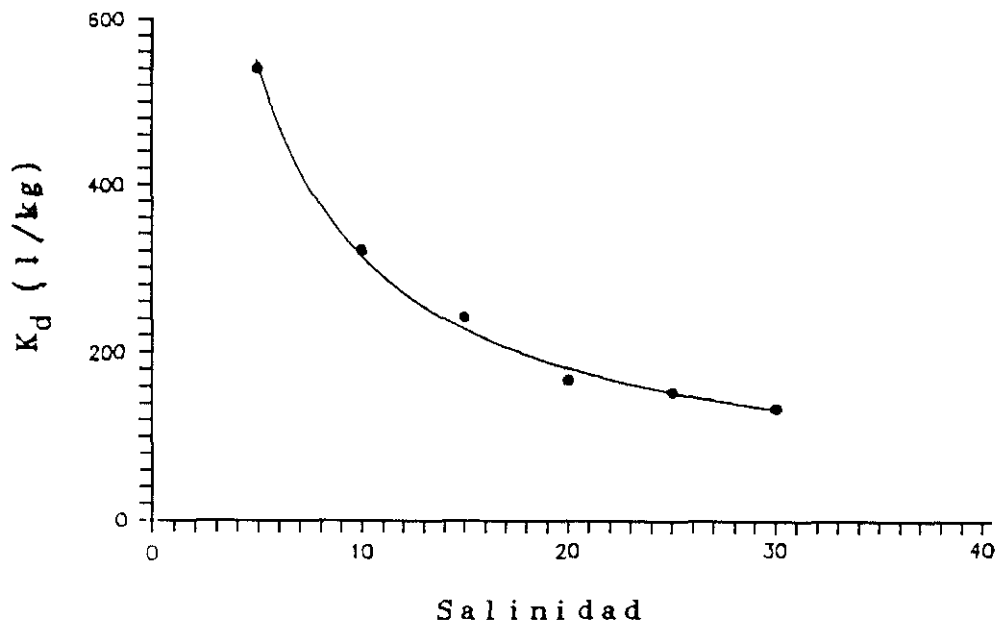


Figura 3.5 Variación del coeficiente de distribución de ^{137}Cs en función de la salinidad del medio (Stanners y Aston, 1981)

En el medio marino del Mediterráneo occidental, Jeandel *et al.* (1981) determinaron el coeficiente de distribución del ^{137}Cs en el río francés de Var ($\sim 10^4$ l/kg) y en su estuario al desembocar en el golfo de León ($\sim 10^3$ l/kg); esta disminución se debía al aumento de la salinidad del agua dulce al mezclarse con el agua de mar.

3.3 PROCESOS DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN EN EL SEDIMENTO

Los sedimentos marinos tienen una gran capacidad para almacenar radionucleidos, detectándose incluso en zonas alejadas de su foco de emisión y en aquellas donde la tasa de sedimentación es muy baja (fosas, llanuras abisales, etc.). El contacto entre los radionucleidos presentes en la fase acuosa (disueltos o asociados a partículas) y la superficie del sedimento se realiza mediante fenómenos de adsorción-desorción en su interfase.

Los fenómenos que suceden desde la incorporación de los radionucleidos al mar hasta su acumulación en el sedimento (Figura 3.6) son difícilmente determinables al estar influidos por multitud de factores; sin embargo, se pueden estudiar experimentalmente en el laboratorio simulando unas determinadas condiciones ambientales, o en áreas contaminadas concretas en las que las características del medio son conocidas.

En la interfase agua-sedimento diversos factores tales como el pH, la salinidad, etc. potencian o anulan los procesos de adsorción/desorción a las partículas (inorgánicas y biogénicas) y agua intersticial que constituyen el material sedimentario.

Una vez retenidos por el sedimento, los radionucleidos o bien son enterrados en profundidad, o bien son liberados, volviendo de nuevo a la columna de agua sobrenadante. Por lo tanto, la incorporación de radionucleidos al fondo marino puede ser un proceso reversible, convirtiéndose los sedimentos en una fuente potencial de radiactividad al medio.

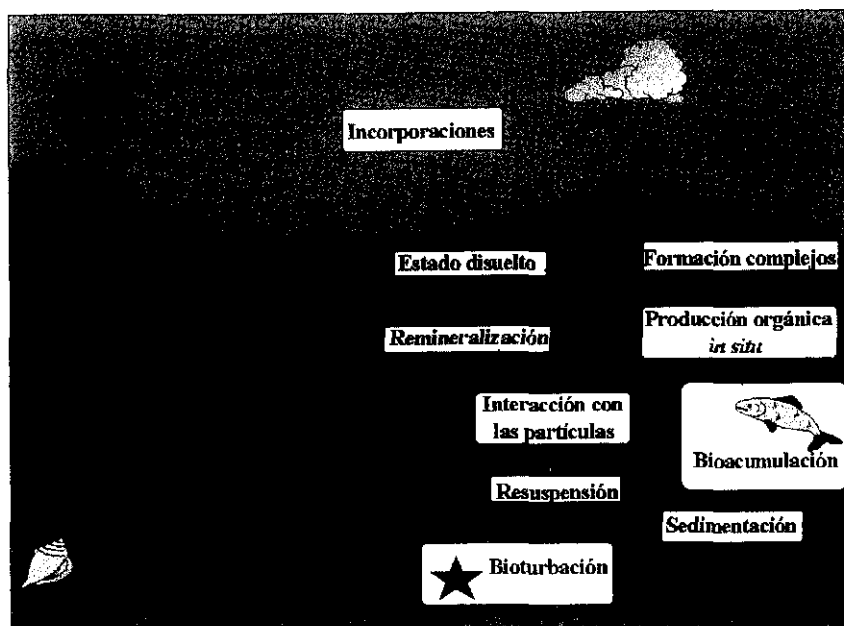


Figura 3. 6 Esquema del conjunto de las interacciones potenciales que sufren los radionucleidos incorporados al mar

3.3.1 Transuránicos: plutonio y americio

Los transuránicos se incorporan a los sedimentos por el depósito de las partículas en suspensión a las que se han asociado. La efectividad del arrastre y eliminación de las especies iónicas y coloidales del plutonio y el americio de la columna de agua es proporcional a la concentración de material suspendido y a la intensidad de su adsorción, determinada por sus coeficientes de distribución.

La velocidad de incorporación de los transuránicos al sedimento es generalmente alta en zonas costeras poco profundas donde la cantidad de materia en suspensión es elevada. Sin embargo, se puede inhibir su depósito si las partículas más finas a las que se encuentran fijados

son removidas por las corrientes de turbidez. En este caso, el proceso de incorporación al sedimento está condicionado por la formación de agregados de mayor tamaño. En ambientes oceánicos, la adsorción de plutonio y americio tiene un marcado carácter biogénico; los organismos marinos los acumulan y depositan, con un flujo que puede constituir entre el 60 y el 90% de la cantidad total de transuránicos incorporada en los sedimentos del fondo.

El papel desempeñado por los sedimentos en la acumulación de plutonio y americio depende de sus propiedades físico-químicas, de su capacidad de intercambio iónico, de su poder de retención en la interfase sólido/líquido, etc. (Coughtrey *et al.*, 1984).

Un elevado número de investigadores afirma que los transuránicos se concentran preferentemente en la fracción fina del sedimento debido a su mayor superficie de adsorción por unidad de masa. La composición mineralógica del sedimento también determina su capacidad para retener plutonio y americio. Higgs *et al.* (1983) concluyeron que existían dos posibles mecanismos de adsorción de los transuránicos a los sedimentos: por medio de la fracción de óxidos de Fe-Mn-Al y/o a través de la fracción de carbonatos. La presencia de ciertos compuestos orgánicos puede disminuir la adsorción de los transuránicos; sin embargo, algunos experimentos demuestran que el coeficiente de distribución del americio apenas varía con la presencia de ácidos húmicos (Clayton *et al.*, 1981).

La acumulación de los radionucleidos en los sedimentos no está sólo determinada por las características físico-químicas de los sedimentos y transuránicos, sino por las variables medioambientales (pH, salinidad, contenido en oxígeno, etc.) del ecosistema marino en el que se encuentran.

Diversos experimentos realizados en el laboratorio (Schell *et al.*, 1980; Sánchez *et al.*, 1981) analizaron la influencia de la salinidad y el pH sobre el coeficiente de distribución del americio: el efecto de la salinidad sobre el K_d era despreciable; sin embargo, éste aumentaba cuando el pH del medio se incrementaba de 4 a 10, reflejando un aumento en la hidrólisis del Am y su consiguiente adsorción en la superficie del sedimento. El aumento del K_d era más rápido en el rango de pH de 4 a 6 que cuando el pH era superior a seis, debido a la formación de especies coloidales que potenciaban su adsorción. Este mismo efecto fue observado por Murray y Fukai

en 1975 en el río Var: la adsorción del americio era de un 25% a un $\text{pH} < 6.5$ aumentando hasta un 90% cuando el pH estaba comprendido entre 6.5 y 8.5.

Una vez que los radionucleidos han sido incorporados por los sedimentos (partículas y agua intersticial), su evolución posterior está determinada por su difusión bien hacia el interior del sedimento (enterramiento en profundidad), bien hacia el exterior (migración hacia su superficie), por su potencial retorno a la columna de agua causada por alteraciones en el medio (cambio de pH, potencial redox, etc.) que provoquen su desorción de los componentes geoquímicos a los que se encuentran asociados, y/o por su dispersión física.

En las plataformas continentales, donde la velocidad de acumulación del sedimento es alta, las partículas que contienen los mayores niveles de transuránicos se cubren rápidamente de nuevo material sedimentario, inhibiéndose el intercambio de radionucleidos en la interfase agua-sedimento. Esta acumulación progresiva de sedimento produce una compactación en el mismo, provocando por un lado el enterramiento de los transuránicos unidos a las partículas y por otro un desplazamiento vertical hacia la superficie de los radioelementos presentes en el agua intersticial (Gascó, 1990).

Las migraciones verticales del plutonio y el americio están también potenciadas por la actividad biológica de los organismos bentónicos (poliquetos, gusanos, etc.), que pueden remover los 2 ó 3 cm superficiales cuando los sedimentos son fangosos y hasta los 30 primeros cm cuando son arenosos. El fenómeno de la bioturbación se considera responsable en muchos casos de la movilidad postdeposición de los transuránicos, dificultando la interpretación de sus perfiles de distribución en profundidad (Coughtrey *et al.*, 1984).

Diversos autores (Noshkin, 1980; Hetherington, 1978; Livingston y Bowen, 1976; Bowen *et al.*, 1976) observaron en distintos ecosistemas marinos (atolón de Enewetak, mar de Irlanda, bahía de Buzzards, EEUU) que los sedimentos no actuaban como sumideros de plutonio y americio, ya que sus inventarios disminuían con el tiempo, y sus perfiles de distribución presentaban máximos de concentración que se desplazaban y desaparecían hasta alcanzar un

decrecimiento exponencial con la profundidad. Ninguna de estas alteraciones fue advertida en el caso del cesio. Esta reducción en los niveles de transuránicos se explicó por sus mecanismos de desorción de las partículas sedimentarias, apuntándose que su resolubilización se debía al movimiento ascendente de las aguas intersticiales y a la formación de complejos aniónicos con ligandos orgánicos producidos por los organismos bénticos.

La resuspensión de los sedimentos causada por el oleaje, corrientes de turbidez, etc., puede provocar también la desorción de los transuránicos al perturbarse el equilibrio de adsorción-desorción en la interfase agua-sedimento. Este hecho se ha observado al hallarse un defecto de actividad en la superficie de sedimentos costeros recogidos en el golfo de Vera, Almería (Romero, 1991).

La potencial movilidad postdeposición de los transuránicos en los sedimentos se determina analizando su asociación con las diferentes fases geoquímicas constitutivas del sedimento. Las fracciones de plutonio y americio fácilmente disponibles (agua intersticial), asociadas a carbonatos, óxidos de Fe-Al-Mn, compuestos orgánicos, así como el porcentaje fuertemente retenido por las retículas cristalinas de las arcillas se pueden analizar mediante extracciones secuenciales realizadas con lixiviantes selectivos. Estas fases presentan una movilidad potencial diversa en función de un hipotético cambio en las condiciones medioambientales (pH, condiciones redox, contenido en oxígeno) características del ecosistema considerado.

En el ecosistema costero de Trombay (India) Matkar *et al.*, (1992) observaron que la mayoría del plutonio se encontraba asociado a sesquióxidos y materia orgánica, consideradas fases de movilidad reducida. Cook *et al.*, (1984) determinaron la asociación geoquímica de los transuránicos en Caithness (Gran Bretaña), resaltando que la mayor parte del Pu y el Am aparecía en las fracciones orgánica y residual (arcillosa), poco móviles. Otros autores obtuvieron diferentes porcentajes de asociación de plutonio y americio, con una mayor tendencia de este último a unirse a la fase de carbonatos, más móvil (Antón *et al.*, 1995). Incluso se ha apuntado la posibilidad de un diferente grado de asociación geoquímica de algunos de los isótopos del plutonio. Aragón *et al.* (1992), analizando suelos provenientes del área de Palomares (Almería) encontraron que el ^{238}Pu se asociaba preferentemente a fases más móviles (solubles) que el $^{239-240}\text{Pu}$, quizás debido a su mayor actividad específica y a la formación de radiocoloides durante los experimentos.

La dispersión física de los radionucleidos producida por el desplazamiento de los sedimentos marinos a los que están asociados se debe a:

- acción humana: puede producir el arrastre y traslocación de sedimentos en zonas costeras. Las más importantes son determinadas artes de pesca (redes de arrastre), modificación de las playas, construcción de puertos recreativos, actividades náuticas, etc.
- acción mecánica del oleaje, corrientes y mareas.
- acción filtradora de los organismos vivos.
- orografía submarina: favorece el movimiento de sedimentos por desplome en zonas de pendiente muy pronunciada y el transporte por corrientes de turbidez en formaciones geológicas submarinas (abanicos, cañones, etc.).

Los cañones submarinos que surcan los márgenes continentales, atravesando los taludes para llegar a las llanuras abisales se manifiestan como una de las mejores rutas de migración de sedimentos. Las corrientes de turbidez que se originan en las zonas de descarga de los ríos, de forma continua o como riada, favorecen el transporte de grandes volúmenes de material sedimentario hacia el mar profundo a través de los cañones. Estas formaciones geológicas son especialmente activas en márgenes continentales estrechos, y un ejemplo concreto lo constituye el cañón de Palomares, en el sudeste español, donde se localizan parte de las investigaciones presentadas en esta memoria.

3.3.2 Cesio

Cuando el ^{137}Cs se incorpora al agua de mar, más del 95% permanece en forma iónica soluble. Sin embargo, la presencia generalizada de cesio en sedimentos sugiere que la actividad planctónica y el depósito de partículas orgánicas e inorgánicas contribuyen a su migración descendente y posterior acumulación en el fondo oceánico.

La adsorción del cesio a los sedimentos está directamente relacionada con su contenido

en arcillas. Diversos experimentos han mostrado que la actividad de ^{137}Cs en sedimentos aumenta proporcionalmente con su contenido en ilitas, debido al intercambio iónico con el K^+ que contienen (Aston y Duursma, 1973). La incorporación del cesio a las ilitas se produce en dos etapas: el Cs^+ hidratado se adsorbe en las posiciones no saturadas de la red cristalina de la arcilla y posteriormente se sitúa entre las capas de silicatos por difusión (Cheng y Hamaguchi, 1968).

La distribución de las concentraciones de ^{137}Cs en perfiles sedimentarios reflejan su escasa migración en profundidad, con velocidades estimadas del orden de 10^{-9} cm/s (Stanners y Aston, 1981).

En cuanto a su desorción, experiencias llevadas a cabo por Schell *et al.* (1980) estimaron una disponibilidad del 10% para establecer reacciones de intercambio y ser liberado de nuevo a la fase líquida. Experimentos en laboratorio (Santschi *et al.*, 1983) indicaron que el ^{137}Cs puede removilizarse desde la fase sólida al agua intersticial por efecto de la compactación del sedimento.

Extracciones secuenciales realizadas en sedimentos afectados por las descargas de Sellafield (Cook *et al.*, 1984; McKay y Baxter, 1985) mostraron que el ^{137}Cs estaba asociado principalmente a la fracción arcillosa (ilitica), reteniéndose fuertemente en la estructura cristalina del mineral y en menor proporción (<5%) a la materia orgánica y a los recubrimientos de Mn de las partículas del sedimento. Su movilidad postdepósito en el medio se regula fundamentalmente por el transporte del propio material sedimentario, y en menor medida por la potencial disolución (causada por procesos diagenéticos) de los compuestos orgánicos y revestimientos de manganeso.

CAPÍTULO 4

TÉCNICAS DE MUESTREO DE SEDIMENTOS MARINOS

4.1 CAMPAÑA OCEANOGRÁFICA MED'91.....	68
4.1.1 Red de muestreo: cañón submarino de Palomares.....	69
4.2 CAMPAÑA OCEANOGRÁFICA MED'92.....	71
4.2.1 Red de muestreo: litoral mediterráneo español.....	72
4.3. TÉCNICAS DE MUESTREO DE SEDIMENTOS.....	74
4.3.1 Draga “box-corer”.....	74
4.3.2 Draga “gravity-corer”.....	77

Los estudios experimentales de contaminación en el medio marino engloban diversas actividades, tales como la recogida de muestras, su transporte y almacenamiento, análisis químico, medida, tratamiento e interpretación de los datos producidos, modelización, etc. Una de las fases más importantes en este tipo de investigaciones lo constituye la obtención de muestras representativas del ecosistema considerado, dado que la validez de los datos finales resultantes del estudio está condicionada por la calidad del muestreo.

En general, la obtención de muestras marinas se realiza desde un buque oceanográfico provisto de tecnología avanzada. Ésta permite conocer: el posicionamiento geográfico del barco vía satélite, la topografía del fondo marino mediante sondas de barrido lateral y la profundidad a la que se halla el muestreador a través de la señal emitida por un “pinger”. También debe estar provisto de la maquinaria adecuada (tornos, grúas, etc.) para recoger grandes pesos como son las dragas y las botellas de gran volumen utilizadas. El proceso de obtención de muestras marinas es complejo, laborioso y costoso, debido a la escasa disponibilidad de buques oceanográficos equipados adecuadamente y con personal cualificado en el manejo de los muestreadores.

Las técnicas empleadas para obtener muestras marinas de distinta naturaleza (agua, partículas en suspensión, biota, sedimentos) son diversas y están condicionadas por el tipo de investigación que se realiza: estudio del movimiento de las masas de agua, estudio de la asociación de los contaminantes al material particulado de la columna de agua y su distribución en los distintos eslabones de la cadena alimentaria, estudio del depósito en los sedimentos del fondo, etc.

El estudio de la dinámica sedimentaria de los radioelementos considerados en esta memoria (Pu, Am, Cs) ha supuesto la utilización de diversas técnicas de muestreo. En este capítulo se describen dichas técnicas, empleadas en la obtención de sedimentos marinos recogidos a lo largo del margen mediterráneo español durante las campañas oceanográficas *Med'91* y *Med'92*. La draga “gravity corer” se ha empleado para obtener testigos muy largos que permiten determinar la penetración de los radionucleidos en profundidad. La draga “box-corer” se ha utilizado para recoger testigos de sedimento de hasta 40 cm de longitud para obtener sus perfiles de distribución y tasas de acumulación.

4.1 CAMPAÑA OCEANOGRÁFICA MED'91

La campaña oceanográfica Med'91 se realizó entre el 19 de julio y el 2 de agosto de 1991 a bordo del buque oceanográfico de bandera italiana Bannock (Figura 4.1), perteneciente al Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR). El muestreo fue organizado y financiado por el Ente per le Nuove Tecnologie, l'Energie e l'Ambiente (ENEA) y contó con la colaboración, entre otras instituciones, de la Universidad Autónoma de Barcelona (UAB), el Instituto Español de Oceanografía (IEO) y el University College of Dublin (UCD).



Figura 4.1 Buque oceanográfico Bannock (Papucci y Delfanti, 1991)

Los principales objetivos del CIEMAT en esta campaña consistían en: a) estudiar los perfiles de distribución y depósitos acumulados (inventarios) de plutonio, americio y cesio en los sedimentos del cañón submarino que caracteriza la orografía del ecosistema marino adyacente a

Palomares (Golfo de Vera) y, b) determinar el papel desempeñado por dicho cañón en el transporte del material sedimentario depositado en la plataforma continental hasta la llanura abisal (Med'91).

4.1.1 Red de muestreo: cañón submarino de Palomares

La red de muestreo consistió en una malla de 8 estaciones en las que se recogieron testigos de sedimento marino. Estas estaciones estaban situadas en el ramal norte del cañón de Palomares, en áreas afectadas por el aporte terrígeno estacional de las ramblas de los ríos Almanzora y Aguas. La Figura 4.2 muestra su localización a diferentes profundidades: plataforma continental (<200 m), talud y llanura abisal (>1000 m).

El cañón de Palomares no constituye un fenómeno aislado en el margen continental del SE de la Península Ibérica, caracterizado por su singular morfología, y en el que son relativamente abundantes accidentes del tipo de montes y plataformas submarinas, cañones submarinos, etc. Este hecho se debe a las especiales características evolutivas que concurren en la zona, en la que los procesos volcánicos han colaborado en la formación de relieves elevados, mientras que la actividad tectónica define directrices estructurales en las que los agentes erosivos resultan más activos.

La génesis de dicho cañón submarino está ligada a las directrices estructurales anteriormente aludidas. Las condiciones climáticas de la región donde se encuentra generan, con periodicidad estacional, fuertes precipitaciones que dan lugar a riadas. Durante estos periodos se transportan enormes volúmenes de material terrígeno que se adentran en el mar a gran velocidad. Este material terrígeno va depositándose en el margen continental a medida que pierde su energía. Debido a la singular orografía submarina de la plataforma, los sedimentos acumulados pueden desplomarse y dar lugar a avalanchas que originan corrientes de turbidez. Estos flujos de material particulado pueden alcanzar velocidades de 100 km/h en el talud y están íntimamente ligadas al transporte de sedimentos costeros hacia el mar profundo para formar las llanuras abisales (Anguita y Moreno, 1980; Gardner, 1989).

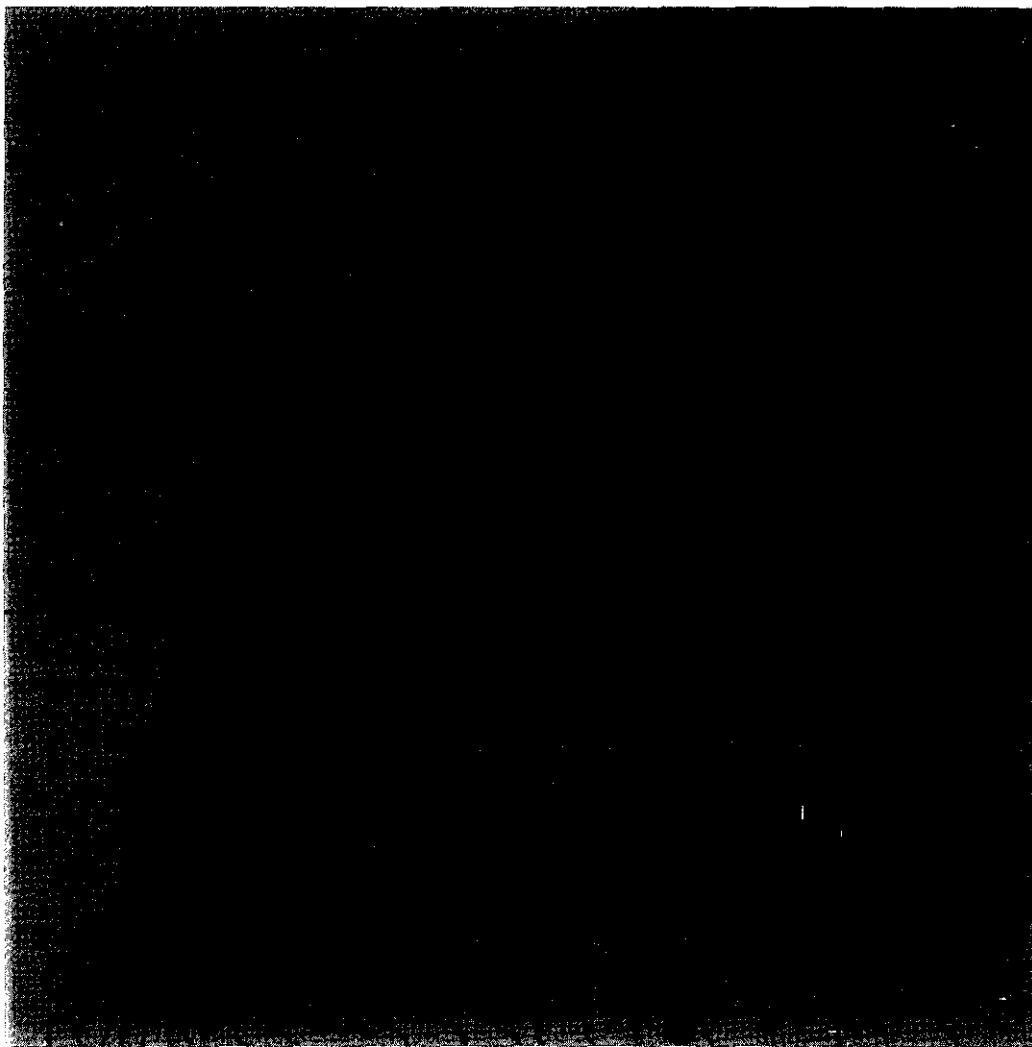


Figura 4.2. Localización de las estaciones de muestreo de la campaña oceanográfica Med'91

El cañón de Palomares ($37^{\circ} 05' N$) se extiende en orientación predominante oeste-este prácticamente desde la costa hasta unos 48 km del litoral, alcanzando profundidades de 2500 metros. El cañón se forma a partir de dos valles principales, que se unen a 1500 m de profundidad. Estas depresiones se inician en la prolongación hacia el mar de los diferentes cursos fluviales existentes en la zona: los ríos Almanzora y Aguas, en el caso de la rama norte, y la rambla del río Alías para el valle situado más al sur. En su primera mitad, el ramal norte corre en sentido predominante oeste-este; en su segunda mitad, más profunda, presenta una orientación norte-sur.

después de una marcada inflexión alrededor de la isobata de 1000 m. El valle sur del cañón se extiende en dirección oeste-este hasta la llanura abisal (IGME, 1982). La pendiente longitudinal del cañón es acusada, cuantificándose en un 7% de media en su tramo superior, que abarca desde los fondos someros hasta la isobata de 1500 metros. A partir de ese punto, el perfil se hace mucho más tendido, presentando una pendiente media del orden del 1.7%. Las pendientes transversales en la rama norte, al menos en los primeros 1500 metros, presentan valores del orden del 15-20%, disminuyendo a medida que se incrementa la profundidad.

En la Tabla 4.1 se listan las estaciones donde se recogieron muestras de sedimento, así como sus coordenadas, profundidad, y la técnica de muestreo utilizada.

Tabla 4.1. Localización de las estaciones muestreadas en la campaña oceanográfica *Med'91*

Estación	Coordenadas	Profundidad (m)	Técnica de muestreo
PASD15	37°-13-89 N 01°-44-90 O	60	Box-corer
PASD13	37°-11-21 N 01°-47-57 O	57	Box-corer
PASD17	37°-09-93 N 01°-49-74 O	71	Box-corer
PASD05	37°-10-74 N 01°-46-29 O	95	Box-corer
PASD16	37°-11-93 N 01°-43-20 O	582	Box-corer
PASD08	37°-06-45 N 01°-41-63 O	1092	Box-corer
PASD07	37°-09-46 N 01°-37-27 O	1025	Box-corer
PASD04	36°-58-22 N 01°-35-67 O	1490	Box-corer

4.2 CAMPAÑA OCEANOGRÁFICA MED'92

La campaña oceanográfica *Med'92* se realizó entre el 11 y el 30 de agosto de 1992 a bordo del buque oceanográfico de bandera italiana *Urania* (Figura 4.3), perteneciente al Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR). El muestreo fue organizado y financiado por el Ente per le Nuove Tecnologie, l'Energie e l'Ambiente (ENEA) y contó con la colaboración, entre otras instituciones, de la Universidad Autónoma de Barcelona (UAB) y el University College of Dublin (UCD).

Los principales objetivos del CIEMAT en esta campaña consistían en: a) obtener los

perfiles de distribución y depósitos acumulados (inventarios) de plutonio, americio y cesio en sedimentos a lo largo del litoral mediterráneo español, y b) establecer la máxima penetración de los transuránicos en los sedimentos del ecosistema marino de Palomares (Med'92).

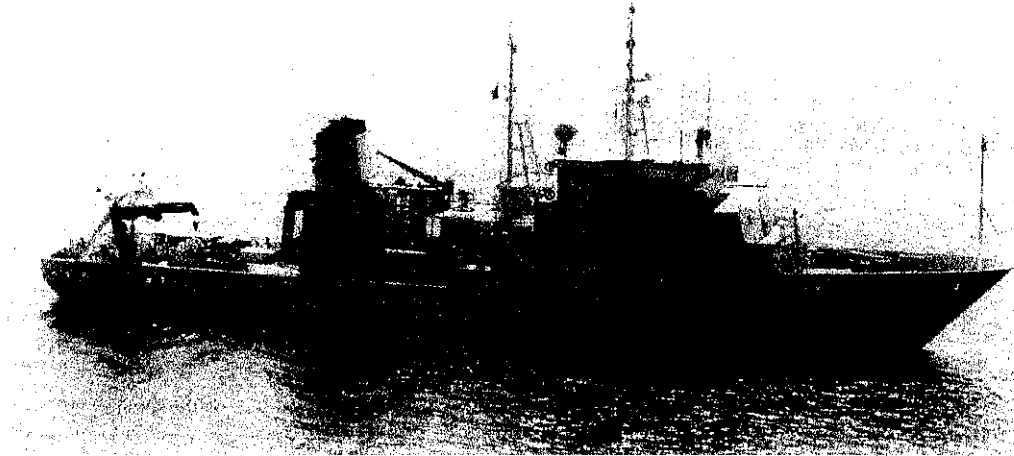


Figura 4.3 Buque oceanográfico Urania (Papucci y Delfanti, 1992)

4.2.1 Red de muestreo: litoral mediterráneo español

La red de muestreo consistió en una malla de 6 estaciones en las que se recogieron testigos de sedimento marino. Estas estaciones estaban distribuidas a lo largo del litoral costero peninsular y balear. También se recogieron 2 testigos de sedimento de 1 metro de profundidad en el área de máximo depósito de Pu y Am en el ecosistema marino de Palomares. La Figura 4.4 muestra la localización de los puntos de muestreo.

La plataforma continental, aunque representa sólo un 20% de la superficie total del Mediterráneo, es una zona de gran interés para los estudios de contaminación al presentar una alta productividad biológica, una intensa actividad pesquera y la mayor concentración de contaminantes. El cálculo de los inventarios de radionucleidos en estas áreas permite establecer la distribución geográfica del peso radiactivo en el Mediterráneo español y adquirir un

conocimiento más profundo del ciclo biogeoquímico de los radionucleidos en el medio marino.

Las estaciones de muestreo se seleccionaron por ser las zonas más representativas del litoral mediterráneo español:

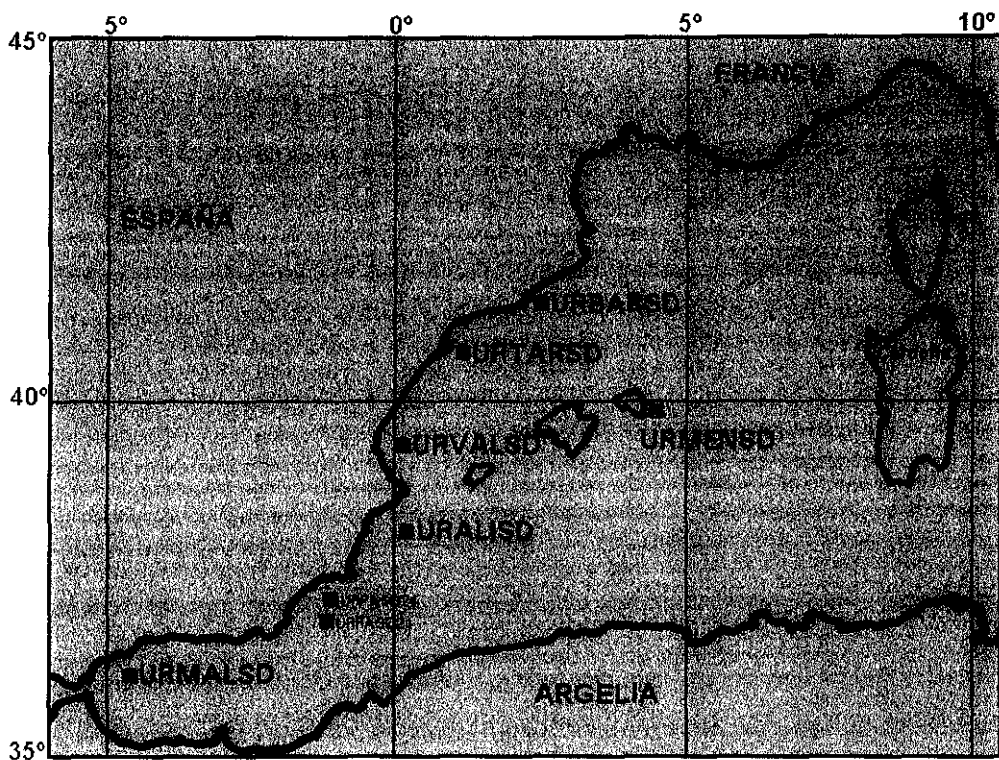


Figura 4.4 Localización de las estaciones de muestreo de la campaña oceanográfica Med'92

· Barcelona (URBARSD): zona con una alta tasa de sedimentación, enfrente de la desembocadura del río Besós. Su curso fluvial atraviesa una región industrial y recibe las descargas de las fábricas situadas en su ribera.

· Tarragona (URTARSD): se sitúa en el área de influencia del delta del Ebro. Este río, que atraviesa regiones deforestadas recoge los efluentes líquidos de la CN de Ascó e incorpora cantidades notables de sedimentos arcillosos al margen continental adyacente.

· Valencia (URVALSD): se encuentra en la zona de influencia de la CN de Cofrentes a través de sus vertidos al río Júcar. Esta región es atravesada por un abanico submarino

que puede jugar un papel destacado en el depósito del material particulado en suspensión.

·Alicante (URALISD): área representativa del nivel de fondo radiactivo mediterráneo, al no encontrarse afectada por la contribución de cursos fluviales.

·Málaga (URMALSD): se localiza en el margen costero del mar de Alborán, donde se detecta la influencia del agua atlántica que penetra en el Mediterráneo a través del Estrecho de Gibraltar. También recibe cantidades apreciables de material particulado del desierto del Sáhara.

·Menorca (URMENS): zona de sedimentación característica balear.

En la Tabla 4.2 se detallan las estaciones donde se recogieron muestras de sedimento, así como sus coordenadas, profundidad, y la técnica de muestreo utilizada.

Tabla 4.2 Localización de las estaciones de muestreo de la campaña oceanográfica *Med'92*

Estación	Coordenadas	Profundidad (m)	Técnica de muestreo
URBARSD	41°-26-02 N 02°-20-50 E	53	Box-corer
URTARSD	40°-45-11 N 01°-04-92 E	90	Box-corer
URVALSD	39°-23-62 N 00°-01-35 E	135	Box-corer
URALISD	38°-40-64 N 00°-05-74 E	200	Box-corer
URMALSD	36°-14-50 N 05°-07-07 O	360	Box-corer
URMENS	39°-51-86 N 04°-32-98 E	553	Box-corer
URPASD21	37°-08-51 N 01°-46-22 O	252	Gravity-corer
URPASD24	37°-11-00 N 01°-45-35 O	340	Gravity-corer

4.3. TÉCNICAS DE MUESTREO DE SEDIMENTOS

Se han utilizado dos técnicas de muestreo para obtener testigos de sedimentos marinos: la draga “box-corer” y la draga “gravity-corer”.

4.3.1 Dragas “box-corer”

La draga “box-corer” utilizada en este trabajo es una modificación del muestreador Reineck (Papucci *et al.*, 1986). Está fabricada íntegramente en acero inoxidable y consta de:

- un soporte externo a modo de trípode
- un testigo que contiene 40 anillos de plástico duro de 1 cm de espesor para facilitar el seccionado del sedimento
- un seccionador que permite ir elevando progresivamente la muestra para su inmediato tratamiento a bordo

La draga se lanza al mar suspendida de un cable de acero accionado por una grúa. Al llegar a la superficie del fondo marino se incrusta en él debido a su peso, cerrándose cuando se eleva mediante un sistema de palas. Finalmente se iza hasta la superficie del barco con la grúa.

Esta técnica de muestreo está especialmente indicada para estudios radioquímicos y geológicos, permitiendo la obtención de testigos de sedimento con un diámetro de 18.5 cm y una longitud de 40 cm. Con estas dimensiones es posible la separación de un anillo externo de 1 cm de espesor que elimina los posibles efectos de contaminación por arrastre y proporciona suficiente cantidad de sedimento para analizar los radionucleidos. En las Figuras 4.5 y 4.6 se puede observar la draga “box-corer” cuando se lanza al mar desde un buque oceanográfico y cuando se recoge a bordo con la muestra de sedimento.

Una vez obtenido el testigo de sedimento se procede a su seccionado “in situ” en capas de 1 cm de espesor (Figura 4.7). Durante este proceso se van anotando en el cuaderno de campaña diversas observaciones (cambio de textura, color, existencia de biota, etc.) respecto a cada sección de la muestra recogida, ya que el aspecto general del sedimento puede variar notablemente (Figura 4.8). La posibilidad de realizar esta operación a bordo tiene la ventaja de evitar la migración de los elementos en el interior del sedimento al variarse las condiciones de presión, temperatura y potencial redox una vez que el testigo se encuentra en la superficie.

Las muestras se introducen en botellas de plástico prepesadas y debidamente etiquetadas que se almacenan en la cámara frigorífica del barco, evitándose de esta manera la pérdida de agua y la descomposición de la materia orgánica.

Finalmente, las muestras son transportadas en un camión isoterma al CIEMAT, donde son pretratadas, analizadas y medidas.

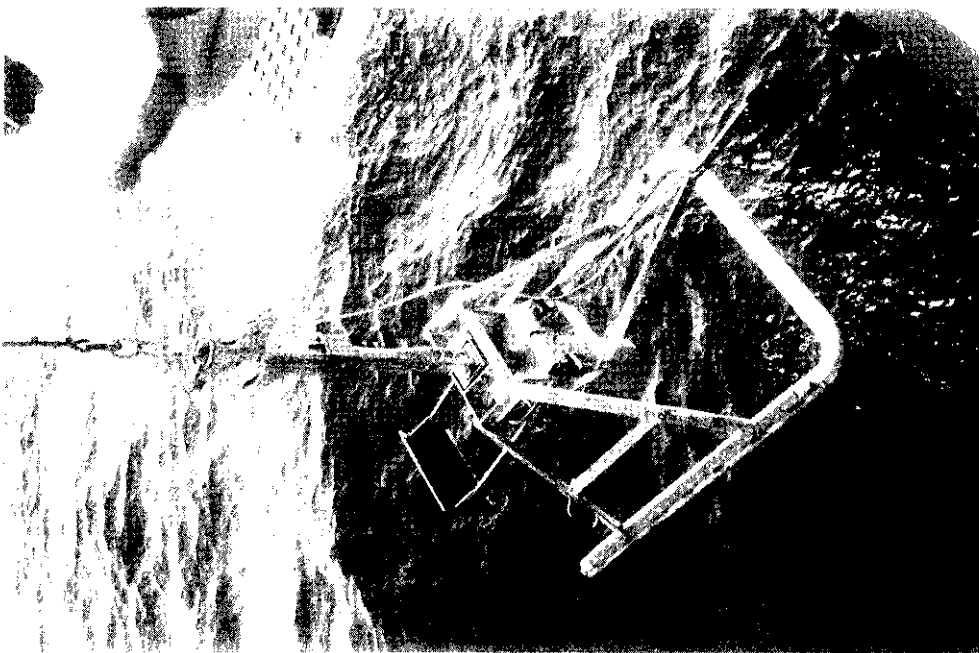


Figura 4.5 Lanzamiento de la draga "box-corer" al mar

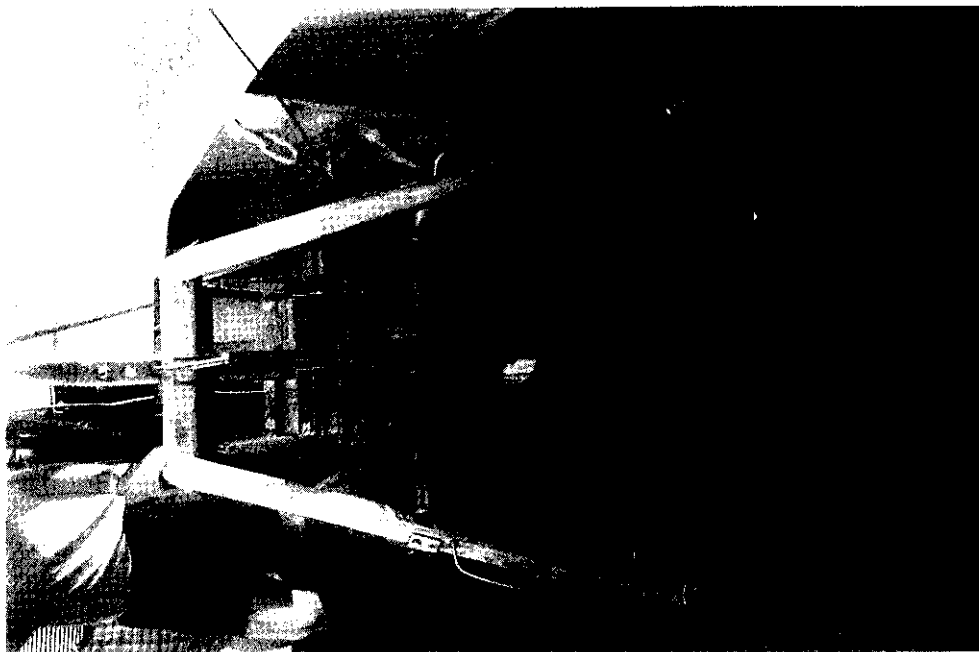


Figura 4.6 "Box-corer" después de recoger una muestra de sedimento



Figura 4.7 Seccionamiento "in situ" de un testigo de sedimento marino

4.3.2 Draga "gravity-corer"

La draga "gravity-corer" empleada en este trabajo (Figura 4.9) está especialmente diseñada para obtener testigos de sedimentos marinos de gran longitud. Se utiliza fundamentalmente en estudios de migración en profundidad de diversos contaminantes.

El "gravity-corer" consta de una plomada de 300 kg de peso colocada en la parte superior y un tubo de acero de 8 cm de diámetro, una longitud de 1 metro y un espesor de 1 cm. En su extremo inferior aparece biselado y revestido de una aleación que contiene iridio para evitar

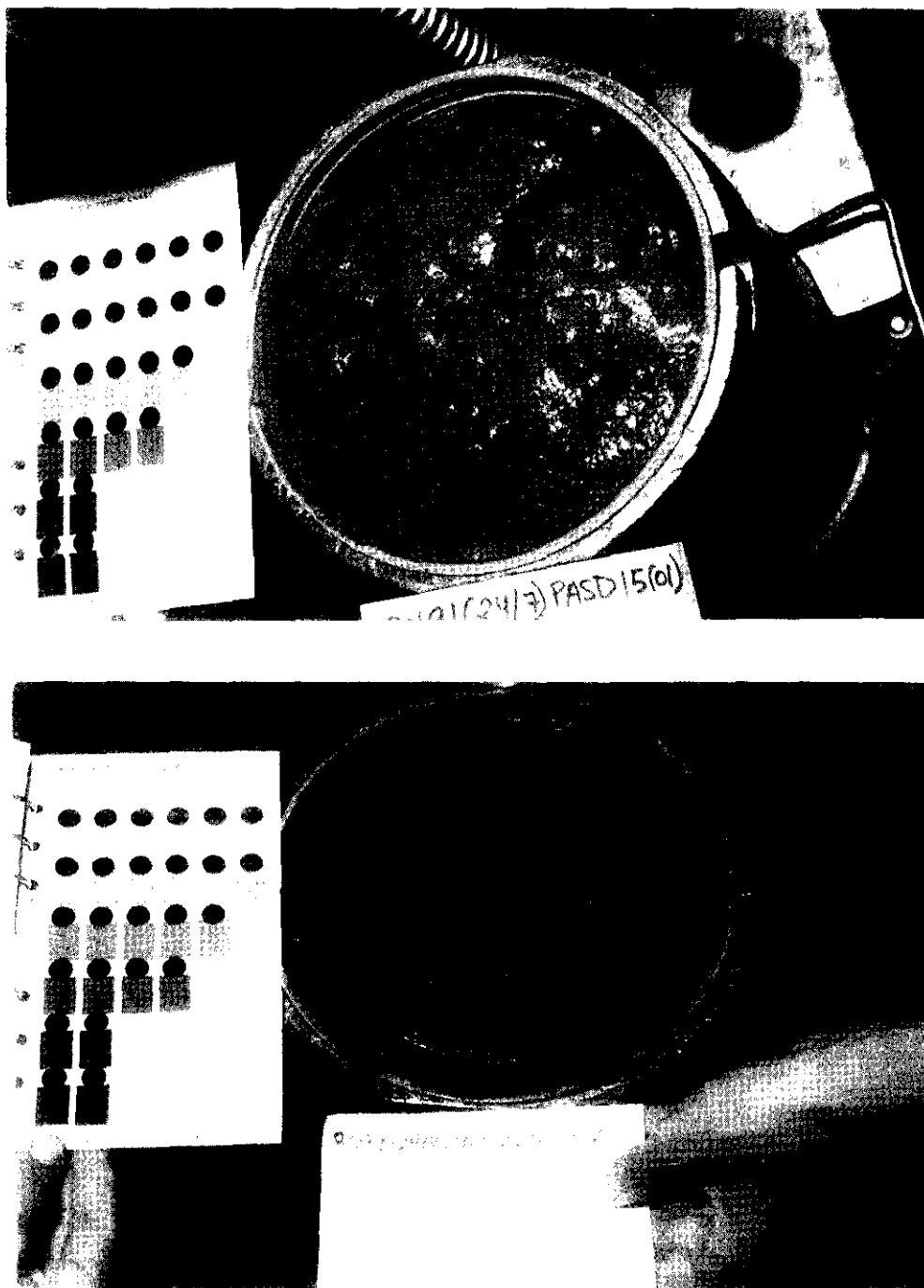


Figura 4.2. Aspecto general de una muestra de sedimento marino antes (foto superior) y durante (foto inferior) su secado.

deformaciones en el borde del tubo. En el interior de dicha prolongación se dispone un tubo de plástico duro de 1 m de longitud y 7 cm de diámetro donde queda retenida la muestra de sedimento marino. Esta draga se lanza al mar en posición horizontal, y una vez en el agua se coloca verticalmente con la ayuda del torno del barco (Figura 4.10). Debido a su peso se incrusta en el sedimento, izándose luego con la ayuda del torno hacia la superficie.

El cilindro de plástico conteniendo el testigo se introdujo en la cámara frigorífica del barco. Después fue trasladado al CIEMAT en un camión isotermo. Una vez en el laboratorio (Figura 4.11) se procedió a su seccionado en capas de 5 cm de longitud que fueron posteriormente pretratadas, analizadas y medidas.

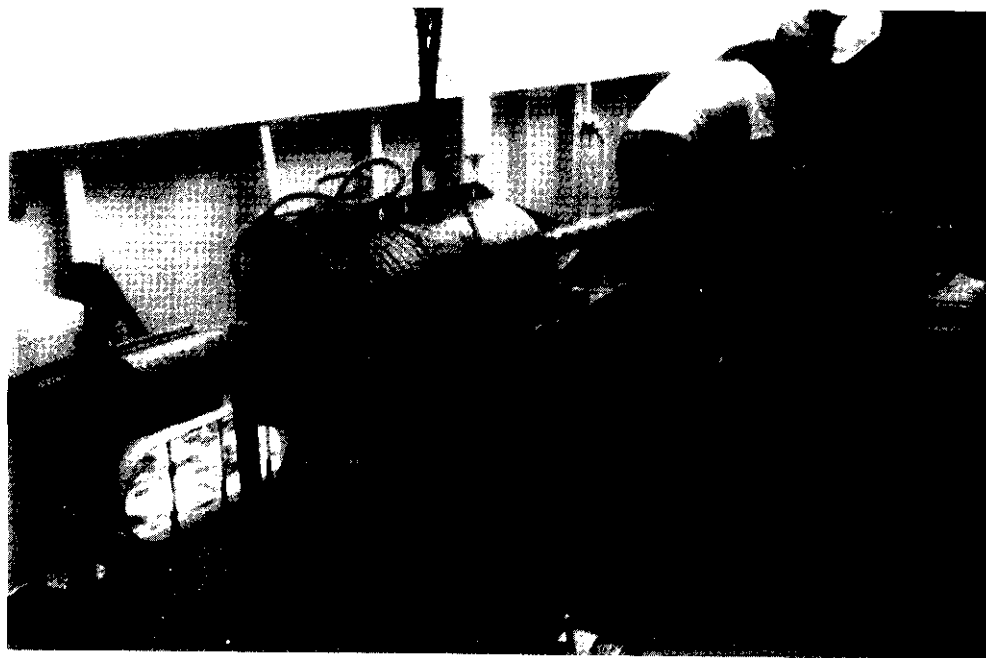


Figura 4.9 Aspecto general de la draga "gravity corer" empleada en este trabajo

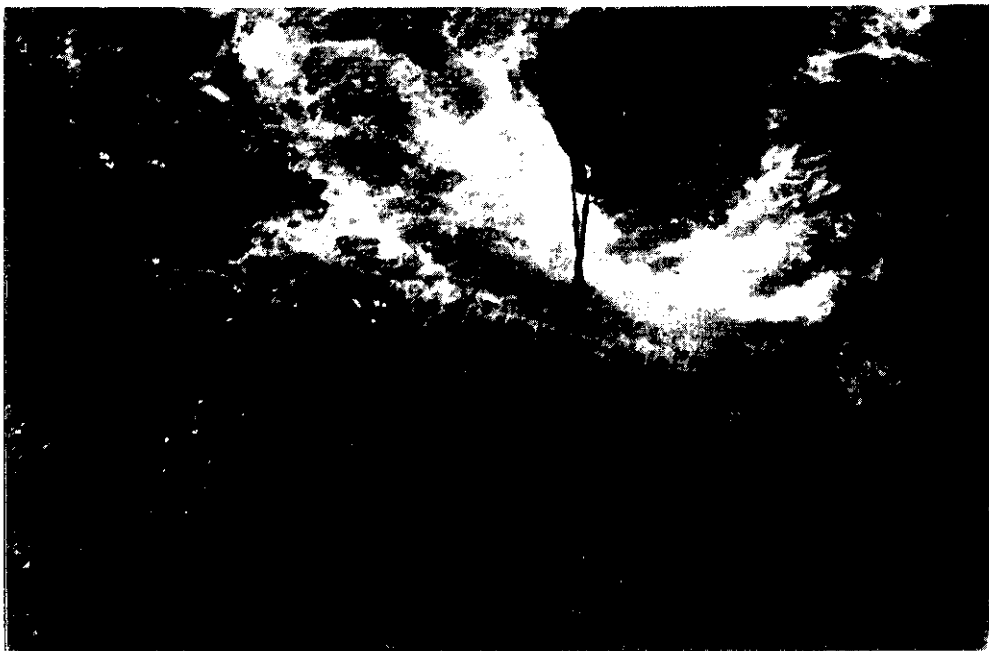


Figura 4. 10 Lanzamiento de la draga "gravity-corer" al mar

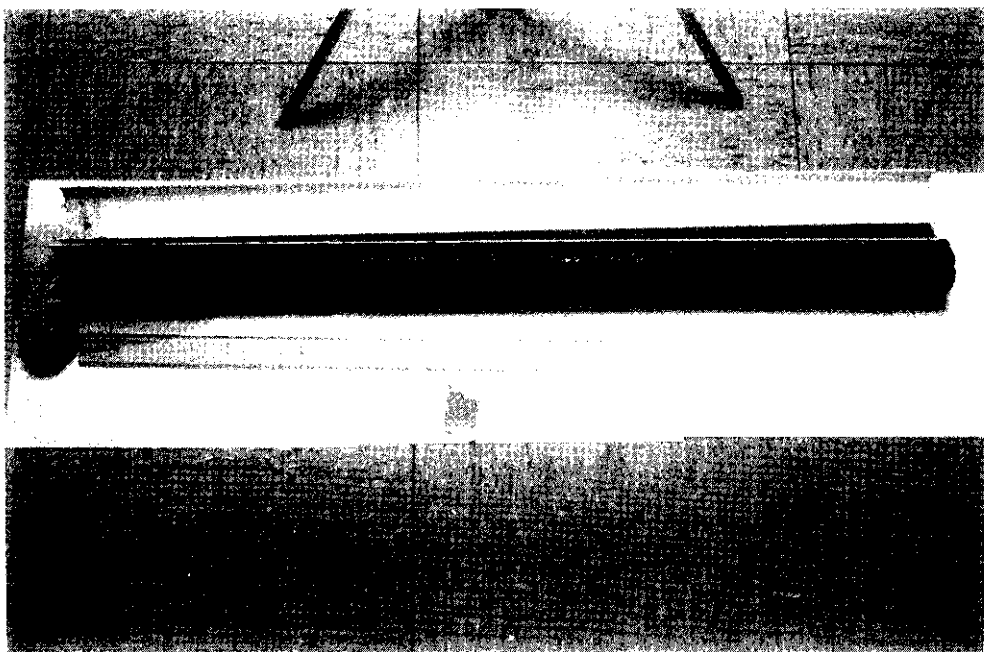


Figura 4. 11 Aspecto del testigo de sedimentos recuperado al hacer uso de la draga "gravity-corer"

CAPÍTULO 5

TÉCNICAS DE ANÁLISIS DE RADIONUCLEIDOS

5.1 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA	85
5.2 DETERMINACIÓN ANALÍTICA DE PLUTONIO Y AMERICIO	86
5.2.1 Extracción, adición de trazadores y concentración	87
5.2.2 Separación radioquímica	92
5.2.2.1 Extracción líquido-líquido	93
5.2.2.2 Resinas de intercambio iónico	94
5.2.2.3 Resinas de extracción cromatográfica	99
5.2.3 Determinación de ²⁴¹ Pu	102
5.3 EXTRACCIÓN SECUENCIAL DE PLUTONIO, AMERICIO Y CESIO	105
5.3.1 Capacidad global de extracción	108
5.3.2 Reactivos extractantes: especificidad	109
5.3.3 Extracción de la materia orgánica	112
5.4 PREPARACIÓN DE FUENTES ALFA	113

Los métodos analíticos que se emplean para medir las concentraciones de los contaminantes radiactivos (radionucleidos naturales, transuránicos y productos de fisión) en el medio marino varían en función de la naturaleza de la matriz a tratar (agua, partículas en suspensión, sedimentos y biota), de la cantidad y abundancia de interferentes químicos y radioquímicos, del tamaño de la muestra, etc.

La determinación de radionucleidos de vida larga emisores de partículas alfa (^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am) en concentraciones de actividad extremadamente bajas (nivel ultratrazo, del orden de las ppb o inferiores) exige el desarrollo y aplicación de una metodología analítica compleja. Por un lado, se debe concentrar el radioelemento de interés hasta una cantidad medible y por otro, aislarlo de los posibles interferentes químicos, tales como metales y lantánidos, y radioquímicos (radionucleidos de origen natural) existentes en la muestra, obteniéndose de esta manera microdepósitos homogéneos aptos para ser medidos por espectrometría alfa. La medida de ^{241}Pu puede realizarse directamente por centelleo líquido de bajo fondo o cuantificando el ^{241}Am generado durante 1-2 años en discos antiguos de plutonio. La determinación del ^{137}Cs se realiza directamente por espectrometría gamma, no siendo necesario un tratamiento radioquímico previo a la medida.

En este capítulo se exponen los procedimientos analíticos utilizados para determinar la concentración de actividad de plutonio y americio en muestras de sedimentos marinos. También se explica el método de lixiviación secuencial empleado para determinar la asociación preferente de los transuránicos (plutonio y americio) y el cesio a los distintos componentes geoquímicos constitutivos de los sedimentos del litoral mediterráneo español.

En general, desde la recogida de la muestra a bordo de un buque oceanográfico hasta la cuantificación por espectrometría del transuránico de interés, la metodología empleada incluye varias etapas: preparación de la muestra, extracción, concentración, separación radioquímica, obtención de la fuente alfa y medida.

La preparación de la muestra consiste en acondicionarla mediante una serie de operaciones que permitan su posterior tratamiento radioquímico: almacenamiento, secado (o liofilización), molidura, homogeneización, calcinación, etc.

La extracción cuantitativa de los transuránicos de la matriz sólida suele realizarse con ácidos fuertes, a la vez que prepara el medio para la adición de los trazadores, empleados para calcular el rendimiento químico de los análisis.

La concentración implica el arrastre de los radionucleidos de interés mediante coprecipitaciones sucesivas, consiguiéndose la eliminación de determinadas impurezas remanentes en los líquidos sobrenadantes.

La separación radioquímica es una de las etapas más importantes teniendo por objeto aislar el radionucleido de interés de elementos estables y/o radiactivos presentes en la matriz que pudieran interferir en su determinación. Suele realizarse utilizando varias técnicas analíticas tales como el intercambio iónico, la extracción cromatográfica, etc.

La preparación de una fuente alfa se lleva a cabo mediante evaporación directa del elemento o su depósito electroquímico, obteniéndose una micropelícula fina y homogénea que no distorsiona la energía de las partículas alfa emitidas y permite la obtención de un espectro de alta resolución.

5.1 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

Las muestras de sedimento marino fueron transportadas desde el puerto de atraque hasta el Laboratorio de Radiología Acuática del CIEMAT en arcones frigoríficos, para asegurar su completa congelación hasta el comienzo de los análisis.

Una vez en el laboratorio, se determinó su peso húmedo. Dependiendo del tipo de análisis a realizar (cuantificación global del contenido en transuránicos/extracción secuencial) se efectuaron dos tipos de tratamiento para eliminar el agua: desecación o liofilización. Algunos sedimentos se desecaron en una estufa a una temperatura de 50-55°C hasta peso constante; este peso se anotó como peso seco. Otras muestras se liofilizaron, eliminando el agua congelada por sublimación a vacío. La determinación del peso húmedo/seco permite calcular la porosidad del sedimento, proporcionando datos sobre su textura que pueden ser valiosos en la posterior interpretación de los resultados.

Después de la etapa de secado la muestra de sedimento queda apelmazada, siendo necesaria su homogeneización mediante molturación bien en un mortero de porcelana bien en un molino de bolas de acero. En el caso de los testigos de sedimento, se comienza siempre por las capas más profundas (niveles más bajos de radionucleidos) y se asciende progresivamente hasta alcanzar la capa superficial, donde suele obtenerse una concentración de radioelementos superior. El mortero, almirez y bolas de acero se descontaminan después de cada operación con HNO₃ en caliente y H₂O₂.

En el caso de sedimentos arenosos (generalmente cercanos a las playas) se encuentran a menudo piedras, conchas y residuos de naturaleza diversa que son eliminados mediante cribado con tamices de nylon de 1x1 mm de luz. La eliminación de este tipo de materiales no constituye una pérdida del radionucleido en el análisis, puesto que se conoce la afinidad de los transuránicos y el cesio para asociarse a las partículas de pequeño tamaño (Coughthrey *et al.*, 1984).

La calcinación en mufla es la última parte del proceso de pretratamiento del sedimento: si éste contiene materia orgánica se incinera a una temperatura de 500°C para eliminar parte de la misma; por lo general la pérdida de peso es muy pequeña (comparada, por ejemplo, con las

muestras biológicas). Hay que tener cuidado de no exceder los 600°C, para evitar que el plutonio se convierta en un óxido refractario (PuO_2) muy insoluble.

La muestra ya preparada se dividió para el análisis de Pu, Am y Cs. Se emplean normalmente 10-15 gramos de sedimento para el análisis de transuránicos en las capas más superficiales y entre 50-75 gramos para las capas de mayor profundidad (menor actividad). El cesio se mide directamente por espectrometría gamma en fracciones de 45-50 gramos.

5.2 DETERMINACIÓN ANALÍTICA DE PLUTONIO Y AMERICIO

Los métodos analíticos para determinar cuantitativamente plutonio y americio en muestras procedentes del medio marino se caracterizan por su cantidad y diversidad. Su descripción detallada se halla recogida en la bibliografía (IAEA, 1970; IAEA, 1974; IAEA, 1975; Budnitz, 1973; Bojanowski *et al.*, 1975; Wong, 1971; Talvitie, 1971; Holm *et al.*, 1979 etc.). Estos métodos pueden ser específicos para cada radionucleido o secuenciales. En este último caso se pueden analizar plutonio y americio en la misma muestra, con el consiguiente ahorro de tiempo, ya sea en la recogida de las muestras (de importante repercusión económica dado el elevado coste de los buques oceanográficos) o en el ataque conjunto.

La metodología analítica que se utiliza para determinar plutonio y americio en muestras marinas depende fundamentalmente de varios factores, relacionados entre sí:

- a) tipo de matriz: agua (de salinidad variable), partículas en suspensión recogidas sobre un filtro (que a su vez puede ser de distinta naturaleza -fibra de vidrio, nitrato de celulosa, papel-), sedimento (con composiciones mineralógica y geoquímica diversas), biota (algas, peces, moluscos, crustáceos, etc.)
- b) tamaño de la muestra
- c) término fuente: poso radiactivo generalizado, descarga accidental (posible aparición de óxidos refractarios), efluentes de fábricas de reprocesado de combustible nuclear (vertidos en forma orgánica/inorgánica), etc.

La multitud de variables que condicionan el resultado final de un análisis radioquímico

hace que los rendimientos químicos no sean reproducibles, siendo necesaria la adición de trazadores (^{242}Pu , ^{236}Pu , ^{243}Am , ^{244}Cm) de actividad conocida que permitan calcular con exactitud la recuperación química del proceso global.

Los procedimientos analíticos empleados para determinar plutonio y americio en muestras de sedimento marino (matriz utilizada en este trabajo de investigación) son complejos y laboriosos. Estos radioelementos suelen encontrarse en microcantidades, por lo que su cuantificación exige frecuentemente su concentración a partir de grandes volúmenes de muestra y el empleo de técnicas de medida muy sensibles, como la espectrometría alfa de alta resolución. La metodología aplicada puede dividirse en varias etapas: extracción del radionucleido de interés, adición de trazadores, concentración (coprecipitación), separación radioquímica y preparación de una fuente alfa.

5.2.1 Extracción, adición de trazadores y concentración

Extracción

El objeto de esta etapa es extraer cuantitativamente de su matriz los radionucleidos que van a ser analizados. No existe un criterio globalmente aceptado por la comunidad científica respecto al tipo de ataque que debe emplearse para los sedimentos marinos, siendo el más común el que se realiza por vía húmeda, empleando mezclas de ácidos fuertes. El tratamiento óptimo es específico para cada muestra, ya que depende de la concentración de actividad de los transuránicos que se espera encontrar así como de su forma química (compuestos orgánicos, óxidos, etc.) generalmente definida por su término fuente.

Se aconseja el ataque mediante fusión completa del sedimento con $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ o con Na_2CO_3 cuando la fuente de contaminación de transuránicos ha sido la destrucción accidental por ignición de la carga convencional de un artefacto nuclear. Aarkrog (1975) utilizó este método en muestras de sedimento muy activas, y por tanto de pequeño tamaño (2-3 g) procedentes de Thule (Groenlandia), donde la mayoría del plutonio se encuentra en forma de óxido.

Se recomienda la utilización de una mezcla ácida fuerte, $\text{HNO}_3+\text{HCl}+\text{HF}$ cuando los

sedimentos han sido recogidos en las inmediaciones de una fábrica de reprocesado de elementos combustibles nucleares, ya que el plutonio puede aparecer formando compuestos refractarios. El HF produce un residuo (CaF_2) que se disuelve al atacar repetidamente la muestra, disolviéndose los compuestos refractarios (Sill, 1975).

En el análisis de sedimentos costeros afectados por el poso radiactivo generalizado o "fallout" se aconseja su tratamiento con HNO_3 8N tres veces consecutivas. Pillai (1975) observó que así se extraían los transuránicos de forma cuantitativa. Lo comprobó atacando el residuo resultante después de su tratamiento con HNO_3 8N con una mezcla de ácidos ($\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HClO}_4$) y midiendo su contenido en Pu y Am, que estaba siempre por debajo de la actividad mínima detectable. Este tipo de ataque es adecuado para tratar muestras poco activas, pudiendo emplearse grandes cantidades de sedimento.

Otros autores (IAEA, 1975) han empleado distintas combinaciones ácidas para extraer plutonio y americio de los sedimentos. La mezcla $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HClO}_4$ debe ser empleada con mucho cuidado, ya que el ácido perclórico podría oxidar el plutonio a Pu (VI), perdiéndose como PuF_6 (p.e. 62°C). También se utiliza con frecuencia HNO_3 + gotas de H_2O_2 , para eliminar posibles residuos de materia orgánica en el sedimento.

En este trabajo se han utilizado dos tipos de ataque, dependiendo de la actividad aproximada que se esperaba encontrar en el sedimento y del origen de la contaminación. Esta información puede obtenerse conociendo la profundidad a la que ha sido recogida la muestra, las coordenadas del punto de muestreo, y la naturaleza geoquímica del sedimento.

Generalmente, en sedimentos costeros superficiales (10-15 g) se ha empleado una mezcla de ácidos: HNO_3 8N + HF concentrado + HCl 6N + 1-2 gramos de H_3BO_3 . Primero se añaden el ácido nítrico y el ácido fluorhídrico (la descomposición del CaCO_3 del sedimento puede provocar un violento burbujeo debido al CO_2 que se desprende); después se adicionan los trazadores de plutonio y americio para asegurar su equilibrio isotópico (homogeneización) junto con los transuránicos de la muestra. Seaborg *et al.*, (1949) comprobaron experimentalmente que un día es tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio de las formas isotópicas en un mismo medio. Este proceso se realiza bajo epirradiadores, ya que el calor favorece la reacción de extracción de

los radionucleidos. El HNO_3 8N proporciona un pH muy ácido al medio, en el que los transuránicos aparecen en forma catiónica; el HF elimina la sílice (SiO_2) del sedimento formando un compuesto volátil, el SiF_4 . Si existen en el sedimento óxidos refractarios de Pu (p.e. PuO_2), se forma PuF_4 , un compuesto insoluble que se adsorbe sobre el precipitado de CaF_2 . Después se adiciona HCl para eliminar el exceso de fluorhídrico, y por último unos gramos de H_3BO_3 , cuyo objetivo es la formación de un compuesto volátil (BF_3). De esta manera se consigue la extracción completa de los transuránicos de la matriz.

Cuando se han tratado muestras recogidas en profundidad, bien en una llanura abisal (>1000 m), bien por ser secciones inferiores de un núcleo recogido cerca de la costa, los sedimentos se atacan 3 veces consecutivas con HNO_3 8N. Este tipo de extracción es cuantitativa, permitiendo utilizar grandes cantidades de muestra (50-75 g) cuando los niveles de actividad son extremadamente bajos.

Adición de trazadores

La eficacia de los procedimientos radioanalíticos utilizados para cuantificar transuránicos (de los que ya se ha indicado su complejidad dadas las distintas etapas de las que constan: extracción, separación, concentración, etc.- y de la multitud de factores que condicionan el resultado final de los análisis) se determina mediante la adición de trazadores de actividades perfectamente calibradas. Así, sabiendo el rendimiento químico del proceso se pueden calcular las actividades absolutas de plutonio y americio presentes en los sedimentos.

Un radionucleido trazador debe tener un comportamiento químico idéntico al del radioelemento a cuantificar, por lo que generalmente se emplea un isótopo de dicho elemento que pueda ser detectado por el mismo sistema de medida que el radionucleido de interés. Su energía de emisión debe ser perfectamente discernible desde el punto de vista espectrométrico de la del radionucleido objeto de análisis. Es incluso conveniente que la emisión del trazador sea menos energética que la del elemento a medir, para evitar sobrecontaminaciones de éste por enmascaramiento de la prolongación de la cola espectral de tipo exponencial del trazador (este efecto se acentúa más cuanto mayor es la cantidad de trazador añadida a la muestra).

El trazador debe tener una presencia en la biosfera totalmente despreciable frente al

radionucleido de interés; también es conveniente que tenga un periodo de semidesintegración suficientemente largo para evitar, por un lado, posibles interferencias espectrales de sus descendientes, y por otro, el trabajo extra que supone su purificación, recalibración en actividad, etc. El trazador se añade al principio del proceso en actividad similar a la que se espera obtener en la muestra, evitando así descompensaciones isotópicas al realizar los cálculos.

En el caso del plutonio, pueden utilizarse dos trazadores: el ^{236}Pu ($E_{\text{máx}} = 5.77 \text{ MeV}$; $T_{1/2} = 2.85$ años) y el ^{242}Pu ($E_{\text{máx}} = 4.90 \text{ MeV}$; $T_{1/2} = 376000$ años). Ambos trazadores se han usado ampliamente en la cuantificación de ^{238}Pu y $^{239+240}\text{Pu}$ en muestras ambientales. En un principio se empleaba más el ^{236}Pu , al ser su contenido en impurezas de ^{239}Pu despreciable. Sin embargo, el ^{236}Pu presenta una serie de desventajas frente al uso del ^{242}Pu : su periodo de semidesintegración es muy corto, con descendientes tales como el ^{232}U y ^{228}Th (interfiere espectralmente con el ^{238}Pu), su energía de emisión es mayor que la del $^{239+240}\text{Pu}$ (solapamiento de colas), etc. (Kressin *et al.*, 1975). En la actualidad, el empleo de ^{242}Pu se ha generalizado, ya que puede adquirirse con un excelente grado de pureza. La manipulación de este trazador debe realizarse con extremo cuidado, ya que derrames accidentales pueden contaminar el laboratorio de forma perenne.

En este trabajo se ha utilizado una solución patrón de ^{242}Pu (*Standard Reference Material* 4334 D) suministrada por el *National Institute of Standards and Technology* (NIST, EEUU) como una disolución en HNO_3 5M contenida en una ampolla hermética. Su actividad certificada es $25.58 \text{ Bq/g} \pm 1.12\%$. La presencia de impurezas de otros isótopos de Pu en la solución patrón es totalmente irrelevante.

En el caso del americio pueden también utilizarse dos trazadores: el ^{243}Am ($E_{\text{máx}} = 5.28 \text{ MeV}$; $T_{1/2} = 7380$ años) y el ^{244}Cm ($E_{\text{máx}} = 5.81 \text{ MeV}$; $T_{1/2} = 17.6$ años). Ambos radionucleidos pueden intercambiarse en su función de trazadores radioquímicos en la determinación de las concentraciones de actividad de curio y americio respectivamente (Holm *et al.*, 1979). En muestras ricas en ^{210}Po ($E_{\text{máx}} = 5.30 \text{ MeV}$) es conveniente emplear ^{244}Cm , ya que si la separación química no ha sido completa, el ^{243}Am interferiría espectralmente con el polonio.

En este trabajo se ha empleado una solución patrón de ^{243}Am (*Standard Reference*

Material 4332D) suministrada y certificada por el *National Institute of Standards and Technology* (NIST, EEUU) como una disolución en HNO_3 1M contenida en una ampolla hermética. Su actividad certificada es $36.27 \text{ Bq/g} \pm 0.78\%$.

Concentración

Esta etapa se ejecuta mediante coprecipitación: el plutonio y americio son arrastrados de la disolución al adsorberse sobre un precipitado de naturaleza variable. El principal objetivo de la coprecipitación es separar los transuránicos de la mayoría de los interferentes inorgánicos/radiactivos presentes en la muestra (Singh, 1986).

En muestras de sedimento marino, Pillai (1975) arrastró los transuránicos con un precipitado de BiPO_4 que después disolvió en HCl, coprecipitándolos de nuevo como LaF_3 . Estas precipitaciones se realizaron en medio ácido, evitándose posibles pérdidas de Pu y Am por adsorción a las paredes del vaso contenedor.

En 1981, Mathew *et al.* estudiaron la influencia del Fe (elemento abundante en sedimentos marinos) en la eficiencia de arrastre de plutonio y americio con BiPO_4 , concluyendo que el Fe^{3+} inhibía la coprecipitación del Am, mientras la adsorción de Pu no se veía afectada. Esta interferencia se eliminó reduciendo el Fe^{3+} a Fe^{2+} utilizando clorhidrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$). El precipitado de BiPO_4 (junto con los transuránicos) se disuelve en HCl 6N, diluyéndose después el medio hasta una concentración 0.75N para evitar la hidrólisis del BiCl_3 .

La coprecipitación de Pu y Am con $\text{Fe}(\text{OH})_3$ fue inicialmente utilizada por Wong *et al.* (1970) y modificada por Wong (1971) un año más tarde: el Fe^{3+} fue reducido a Fe^{2+} empleando Na_2SO_3 , siendo el Pu adsorbido sobre un precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Esta variación proporcionó una mayor recuperación química debido a la ausencia de polímeros de Pu (IV) al reducirse el plutonio a Pu (III). Por otro lado, Livingston *et al.* (1974) eliminaron el arrastre con hidróxidos de hierro, coprecipitando los transuránicos con oxalatos de calcio o estroncio ($\text{CaC}_2\text{O}_4/\text{SrC}_2\text{O}_4$).

En este trabajo, el plutonio y americio se han coprecipitado primero con oxalato cálcico y después con hidróxido férrico. Una vez extraídos los transuránicos (que se encuentran en medio ácido), se añadieron un reductor ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) y ácido oxálico sólido (si la muestra no contiene

calcio es necesario añadir CaCl_2). El objetivo del clorhidrato de hidroxilamina es doble: reducir el Fe^{3+} a Fe^{2+} (evitando así el efecto inhibitor del ión férrico sobre la coprecipitación del americio en el precipitado de oxalatos) y reducir el plutonio a Pu (III), imposibilitando la formación de polimeros de Pu (IV). El pH de la disolución se aumenta con NaOH al 20% hasta 1-2, precipitando el oxalato de calcio (CaC_2O_4 , color blanquecino). El Pu y el Am son arrastrados por el precipitado junto con algunos elementos de valencia (II), tales como Ba^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , etc. (Yamato, 1982). En esta etapa se eliminan el Fe (que queda en disolución formando un complejo con el oxalato) y otros elementos de valencia (III), fundamentalmente lantánidos que pueden interferir en la posterior separación radioquímica del americio (Ce^{3+} , La^{3+} , Y^{3+} , etc.) (Ballestra, 1980). El precipitado de oxalato cálcico se destruye por calcinación a 500°C , transformándose en CO (gas) y CaCO_3 . Este precipitado se disuelve con $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$; el carbono se elimina como CO_2 , estando el Pu y el Am en medio ácido en forma catiónica Pu (IV) y Am (III).

El siguiente paso consiste en coprecipitar de nuevo los transuránicos como $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Para ello se añadió como portador Fe (III) en forma de FeCl_3 . A pH 7-8 (conseguido mediante adición de NH_4OH) también precipitan Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} . En el líquido sobrenadante que se desecha permanecen en disolución Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cr^{2+} , Ni^{2+} , etc.

5.2.2 Separación radioquímica

La etapa final para cuantificar plutonio y americio en muestras de sedimento marino consiste en la obtención de un microdepósito fino y homogéneo que pueda medirse por espectrometría alfa de alta resolución. Para conseguirlo, es imprescindible eliminar las interferencias que se presentan en el análisis de estos radioelementos, que son de dos tipos: químicas (suelen ser cantidades apreciables de cationes, que como el cerio y praseodimio se electrodepositan en las mismas condiciones, impidiendo la fijación cuantitativa de los transuránicos) y/o espectroscópicas (microcantidades de otros emisores alfa cuyas energías de emisión se solapan con los picos característicos del Pu y Am).

La purificación radioquímica de los transuránicos de interés puede llevarse a cabo

empleando diversas técnicas de purificación: extracción líquido-líquido, resinas de intercambio iónico y resinas de extracción cromatográfica.

5.2.2.1 Extracción líquido-líquido

Esta técnica de separación consiste en introducir en un embudo de decantación dos volúmenes equivalentes, uno de muestra en medio nítrico conteniendo los iones metálicos de los transuránicos de interés y otro de un extractante orgánico. Los compuestos orgánicos más utilizados son diferentes tipos de aminas (tri-lauril amina -TLA-, tri-iso octil amina -TIOA-, Aliquat-336, Alamina-336, etc.) y otros reactivos orgánicos tales como tionil tri-fluoruro acetona (TTA), óxido tri-n-octil fosfina (TOPO), ácido di-etil-hexil fosfórico (HDEHP), etc. (Singh *et al.*, 1979).

El embudo de decantación debe agitarse enérgicamente durante un tiempo. Después se deja reposar para que se separen la fase orgánica (superior) conteniendo el plutonio y el uranio y la fase acuosa (inferior) donde han quedado retenidos el americio, el curio, las tierras raras y el torio.

La fase orgánica se lava con HCl para eliminar posibles restos de Th (el ^{228}Th puede interferir espectralmente con el ^{238}Pu); el Pu se "retro-extrae" con una disolución de NH_4I en HCl. El yodo en exceso se elimina calentando la muestra después de añadir un agente oxidante (H_2O_2) que oxida el I^- a I_2 y evita la reducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} . El uranio, a su vez, se extrae con una disolución diluida de HCl.

El siguiente paso es la eliminación del hierro (muy abundante en sedimentos marinos), ya que su presencia en la fuente alfa empobrecería la resolución del espectro. Para conseguirlo se ajusta la molaridad de la muestra con HCl y se añade un volumen similar de di-isopropileter en un embudo de decantación. Se agita hasta completar la eliminación del Fe: la muestra conteniendo Pu (fase acuosa) va perdiendo coloración amarilla en favor de la fase orgánica, hasta aparecer totalmente transparente.

Una vez extraído el hierro, la muestra se ataca primero con HNO_3 y luego con HCl para eliminar restos de sales y trazas de materia orgánica y convertir los nitratos en cloruros. Finalmente la muestra se lleva a sequedad, estando así preparada para la obtención de la fuente alfa.

El Am, Cm, Th y tierras raras contenidos en la fase acuosa inicial se extraen con dibutil N-N dietil carbamil fosfonato -DBDECP- o su derivado metilado -HDEHP- (Yamamoto *et al.*, 1981). El americio y curio se "re-extraen" de la fase orgánica con HNO_3 4N; esta nueva fase se lleva a sequedad y el residuo se disuelve con HCl 9N. El Am se aísla radioquímicamente utilizando resinas de intercambio (Holm *et al.*, 1979).

El empleo de la extracción líquido-líquido para aislar radioquímicamente a los transuránicos en sedimentos no produce resultados totalmente satisfactorios. Debido a la multitud de interferentes químicos en la muestra, la separación de las fases es a veces difusa, con la consiguiente pérdida de rendimiento químico y resolución espectral. En la actualidad, esta técnica ha caído en desuso para muestras ambientales en favor de las resinas de intercambio iónico, más selectivas y fáciles de utilizar.

5.2.2.2 Resinas de intercambio iónico

Las técnicas de intercambio iónico se emplean frecuentemente para separar radionucleidos en muestras ambientales, basándose en las diversas características de retención de cada radioelemento. Las resinas de intercambio iónico están constituidas bien por grupos funcionales amonio (intercambio aniónico) o sulfónico/carboxílico (intercambio catiónico) unidos a una red copolimérica de estireno divinilbenceno. Actúan como intercambiadores de aniones/cationes, presentando un alto grado de especificidad para ciertos estados de oxidación de los radionucleidos de interés y una selectividad elevada en función del medio en el que se trabaje. Así, el Pu (IV) se retiene en medios HNO_3 y HCl mientras el Th (IV) queda retenido sólo en medio nítrico; el U (VI) se retiene fuertemente en medio clorhídrico mientras los actínidos se eluyen sin dificultad.

Existen distintas formas de aplicar la técnica de resinas de intercambio iónico para separar

plutonio y americio de muestras de sedimento marino, en función del medio (nitrato, clorhídrico) en que se encuentra la muestra que contiene los elementos a cuantificar. En ambos casos, la resina se introduce en una columna de vidrio (columna de intercambio) cuyos extremos superior e inferior se taponan con fibra de vidrio. La columna dispone de una llave de teflón en su parte inferior que permite regular la velocidad del flujo a su través.

En este trabajo se han seleccionado los métodos de Wong (1971) y Holm *et al.* (1979) para separar Pu y Am en muestras ambientales. Estos métodos, ligeramente modificados para optimizar la purificación radioquímica de los transuránicos en muestras de sedimento marino, se recogen en la bibliografía como procedimientos normalizados en el CIEMAT para el plutonio y el americio con las referencias MA-17 (Gascó, 1988) y PR-X3-01 (Romero, 1988) respectivamente. En la Figura 5.1 se muestra el esquema secuencial de separación radioquímica de plutonio y americio con resinas de intercambio iónico aplicada a algunos sedimentos marinos en esta memoria.

El precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ conteniendo los transuránicos (apartado 5.2.1, concentración) se disuelve con HNO_3 8M y se le añade 0.5-1 g de NaNO_2 para asegurarse de que el Pu se encuentra como Pu (IV). Simultáneamente se acondiciona la columna de intercambio ($\phi_{\text{int}} = 1\text{ cm}$, $L = 30\text{ cm}$, Figura 5.2) rellena con 20 ml de resina Dowex AG 1x8 (forma cloruro, 20-50 entramado) con HNO_3 8M. Para que el tiempo de contacto de la muestra con la resina intercambiadora sea óptimo, es conveniente que el flujo a través de la columna sea moderado (aprox. 4 ml/min) y constante.

La resina retiene el Pu y el Th, dejando pasar el Am, Cm, U, Po, Fe, lantánidos y algunos productos de fisión. Para cerciorarse del paso total de la muestra a través de la columna, se efectúa un lavado con pequeños volúmenes de HNO_3 8M. (Estos efluentes se recogen puesto que constituyen el punto de partida para el análisis secuencial del americio). El torio se elimina de la columna lavando con HCl concentrado. El plutonio se eluye con una disolución de NH_4I en HCl. El exceso de yodo en el eluido se elimina adicionando HNO_3 concentrado, ya que el ión yoduro se oxida a I_2 , que se pierde por evaporación.

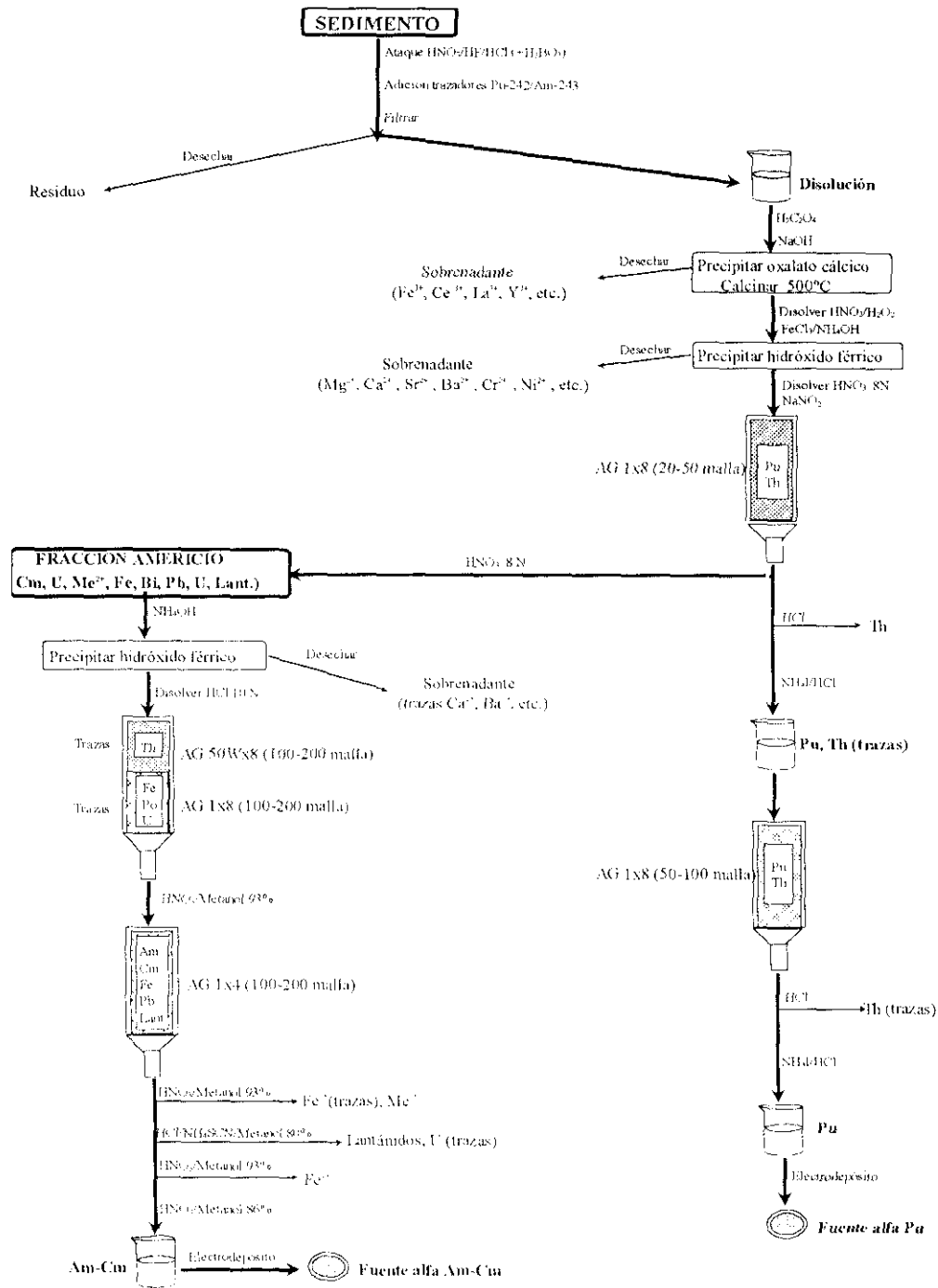


Figura 5.1 Esquema del proceso de separación secuencial de Pu-Am con resinas de intercambio iónico utilizado en este trabajo

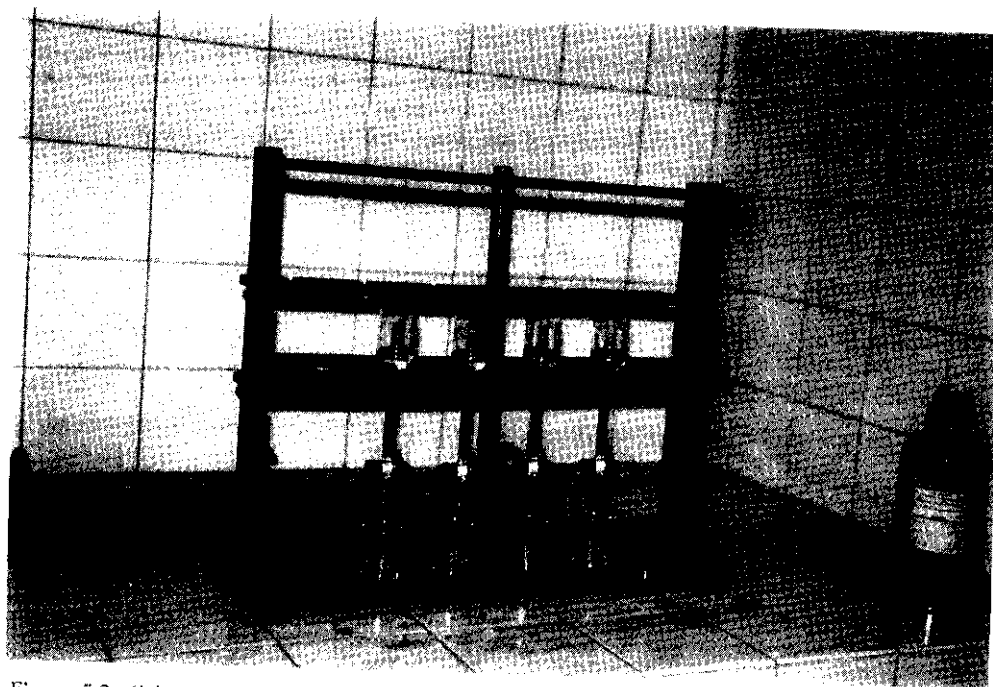
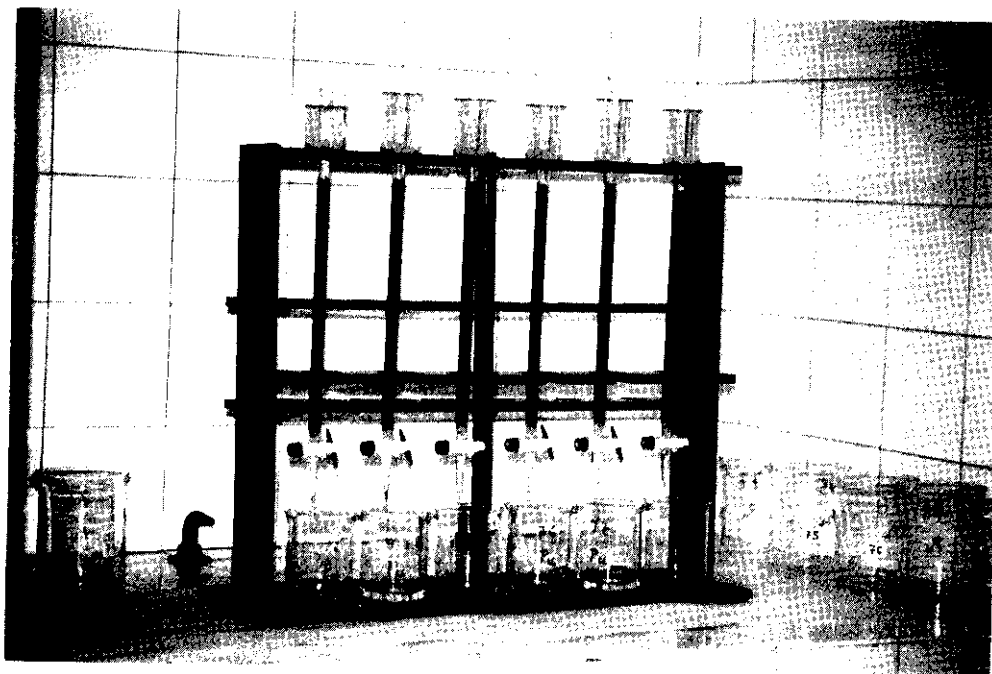


Figura 5.2. Columnas de intercambio iónico empleadas para purificar Pu en muestras ambientales, rellenas con resina Dowex AG 1x8 (20-50 malla, foto superior) y AG 1x8 (50-100 malla, foto inferior).

Las trazas de torio se eliminan pasando la muestra que contiene el plutonio por una segunda columna de intercambio ($\phi_{int} = 0.5$ cm, $L = 10$ cm, Figura 5.2) rellena con 1.5 ml de resina Dowex AG 1x8 (forma cloruro, 50-100 entramado). Una vez purificado el Pu, queda listo para la preparación de la fuente alfa.

La disolución en medio nítrico que contiene Am, Cm, U, Pb, Fe, Bi, lantánidos y algunos productos de fisión y metales de valencia (II) se lleva a pH 7-8 con NH_4OH , apareciendo un precipitado de $Fe(OH)_3$ sobre el que se adsorben el americio, el uranio, los lantánidos y Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , etc. En el líquido sobrenadante quedan trazas de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , etc. El precipitado de hidróxido férrico se disuelve con HCl concentrado. La muestra se acondiciona en medio HCl 10 N y se drena primero por una columna intercambiadora doble catiónica-aniónica y seguidamente por una columna aniónica.

La columna de intercambio doble ($\phi_{int} = 1$ cm, $L = 20$ cm) se prepara con cantidades equivalentes de una resina aniónica Dowex AG 1x8 (forma cloruro, 100-200 entramado) y una resina catiónica Dowex AG 50Wx8 (forma hidruro, 100-200 entramado), y se acondiciona con HCl 10 N. En la resina aniónica quedan retenidos el Fe y trazas de Po, U y Pu y en la catiónica se retienen microcantidades de Th. El líquido efluente contiene Am, Cm, lantánidos, Pb, Bi, el grueso del Fe y los metales divalentes. Esta disolución se lleva a sequedad y se disuelve con un pequeño volumen de HNO_3 1N y CH_3OH 93%.

La columna aniónica ($\phi_{int} = 1$ cm, $L = 20$ cm) se rellena con resina Dowex 1x4 (forma cloruro, 100-200 entramado) y se acondiciona con HNO_3 1N+ CH_3OH 93% y unos granos de $NaNO_2$. La muestra (a la que se ha añadido unos granos de $NaNO_2$) se drena por la columna intercambiadora, quedando retenidos el Am, Cm, lantánidos, Pb y Bi. El Fe y los Me^{2+} se eluyen con HNO_3 1N+ CH_3OH 93%. Seguidamente se pasa por la columna HCl 0.1N+ NH_4SCN 0.5N+ CH_3OH 80% y se desecha el eluido que contiene trazas de uranio y lantánidos. Puede aparecer en la resina un color rojizo que delata la existencia de Fe; en este caso se drena por la columna HNO_3 1N+ CH_3OH 93% hasta que desaparezca totalmente el hierro. Finalmente el Am y el Cm se eluyen con HCl 1.5N+ CH_3OH 86%; el americio se electrodeposita, obteniéndose la fuente alfa que permitirá su cuantificación. Las trazas de Pb remanentes quedan retenidas en la columna intercambiadora, evitando posibles interferencias espectrales de su descendiente ^{210}Po con el

²⁴³Am, utilizado como trazador en los análisis de americio (Yamato, 1982).

La separación del americio empleando resinas de intercambio iónico no ha sido totalmente satisfactoria en algunas muestras voluminosas (> 10 g) de sedimento, encontrándose ciertas dificultades prácticas cuando se ejecutaba el método (p.e. la disolución de la muestra en un pequeño volumen de HNO₃ 1N+CH₃OH 93%, la eliminación completa del hierro, trabajar en medio metanol, etc.). Por este motivo, se investigó un nuevo método para aislar el americio en sedimentos, basándose en los estudios más recientes que utilizaban resinas de extracción cromatográfica.

5.2.2.3 Resinas de extracción cromatográfica

La extracción cromatográfica es un método de separación que combina las técnicas de intercambio iónico y extracción orgánica. Empezó a utilizarse para purificar radionucleidos en muestras biológicas y medioambientales a principios de la década de los 90. Las resinas de extracción cromatográfica consisten en un extractante orgánico no polar retenido en un soporte inerte (papel, polvo de celulosa, polímeros orgánicos microporosos, etc.), a través del cual se drena una fase móvil que actúa como agente de elución. En la Figura 5.3 se representa esquemáticamente su funcionamiento, basado en la formación de complejos de estabilidad diversa.

En este trabajo se ha seleccionado el método empleado en el Argonne National Laboratory (EEUU) para purificar americio en muestras ambientales (Berne, 1992). Su desarrollo y aplicación en sedimentos marinos se recogen en la bibliografía como un procedimiento normalizado en el CIEMAT con la referencia PR-X03-06 (Gascó, 1994). La separación del americio se realiza con dos columnas de extracción cromatográfica comercializadas por *Eichrom Industries, Inc* (Figura 5.4). Se trata de las resinas TRU·Spec (13% de óxido de octil (fenil)-N, N-diisobutil carboilmilfosfina y 27% de tributil fosfato adsorbidos sobre un éster acrílico polimérico no iónico) y TEVA·Spec (amina cuaternaria alifática -Aliquat 336 N- adsorbida en un éster acrílico polimérico no iónico) (Eichrom Industries, 1993). En la Figura 5.5 se representa el esquema de purificación del americio con resinas de extracción cromatográfica utilizado en este trabajo.

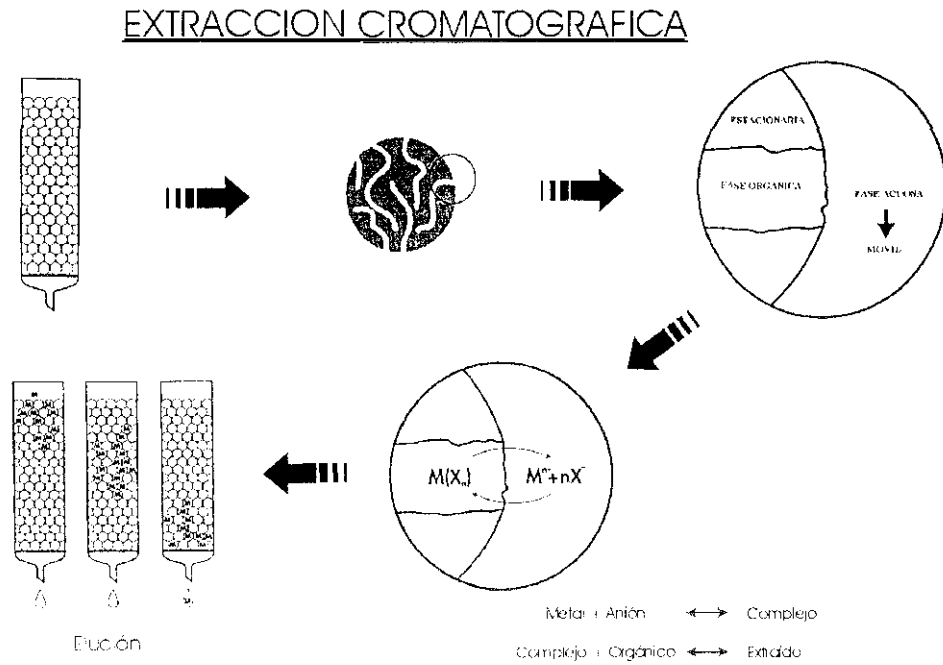


Figura 5.3 Esquema del funcionamiento de las resinas de extracción cromatográfica (EiChrom, 1993)

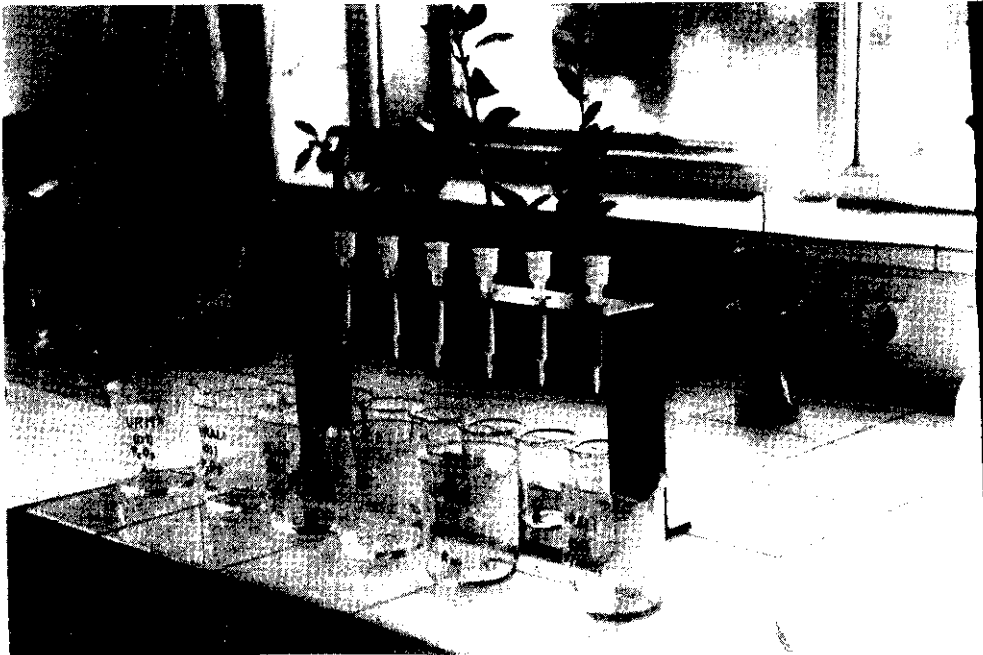


Figura 5.4 Columnas de extracción cromatográfica empleadas para purificar Am en muestras ambientales

La fracción en medio nítrico procedente de la columna de purificación del Pu (AG 1x8, 20-50 malla) contiene Am, Cm, U, Po, Fe, lantánidos, algunos productos de fisión, metales divalentes y trazas de Pu, U y Th. Esta disolución se lleva a sequedad y se disuelve en HNO_3 2N, añadiéndosele también ácido ascórbico, que reduce el Fe (III) a Fe (II). La columna TRU·Spec se acondiciona con HNO_3 2N, y la muestra se pasa a su través. El Am, Cm, lantánidos, trazas de Pu y Th se fijan en la columna, eluyéndose el hierro y los elementos divalentes (Ba, Ca, Co, Cu, Mg, Zn, Pb, Sr, Mn, etc.). El Am y los lantánidos se eluyen con HCl 4 M, quedando las trazas de Pu, U y Th retenidas en la resina. Esta disolución se lleva a sequedad, disolviéndose el residuo en NH_4SCN 2N en ácido fórmico.

Se acondiciona la columna TEVA·Spec con NH_4SCN en ácido fórmico, y se pasa a su través la disolución que contiene al americio, preparada en el mismo medio que la columna. Se eluyen los lantánidos (Ce, La, Sc, etc.) con un volumen determinado de una disolución de NH_4SCN 1N en fórmico, quedando el americio y el curio retenidos en la resina (Smith *et al.*, 1995). El Am se extrae con HCl 2M. El exceso de ión tiocianato (color rojizo) se elimina con agua regia (HCl: HNO_3 3:1) calentando con epirradiadores. El residuo seco se trata varias veces con HNO_3 concentrado, quedando el americio listo para ser electrodepositado.

El empleo de las columnas de extracción cromatográfica requiere un especial cuidado con la medida de los volúmenes que se pasan a su través (líquido de carga y disoluciones de elución), como demuestran las curvas de elución (volúmenes de columna frente a porcentaje del elemento eluido) del americio y sus interferentes (Fe, lantánidos, etc.) obtenidas por Gascó *et al.* (1994) con la columna TRU·Spec (ver apéndice), y las proporcionadas por Horwitz (1992) para los lantánidos con la columna TEVA·Spec.

La técnica de separación del americio con resinas de extracción cromatográfica ha probado ser más sencilla y rápida que la de intercambio iónico, ya que se prescinde del trabajo en medio alcohólico y el hierro se elimina más fácilmente.

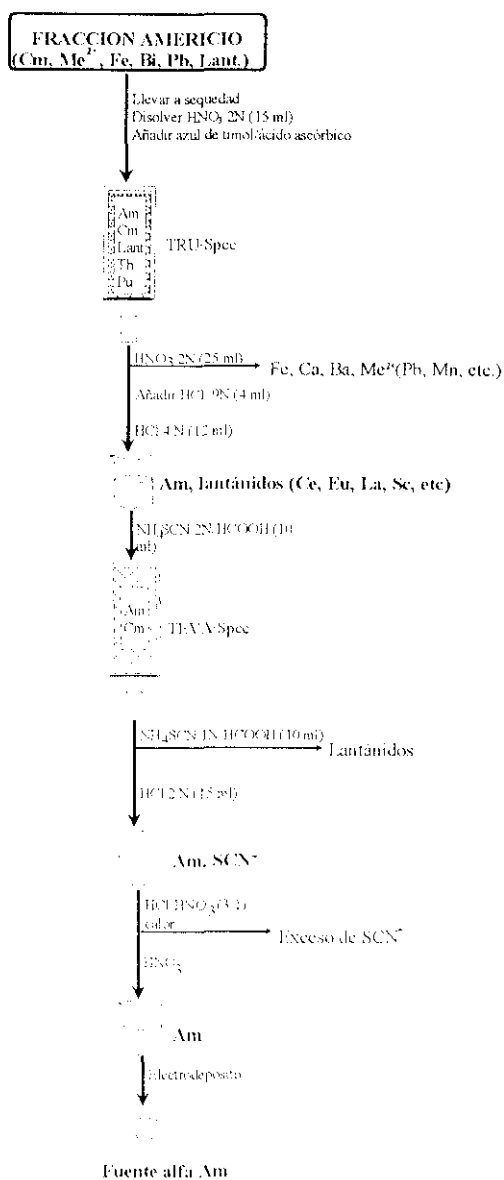


Figura 5.5 Esquema del proceso de separación de americio con resinas de extracción cromatográfica utilizado en este trabajo (Gascó *et al.*, 1994).

5.2.3 Determinación de ²⁴¹Pu

La determinación cuantitativa de ²⁴¹Pu puede realizarse directamente por centelleo líquido de bajo fondo o indirectamente a través de la medida del ²⁴¹Am generado en planchetas de acero

inoxidable con electrodepósitos antiguos (1-2 años) de plutonio (Figura 5.6).

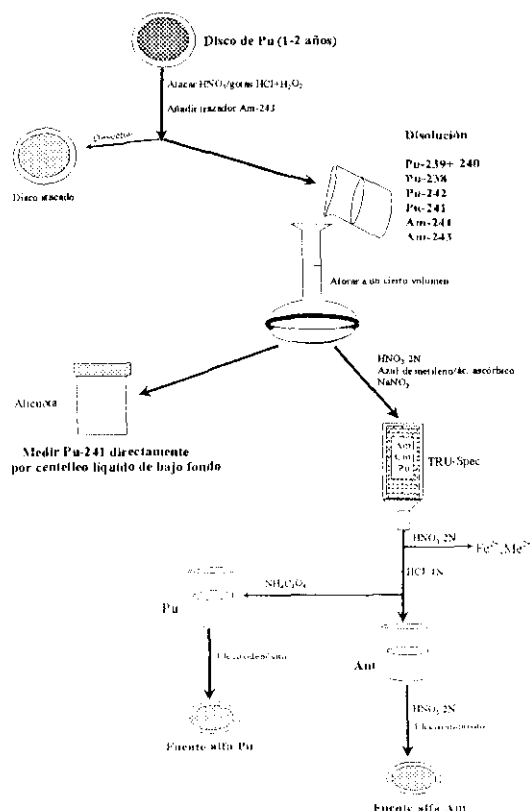


Figura 5.6 Esquema de separación de Am-241 generado en discos envejecidos de plutonio (Gascó, 1995)

El procedimiento de separación utilizado en este trabajo se basa en desarrollado por Holm *et al.* (1979), posteriormente modificado y normalizado con las referencias PR-X3-02 (Romero, 1990) y PR-X3-09 (Gascó, 1995).

El método para determinar ^{241}Pu indirectamente se basa en el crecimiento de ^{241}Am por desintegración de su progenitor, el ^{241}Pu (emisor de partículas beta, $T_{1/2} = 14.4$ años) en discos envejecidos de Pu durante un periodo de 1-2 años. El ^{241}Am generado al cabo de ese tiempo se extrae cuantitativamente con $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{gotas de H}_2\text{O}_2$. La separación del americio del resto de los interferentes químicos procedentes de la disolución del electrodepósito (isótopos emisores

alfa del plutonio) y del ataque parcial del disco de acero inoxidable se realiza bien con resinas de intercambio iónico (normalizado PR-X3-02) bien con resinas de extracción cromatográfica (normalizado PR-X3-09), siendo este último el método de purificación empleado en este trabajo. El rendimiento químico del proceso se calcula mediante la adición de trazador ^{243}Am al inicio del proceso.

Una vez cuantificado el ^{241}Am , la concentración de actividad del ^{241}Pu se calcula aplicando la ley de equilibrio radiactivo de Bateman cuando el periodo de semidesintegración del descendiente (^{241}Am) es mayor que el del progenitor (^{241}Pu):

$$\frac{A_{\text{Pu-241}} \cdot (\lambda_{\text{Am-241}} - \lambda_{\text{Pu-241}})}{\lambda_{\text{Am-241}}} \cdot \frac{A_{\text{Am-241}}}{(e^{-\lambda_{\text{Pu-241}}t} - e^{-\lambda_{\text{Am-241}}t})}$$

Donde:

$A_{\text{Pu-241}}$: actividad de Pu-241

$\lambda_{\text{Am-241}}$: constante de semidesintegración de Am-241

$\lambda_{\text{Pu-241}}$: constante de semidesintegración de Pu-241

$A_{\text{Am-241}}$: actividad de Am-241 medida en el disco envejecido de plutonio

t: tiempo transcurrido desde el electrodeposición de Pu hasta la medida de Pu-241

En muestras de suelo recogidas en Palomares (Almería), se ha medido ^{241}Pu utilizando ambas técnicas: centelleo líquido y crecimiento de ^{241}Am . Los resultados obtenidos se recogen en la bibliografía (Gascó *et al.*, 1997, ver apéndice), y concuerdan estadísticamente en un 86% (2σ). Las pequeñas diferencias apreciadas pueden deberse a una manipulación más larga de la muestra cuando se determina ^{241}Pu indirectamente; sin embargo, este método es más preciso, ya que proporciona resultados con incertidumbres asociadas menores.

5.3 EXTRACCIÓN SECUENCIAL DE PLUTONIO, AMERICIO Y CESIO

El comportamiento de los radionucleidos de vida larga incorporados a los sedimentos marinos depende de una serie de parámetros medioambientales tales como el pH, salinidad, y contenido en oxígeno que pueden variar temporalmente. Este hecho ha conducido a considerar esta matriz como un compartimento no estanco, en el que los radionucleidos pueden sufrir procesos de desorción, remineralización, migración postdepósito en profundidad, etc.

Para predecir la evolución y biodisponibilidad de los transuránicos y el cesio depositados en los sedimentos no es suficiente conocer únicamente su contenido total en la matriz, sino su asociación preferente a las distintas fases geoquímicas constitutivas del sedimento. La distribución de estos radioelementos en cada fracción puede determinarse mediante extracciones secuenciales empleando reactivos lixiviantes específicos para cada componente (Walters *et al.*, 1980). Existen varios métodos de extracción secuencial, cuyas diferencias radican en el tipo de extractantes utilizados y en su orden secuencial de empleo (McLaren y Crawford, 1973; Iu *et al.*, 1981; Livens y Baxter, 1988; Holm *et al.*, 1987).

En la comunidad científica internacional existe una abierta controversia acerca de la correcta interpretación de los resultados obtenidos mediante las técnicas de extracción secuencial, ya que se basan en un conjunto de supuestos discutibles: presuponen la existencia de fases geoquímicas discretas que pueden disolverse independientemente, dada la alta especificidad y selectividad de los reactivos extractantes; no tienen en cuenta los posibles cambios estructurales en la composición de la matriz, y no consideran que los radionucleidos puedan redistribuirse entre las distintas fases durante la extracción. Otro de los problemas en el empleo de este tipo de técnicas analíticas lo constituye la falta de sedimentos patrón que contengan cantidades certificadas de radionucleidos en las distintas fases geoquímicas, requisito indispensable para participar en ejercicios experimentales de intercomparación que ayuden a validar los resultados (Martin *et al.*, 1987).

Una vez expuestas las ventajas y desventajas características de los métodos de extracción secuencial, es muy importante tener en cuenta que los resultados obtenidos deben ser interpretados con sumo cuidado, no pudiendo adjudicarse como datos absolutos de

concentración, sino como porcentajes indicativos de asociación preferente, ya que vienen definidos por un determinado "modus operandi".

En este trabajo se ha empleado el método de Cook *et al.* (1984), aplicado a estudios de distribución de Pu, Am y Np en un amplio número de muestras y ecosistemas. En la Tabla 5.1 se indican las distintas fases geoquímicas a las que pueden estar asociados los radionucleidos, los agentes extractantes empleados y el volumen utilizado de cada uno de ellos.

Tabla 5.1. Fases geoquímicas características de los sedimentos marinos a las que se asocian los radionucleidos y reactivos específicos extractantes para cada componente.

Fracción	Reactivo extractante	Volumen (ml/g)
Fácilmente disponible	CaCl ₂ 0.05 M	20
Intercambiable/adsorbido inorgánicamente	CH ₃ -COOH 0.05 M	20
Asociado a la materia orgánica	Na ₄ P ₂ O ₇ 0.1 M	100
Coprecipitado con óxidos y sesquióxidos	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0.175M/I ₂ C ₂ O ₄ 0.1 M	75
Residual	HNO ₃ /HF/HCl	75

La muestra de sedimento (12 g) se agita durante 18 horas con la cantidad apropiada de extractante (Tabla 5.1). Se deja decantar la disolución y se extrae el sobrenadante, que se lleva a pH ácido con HNO₃ concentrado, para evitar que los radionucleidos se adsorban a las paredes del recipiente que los contiene. A continuación se añaden los trazadores de plutonio (²⁴²Pu) y americio (²⁴³Am), quedando la muestra preparada para el análisis de Cs por espectrometría gamma de alta resolución y la determinación radioquímica de Pu y Am como se ha indicado en apartados precedentes. El residuo sólido resultante del primer ataque se sigue tratando secuencialmente con el resto de los reactivos extractantes. En la Figura 5.7 se muestra el esquema del análisis de extracción secuencial utilizado en este trabajo.

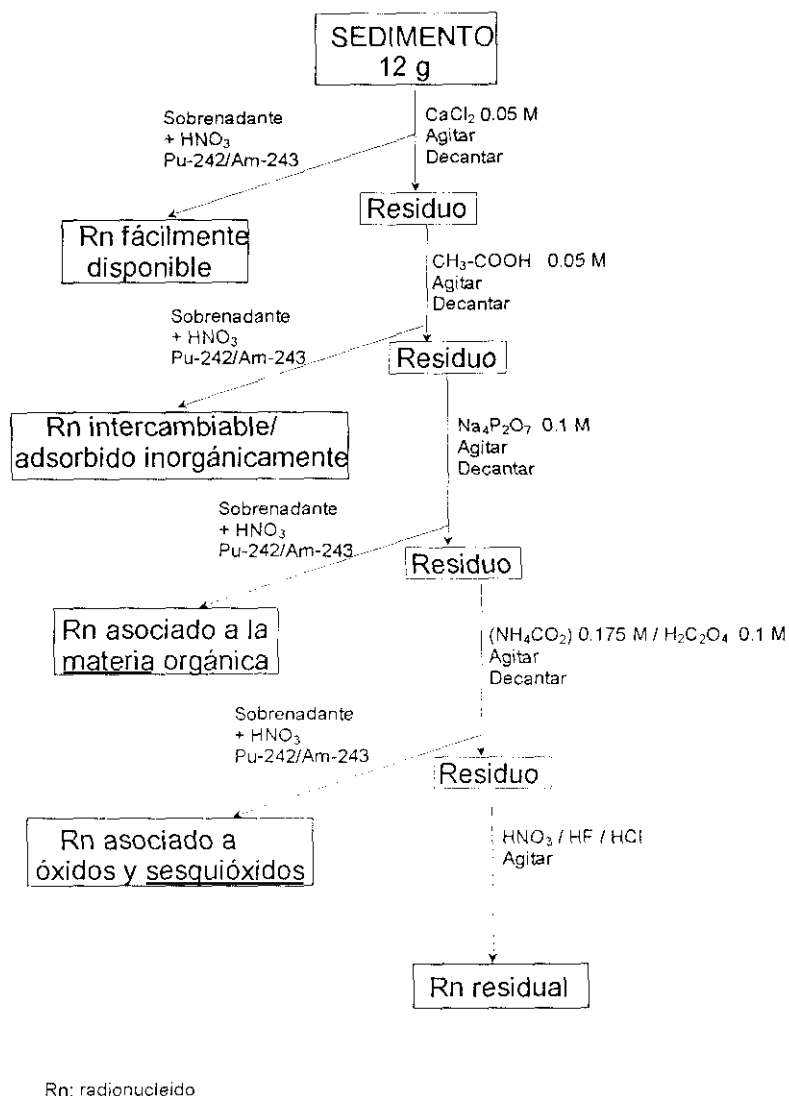


Figura 5.7 Esquema del procedimiento de lixiviación secuencial utilizado en este trabajo (Cook *et al.*, 1984)

Previamente a la aplicación de la extracción secuencial a muestras ambientales se han realizado una serie de experimentos con sedimentos patrón cuya concentración total de radionucleidos está certificada con el fin de conocer a fondo las limitaciones del método utilizado. Así, se ha estudiado la especificidad de los lixiviantes empleados, su capacidad global de extracción y la influencia del contenido de materia orgánica (componente fundamental en

sedimentos costeros) en la asociación de los radionucleidos de interés.

5.3.1 Capacidad global de extracción

Para estudiar la efectividad global de extracción del método secuencial elegido, se trató por duplicado un sedimento estándar certificado por la IAEA para determinar las concentraciones de actividad de plutonio (expresadas en Bq/kg) lixiviadas por cada uno de los reactivos empleados. Estas concentraciones de actividad se sumaron para calcular el Pu total extraído secuencialmente. Los resultados se recogen en la Tabla 5.2

Tabla 5.2 Concentraciones de actividad (Bq/kg $\pm 2\sigma$) y porcentajes de extracción del análisis de lixiviación secuencial de $^{239+240}\text{Pu}$ realizado en el sedimento patrón IAEA-367*

Fracción	Alicuota 1	% extracción	Alicuota 2	% extracción
Fácilmente disponible	<0.02	-----	<0.02	-----
Int/adsorb. inorgánica	0.16 \pm 0.04	0.43 \pm 0.11	0.12 \pm 0.03	0.38 \pm 0.10
Asociado m. orgánica	9.5 \pm 0.8	25.7 \pm 2.8	7.4 \pm 0.6	23.6 \pm 2.6
Asociado a óxidos	19.9 \pm 2.7	53.4 \pm 8.2	16.8 \pm 2.5	53.4 \pm 8.7
Residual	7.7 \pm 1.6	20.6 \pm 4.4	7.1 \pm 0.5	22.5 \pm 2.3
Total	37.2 \pm 3.2	97.9 \pm 10.9	31.4 \pm 2.6	82.5 \pm 8.9

*Actividad certificada 38 Bq/kg. Intervalo de confianza 34.4-39.8 ($\alpha=0.05$).

Como puede observarse, la actividad total de plutonio extraída secuencialmente concuerda significativamente con el valor de actividad total certificada para la muestra analizada. Las actividades de las alicuotas 1 y 2 (37.2 \pm 3.2 y 31.4 \pm 2.6, respectivamente) son menores que la actividad total certificada (38 \pm 3), ya que el procedimiento de lixiviación secuencial incorpora un número más elevado de análisis y un tratamiento más prolongado de la muestra que una determinación del contenido global.

Los porcentajes de extracción concuerdan con los conseguidos por Matkar *et al.* (1992)

en sedimentos recogidos en la bahía de Trombay, situándose también entre el 85%-95%.

5.3.2 Reactivos extractantes: especificidad

Las principales fases geoquímicas presentes en sedimentos marinos son óxidos amorfos de Mn, Fe y Al, materia orgánica (mayoritariamente ácidos húmicos y fúlvicos), carbonatos, fosfatos, sulfuros y arcillas. La especificidad de los agentes extractantes empleados está definida por su capacidad selectiva para arrastrar a los radionucleidos asociados a una fracción concreta sin solubilizar a los que están unidos a las restantes fases.

Los radionucleidos presentes en la fracción "fácilmente disponible" pueden lixiviarse utilizando soluciones de $MgCl_2$, NH_4Cl o NH_4Ac . Los dos últimos reactivos, sin embargo, pueden disolver parcialmente pequeñas cantidades de humatos. Los radioelementos asociados a carbonatos son extraídos con EDTA, CH_3COOH , etc. El EDTA, sin embargo, puede disolver ligeramente los revestimientos de sesquióxidos. La materia orgánica se destruye con disoluciones de H_2O_2 , $NaOH$, $Na_4P_2O_7$, etc. El hidróxido sódico puede llegar a modificar la estructura cristalina de las arcillas, el peróxido de hidrógeno disuelve los sulfatos y los óxidos de Fe, Al y Mn, y el pirofosfato sódico puede actuar como dispersante de arcillas y solubilizar ligeramente los óxidos amorfos de hierro y manganeso. Los radionucleidos adsorbidos sobre los revestimientos de los óxidos de Fe, Al y Mn pueden extraerse con $NH_2OH \cdot HCl$, o con derivados del ácido oxálico ($(NH_4)_2C_2O_4$). Finalmente los elementos presentes en la fracción residual, formando parte de la red cristalina de las arcillas se disuelven con una mezcla de ácidos fuertes $HNO_3/HF/HCl$ (Scott y Salter, 1988).

El experimento realizado en este trabajo consistió en atacar por separado 5 alícuotas de 12 gramos cada una de una muestra de sedimento (IAEA-300) cuyo contenido total en plutonio y americio está certificado y otra alícuota de 12 g de la misma muestra, que se analizó secuencialmente. El objetivo era comparar los porcentajes de extracción de Pu y Am en las diversas fracciones con cada uno de los reactivos lixiviantes aisladamente, con los obtenidos cuando se emplean secuencialmente. Los resultados de este experimento se presentan en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3 Concentraciones de actividad (Bq/kg; 1σ) y porcentajes de extracción del análisis de lixiviación secuencial de Pu y Am realizado en el sedimento patrón IAEA-300*

FASES SEPARADAS						
Fracción	$^{239+240}\text{Pu}$	% extraído	^{238}Pu	% extraído	^{241}Am	% extraído
Fácil dispon.	<0.02	----	<0.02	----	0.05 ± 0.01	4 ± 1
Int/ ads inorg	0.05 ± 0.01	1.4 ± 0.2	<0.02	----	0.07 ± 0.01	5 ± 1
As. m orgáni	1.56 ± 0.18	44 ± 5	<0.02	----	0.73 ± 0.05	53 ± 5
As. Óxidos	2.91 ± 0.11	82 ± 4	0.11 ± 0.01	75 ± 10	0.53 ± 0.03	39 ± 3
Residual	3.30 ± 0.09	93 ± 3	0.24 ± 0.02	160 ± 19	1.50 ± 0.20	108 ± 16
FASES SECUENCIALES						
Fácil dispon.	<0.02	----	<0.02	----	0.05 ± 0.04	6 ± 5
Int/ ads inorg	0.032 ± 0.008	1.1 ± 0.3	<0.02	----	<0.03	----
As. m orgáni	1.16 ± 0.13	42 ± 3	<0.02	----	0.63 ± 0.22	100 ± 35
As. Óxidos	1.09 ± 0.06	68 ± 2	0.027 ± 0.007	34 ± 7	<0.03	----
Residual	0.52 ± 0.04	101 ± 7	0.05 ± 0.01	96 ± 20	AMD	----
Total	2.9 ± 0.2	79 ± 6	0.08 ± 0.01	53 ± 37	0.6 ± 0.2	48 ± 20

*Actividad certificada e intervalos de confianza ($\alpha=0.05$). $^{239+240}\text{Pu}=3.55$ Bq/kg (3.4-3.6), $^{241}\text{Am}=1.3$ Bq/kg (1.2-1.5)

*Actividad estimada e intervalo de confianza ($\alpha=0.05$). $^{238}\text{Pu}=0.15$ Bq/kg (0.1-0.6)

Los datos recopilados muestran que, en el caso de los análisis efectuados por separado, la extracción con una mezcla de ácidos fuertes ($\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HCl}$; fase residual) de los radionucleidos estudiados ha producido resultados satisfactorios (3.30 ± 0.09 ; 0.24 ± 0.02 y 1.50 ± 0.20). Estos valores de concentración de actividad están en el rango de los niveles de confianza otorgados en el certificado de actividad de la muestra. Sin embargo, al realizar los análisis de lixiviación (fases secuenciales), las actividades globales extraídas (2.9 ± 0.2 ; 0.08 ± 0.01 y 0.63 ± 0.2) son notablemente inferiores a las recuperaciones medias obtenidas en ejercicios rutinarios de extracción (~80-85%). Al tratarse de una muestra poco activa, las incertidumbres que afectan a cada fase del análisis son altas, provocando que la interpretación de los resultados obtenidos deba realizarse con extrema cautela.

En el caso del $^{239+240}\text{Pu}$ los porcentajes de extracción para las tres primeras fracciones (fácilmente disponible, intercambiable/adsorbido inorgánicamente y asociado a la materia orgánica), concuerdan significativamente en ambos tipos de análisis (separado y secuencial), indicando que los reactivos lixiviantes empleados con anterioridad a la fase orgánica (CaCl_2 y CH_3COOH) no modifican sustancialmente la naturaleza geoquímica del sedimento. Sin embargo, al comparar los datos recogidos con el tratamiento con $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (fracción asociada a óxidos) se observa que este reactivo podría extraer hasta un 14% más de plutonio (fases separadas) si la composición de la matriz no se modificase en el tratamiento secuencial por acción de un reactivo fuerte como el pirofosfato sódico (solubilizante de óxidos amorfos de Fe y Mn). La disminución observada en el porcentaje de recuperación de la fase asociada a óxidos en el análisis secuencial respecto al tratamiento por separado, podría sugerir una sobreestimación de los resultados de extracción bien en la fracción inmediatamente anterior ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, asociada a la materia orgánica) o posterior ($\text{HNO}_3+\text{HF}+\text{HCl}$, residual). Este hecho no ha sido observado en este experimento; además, dado el bajo porcentaje de recuperación obtenido secuencialmente (79 ± 6), dicha diferencia podría deberse a pérdidas del radionucleido durante el análisis.

En el caso del ^{238}Pu , los resultados obtenidos para las tres primeras fracciones aparecen siempre por debajo de la actividad mínima detectable. Como ocurría con el $^{239+240}\text{Pu}$, el porcentaje de asociación de la fracción de óxidos es significativamente más elevado cuando se emplean los reactivos por separado que secuencialmente. Esta diferencia podría también deberse a cambios producidos en el sedimento por el pirofosfato, sin embargo, y dada la elevada incertidumbre que presentan los resultados de la fase extraída con el tampón oxálico/oxalato y la fracción residual, no puede apuntarse ninguna hipótesis.

Los resultados de concentración de actividad y los porcentajes de extracción obtenidos durante el análisis de lixiviación secuencial para el ^{241}Am presentan elevadas incertidumbres, por lo que no se pueden establecer conclusiones sobre estos datos.

En resumen, se puede sugerir que de los reactivos lixiviantes empleados, el $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, podría modificar la naturaleza estructural del sedimento, al ser un dispersante de arcillas, conduciendo a sobrestimar el porcentaje de extracción asociado a la materia orgánica.



5.3.3 Extracción de la materia orgánica

La materia orgánica, fundamentalmente bajo la forma de humatos, ácidos húmicos y fúlvicos es uno de los componentes geoquímicos más importantes de los sedimentos marinos. Sin embargo, diversos estudios han probado la afinidad que presentan los actínidos (en concreto plutonio y americio) a asociarse a esta fase en sedimentos costeros.

En esta investigación se llevó a cabo un estudio más detallado acerca de la etapa de extracción de los radionucleidos asociados a la materia orgánica, para determinar la influencia del tiempo de contacto muestra-lixivante y la capacidad de extracción del $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Se determinó el contenido total de carbono (CTC) en un sedimento costero recogido en el mar Báltico y se trató con $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ durante distintos tiempos de agitación (5, 10, 15 horas, etc.). Los resultados obtenidos (Figura 5.8) indican que de un CTC del 4% en el sedimento original, el pirofosfato sódico extraía el 50%, no sufriendo variaciones apreciables al incrementarse el tiempo de contacto entre la muestra y el reactivo lixivante. Sin embargo, el $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ extrae prácticamente el 100% del Pu asociado a los ácidos fúlvicos y húmicos (Livens *et al.*, 1987), indicando que este extractante presenta una afinidad selectiva hacia cierto tipo de materia orgánica.

..... Estudios paralelos en los que también se cuantificaba el carbono existente en la muestra como CaCO_3 mostraron que el contenido en carbono presente bajo esta forma química se lixivaba con el $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Este hecho no influye sobre los resultados finales del procedimiento de extracción secuencial utilizado en este trabajo, ya que el orden de tratamiento del sedimento recupera anteriormente al tratamiento con pirofosfato sódico los radionucleidos asociados a carbonatos con $\text{CH}_3\text{-COOH}$ (fracción intercambiable/adsorbido inorgánicamente).

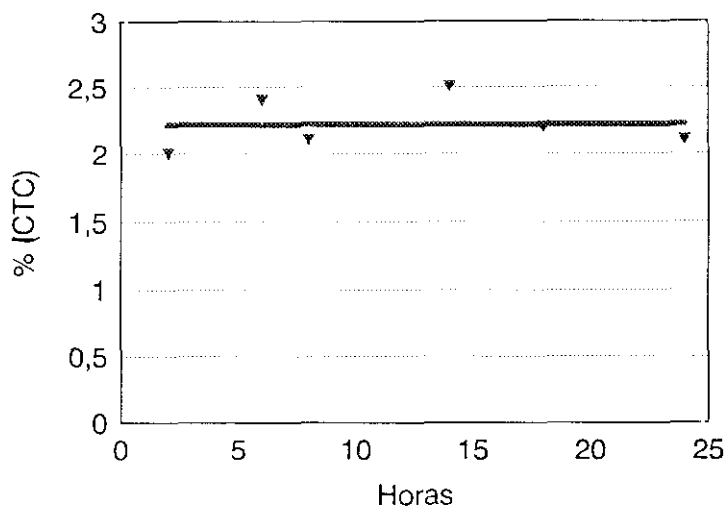


Figura 5.8 Variación temporal del porcentaje de extracción del contenido total de carbono (CTC)

5.4 PREPARACIÓN DE FUENTES ALFA

La cuantificación de radionucleidos emisores de partículas alfa mediante la técnica de espectrometría alfa de alta resolución, precisa que el depósito del elemento objeto de estudio en el disco de acero sea cuantitativo, muy fino y homogéneo. Dado el escaso poder de penetración de dichas partículas, estos requisitos son imprescindibles para que en el espectro resultante no se produzcan distorsiones energéticas con la consiguiente pérdida en resolución.

Existen distintas técnicas para obtener fuentes alfa: evaporación directa de la disolución sobre el soporte, sublimación al vacío, electro-pulverización, depósito electrolítico, etc. La elección del método óptimo para preparar las fuentes está determinada por el objetivo final que se persigue en cada análisis: estudio de niveles energéticos, relaciones de ramificación, análisis cuantitativos de radionucleidos, preparación de fuentes patrón, etc. El depósito electrolítico sobre un soporte metálico pulido (platino, acero inoxidable), que minimiza la retrodispersión de las partículas, es el método que proporciona fuentes de mejor calidad y por tanto, el más utilizado; a este procedimiento se le denomina comúnmente electrodepósito.

En este trabajo se ha empleado la técnica de electrodepósito descrita por Hallstadius

(1984) y desarrollada inicialmente por Talvitie (1972) para cuantificar actínidos mediante espectrometría alfa en muestras ambientales. En la Figura 5.9 se muestra el sistema de electrodeposición.

El electrolito se prepara añadiendo Na_2SO_4 al residuo procedente de evaporar la disolución que contiene el radioelemento eluido de la columna de purificación (apartados 5.2.2.2

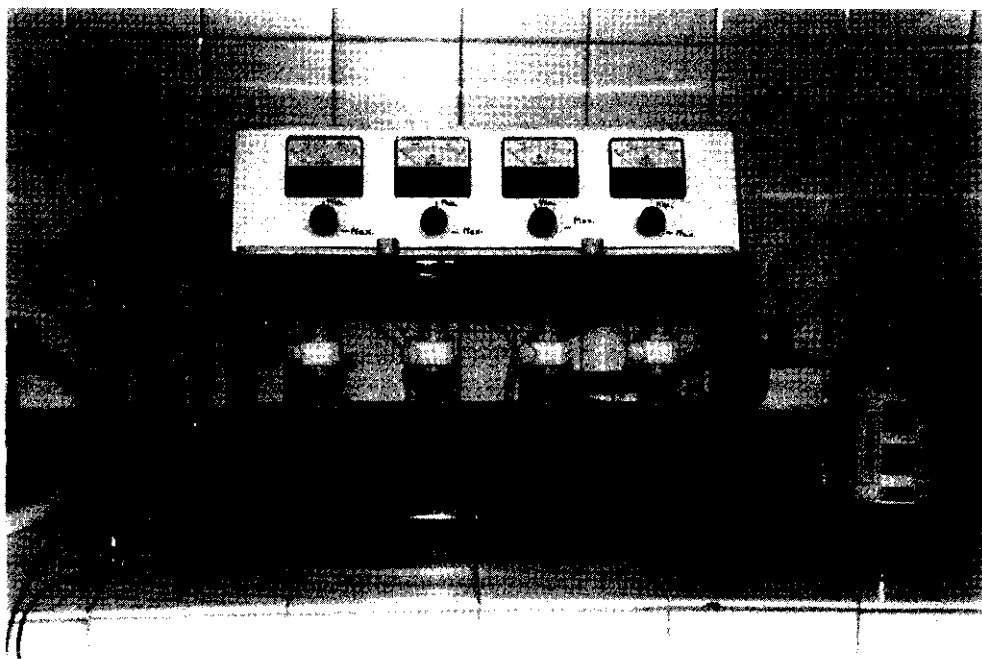


Figura 5.9. Sistema de electrodeposición empleado en este trabajo

y 5.2.2.3). La disolución se lleva de nuevo a sequedad, disolviéndose el residuo con una pequeña cantidad H_2SO_4 concentrado. El exceso de ácido se neutraliza con NH_4OH hasta que se alcanza un pH óptimo de 2.1-2.4. Se utiliza el azul de timol como indicador de viraje de pH; la disolución electrolítica está preparada cuando presenta un color amarillo-naranja.

El electrolito se transfiere a una célula de electrodeposición formada por un tubo desechable de polipropileno desenroscable en cuya tapa inferior se aloja el disco de acero inoxidable pulido de 25 mm de diámetro sobre el que se depositarán los actínidos. Dicho disco actúa como cátodo,

estando en contacto con una base metálica conductora; el ánodo, estacionario, es un hilo de platino con forma de espiral en su extremo que se sitúa a 5 mm de la plancheta. El depósito electrolítico se obtiene al pasarse una corriente eléctrica de 1 A durante una hora en el caso del plutonio y dos horas con una intensidad de 0.5 A para el americio. Durante este proceso aumenta considerablemente la temperatura, por lo que la célula se sumerge en un baño de hielo, evitándose de esta forma pérdidas por evaporación de la disolución electrolítica.

Los actínidos se depositan en el cátodo en forma de hidróxidos ($\text{Pu}(\text{OH})_4/\text{Am}(\text{OH})_3$) u óxidos hidratados. Durante el electrodeposito se forma una capa básica con alta concentración de iones hidroxilo (incluso cuando la disolución electrolítica es ácida) en la superficie del cátodo. Por este motivo, en el último minuto del proceso se adiciona 1 ml de NH_3 , para prevenir la redisolución del elemento depositado al cortarse la corriente.

Una vez obtenida la fuente alfa, se lava con NH_4OH y acetona. Posteriormente se seca el disco en una placa calefactora a una temperatura no superior a 100°C para volatilizar el polonio residual.

Las fuentes alfas obtenidas mediante este procedimiento producen microdepósitos homogéneos y cuantitativos, con una resolución espectral satisfactoria para la cuantificación de los actínidos en muestras ambientales.

CAPÍTULO 6

TÉCNICAS DE MEDIDA DE RADIONUCLEIDOS

6.1 ESPECTROMETRÍA ALFA DE ALTA RESOLUCIÓN	121
6.1.1 Descripción del equipo de medida	122
6.1.2 Calibración del equipo de medida	127
6.1.3 Cálculos asociados a la medida.....	130
6.2 ESPECTROMETRÍA GAMMA DE ALTA RESOLUCIÓN	137
6.2.1 Descripción del equipo de medida	138
6.2.2 Calibración del equipo de medida	141
6.2.3 Cálculos asociados a la medida.....	143

La inestabilidad provocada en ciertos isótopos, generalmente de elevado número atómico, por la descompensación entre el número de protones y neutrones constitutivos del núcleo y sus fuerzas de interacción, se traduce en un exceso de energía nuclear que es liberada mediante la emisión de partículas y/o radiaciones electromagnéticas (radiaciones ionizantes).

Los procedimientos e instrumentación para detectar, medir y analizar las partículas (alfa y beta) y las radiaciones (gamma y rayos X) se basan en los diversos efectos que producen al interaccionar con la materia: ionización de gases, excitación de la luminiscencia en sólidos, ennegrecimiento de placas fotográficas, creación de pares, etc.

En este capítulo se describen las técnicas de espectrometría alfa y gamma de alta resolución aplicadas para detectar, identificar y cuantificar radionucleidos en muestras medioambientales en las que se presentan en concentraciones extremadamente bajas (nivel ultratrazo). Estas técnicas de medida presentan fondos espectrales muy bajos y una alta resolución en energías. Los elementos a cuantificar son emisores de partículas alfa ($^{239-240}\text{Pu}$, ^{238}Pu , ^{241}Am) y de radiación gamma (^{137}Cs , ^{210}Pb). Se explica también, aunque de forma breve, el fundamento de la técnica de centelleo líquido, ya que sólo ha sido utilizada como técnica secundaria para cuantificar el ^{241}Pu (emisor de partículas beta) en un reducido número de muestras.

La medida de un radionucleido en una muestra ambiental mediante espectrometría alfa, debido al corto recorrido de las partículas emitidas, debe ir precedida de un proceso de preparación de la muestra, aislamiento radioquímico del elemento a determinar y obtención de una fuente ultrafina para iniciar su recuento. Se trata, por tanto, de una técnica que va acompañada de un proceso de carácter destructivo, extremadamente laborioso y de alta complejidad analítica, que no permite la reutilización de la muestra original.

La medida de un radionucleido en una muestra ambiental mediante espectrometría gamma es, sin embargo, un proceso no destructivo debido al alto poder de penetración de la radiación gamma en la materia, permitiendo además la determinación simultánea de un amplio abanico de radioelementos que se identifican mediante la energía de su emisión gamma en el espectro

obtenido. Esta ausencia de tratamiento radioquímico previo supone un ahorro de tiempo, material y recursos humanos.

La técnica de centelleo líquido se basa en la excitación de la luminiscencia de ciertas sustancias fluorescentes provocada al incidir sobre ellas las partículas o fotones del radionucleido a medir. La desexcitación de estas sustancias da lugar a una emisión luminosa que es recogida por fototubos donde se producen impulsos eléctricos que pueden ser cuantificados. Esta técnica permite discriminar los pulsos debidos a radiaciones de distinta naturaleza (alfa, beta, etc.), ya que aparecen en bandas energéticas distintas.

6.1 ESPECTROMETRÍA ALFA DE ALTA RESOLUCIÓN

La emisión alfa se produce al desprenderse del núcleo una partícula que contiene dos protones y dos neutrones, es decir, con doble carga eléctrica positiva y una masa equivalente a cuatro u.m.a. (unidad de masa atómica). Estas características hacen que provoque una intensa ionización en el medio que atraviesa, perdiendo su energía rápidamente. Su capacidad de penetración es muy baja y describe trayectorias rectilíneas.

La identificación de la emisión de partículas alfa puede realizarse con detectores de ionización gaseosa (cámaras de ionización/contadores proporcionales de flujo continuo de gas) o con detectores semiconductores, más comúnmente empleados. Sólo las cámaras de ionización y los detectores semiconductores permiten identificar selectivamente a cada isótopo emisor mediante su energía característica (Tanarro, 1986).

La cámara de ionización consiste en un recinto cerrado lleno de gas (que puede ser aire), donde se encuentran dos electrodos entre los que se aplica una tensión eléctrica del orden generalmente de un centenar de voltios. Cuando una partícula alfa penetra en su interior, pierde total o parcialmente su energía tras una serie de colisiones con los átomos del gas, ionizándolos. El campo eléctrico existente en la cámara pone en movimiento las cargas liberadas de cada signo hacia el electrodo de signo contrario. Así se colectan en el detector impulsos que pueden ser medidos, indicando la naturaleza y energía de dicha partícula.

Cuando la tensión aplicada entre los electrodos se eleva, los electrones creados por la partícula alfa incidente adquieren energía suficiente para ionizar a otras partículas neutras, liberándose cargas que engrosan la corriente inicial. Los nuevos electrones libres son, a su vez, capaces de crear otros iones, formándose tal cantidad de cargas que aumenta de forma considerable la amplitud del impulso recogido en el detector. Los contadores proporcionales, al recibir impulsos mucho mayores que las cámaras de ionización, requieren una electrónica más sencilla, incapaz de distinguir entre partículas de la misma naturaleza y distinta energía. Pueden ser utilizados, sin embargo, para discriminar partículas ionizantes de distinta naturaleza (alfa total,

beta total, etc.).

Cuando una partícula alfa interacciona con un semiconductor (cristal de silicio o germanio puros) crea un número de pares electrón-hueco directamente proporcional a la energía de la partícula incidente. La energía necesaria para crear un par electrón-hueco (3.5 eV para el silicio y 2.8 eV para el germanio) es, sin embargo, independiente de la energía de la partícula incidente. Estos valores son aproximadamente ocho veces menores que los necesarios para ionizar un átomo de un gas, por lo que una misma energía de partículas ionizantes liberará en un detector semiconductor un número de cargas eléctricas notablemente mayor que en un detector de ionización, obteniéndose una mayor precisión en la medida. Además, la mayor densidad del material constitutivo de los semiconductores provoca que las partículas ionizantes pierdan toda su energía en un recorrido muy corto, consiguiéndose una gran eficacia de detección por unidad de volumen del detector (Tanarro, 1986).

6.1.1 Descripción del equipo de medida

El equipo de medida empleado en este trabajo para medir emisores de partículas alfa (^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$ y ^{241}Am) en muestras medioambientales es el modelo Canberra 7404. Este equipo se muestra esquemáticamente en la Figura 6.1, y consta de:

Detector

El detector es un semiconductor tipo n-p, constituido por un cristal muy puro de silicio inversamente polarizado (para discernir los impulsos debidos a la ruptura espontánea de enlaces en el semiconductor de los producidos por la interacción de las partículas alfa) y recubierto de una fina película de aluminio que favorece la eficacia de detección al ser la ventana de entrada de un grosor mínimo ($<500 \text{ \AA}$) y los contactos eléctricos muy finos (Canberra, 1996).

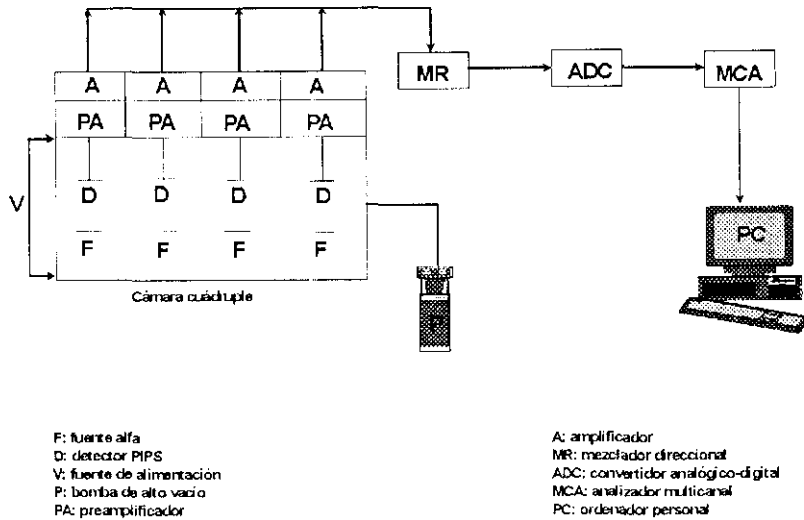


Figura 6.1 Esquema de los componentes del espectrómetro alfa utilizado en este trabajo (Canberra, 1996)

Cuando una partícula alfa atraviesa la zona activa del conductor, se producen pares electrón-hueco en una cantidad proporcional a la energía de la partícula incidente, característica del radionucleido emisor. Estos portadores de carga se recolectan antes de su recombinación mediante la aplicación de un campo eléctrico, creándose así un pulso de carga que es posteriormente transformado en un pulso de voltaje.

Los detectores semiconductores empleados en este trabajo son de silicio de implantación iónica (modelo PIPS A450, *Passivated Implanted Planar Silicon*) de la casa comercial Canberra. Sus características técnicas se presentan en la Tabla 6.1. Los detectores se alojan en dos cámaras herméticas cuádruples (denominadas 1/4 y 2/4) separados entre sí por paredes de acero inoxidable (Figura 6.2). Dichas cámaras están conectadas a bombas de alto vacío que permiten alcanzar presiones del orden de 10^{-3} torr, evitando así la posible degradación espectral por colisión de las partículas alfa con moléculas de aire que ocasionalmente se encuentren entre la fuente y el

detector. Si el vacío dentro de la cámara es mayor que el arriba indicado, el detector podría contaminarse por efecto de los núcleos de retroceso. Para evitarlo, se dispone de un soporte de fuentes cuya distancia con el detector puede ajustarse entre 0-30 mm y de la facilidad de polarizar el soporte negativamente respecto al detector, con un potencial regulable entre 0-12 V.

Tabla 6.1 Características técnicas del detector semiconductor PIPS modelo A450

Detector	Area activa (mm ²)	Resolución alfa ¹ (keV)	Corriente de fuga (nA)	Espesor sensible (µm)	Ruido de fondo (cts/cm ² /h)	Tensión de trabajo (V)
PIPS	450	18	4	275/315	0.05	+40

¹ resolución alfa de la línea 5.486 MeV del ²⁴¹Am para b=15mm

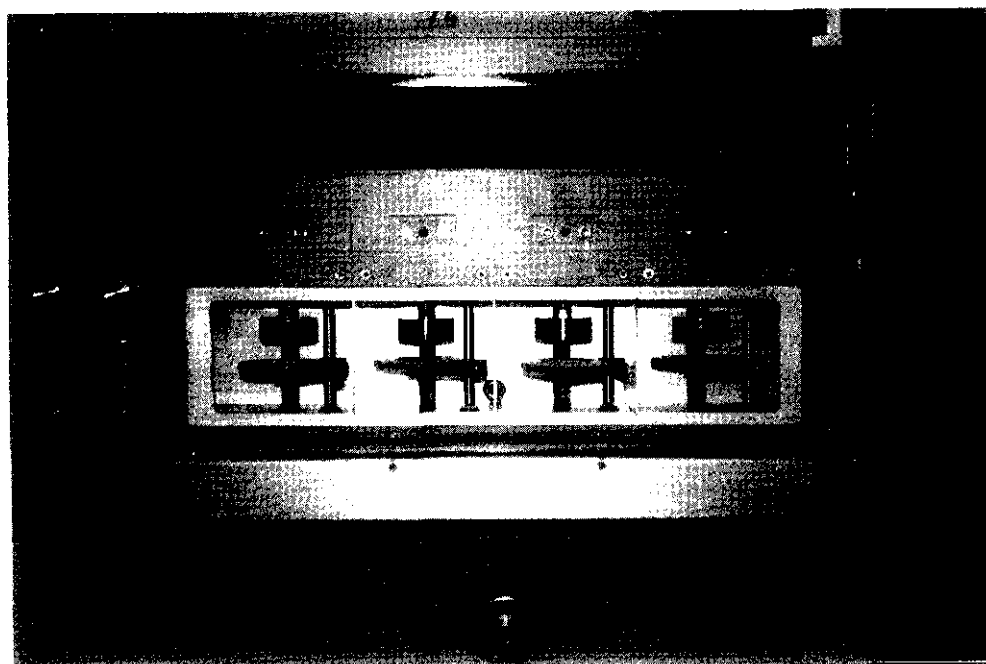


Figura 6.2. Vista general de una cámara cuádruple conteniendo los detectores PIPS empleados en este trabajo

El potencial de trabajo se ajusta individualmente para cada detector de forma gradual, evitándose problemas de rotura dieléctrica.

Cada cámara cuádruple lleva incorporados una fuente de alimentación, indicador de vacío, generador de impulsos de prueba de nivel de ruido electrónico, monitor de corriente de fuga, preamplificadores y amplificadores.

Fuente de alimentación

Proporciona el potencial necesario para asegurar la correcta operatividad del detector. Posee una entrada para desconexión remota y automática del voltaje en caso de que la temperatura y presión de trabajo del detector no sean las adecuadas, evitando así su posible deterioro.

Preamplificador

Los pulsos de carga recogidos en el detector son transformados en el preamplificador en pulsos de voltaje que puedan ser posteriormente procesados en el resto de la cadena electrónica. También actúa como selector de impedancias, presentando una impedancia alta para el detector y una baja para la electrónica asociada. Suele situarse próximo al detector, para optimizar la relación señal-ruido.

Amplificador

Su misión es ampliar los impulsos provenientes del preamplificador (en el rango de los milivoltios) hasta una señal máxima de 10V, tensión óptima a la que opera el ADC. Otras funciones: remodelar el pulso de entrada y conferirle una forma gaussiana, más manejable por los circuitos electrónicos siguientes; rechazar el solapamiento de los pulsos, descartando los sucesos que ocurran casi simultáneamente sin poder ser resueltos por el ADC y corregir el tiempo muerto, inhibiéndose su operación mientras se procesa una señal. Al estar conectado con el ADC, envía una señal para ajustar el tiempo de recuento a un tiempo de operación efectivo.

Mezclador direccionador (mixer/router)

Las señales procedentes de los detectores, convenientemente ampliadas y modificadas, llegan al mezclador direccionador para ser divididas en 4 cuatro fracciones (una por cada detector) de 250 canales que completan los 1000 canales de los que se compone el ADC.

Convertidor analógico digital- ADC

El ADC empleado es el modelo 7004 de Canberra. Dispone de los circuitos adecuados para el intercambio de señales digitales con el amplificador, un potenciómetro que permite ajustar el nivel de altura de impulso, así como un indicador de tiempo muerto. Su finalidad es digitalizar las señales analógicas procedentes del detector, que deben superar un nivel inferior de discriminación. El número de impulsos que sobrepasan ese nivel umbral se determina con un convertidor altura-tiempo, seleccionándose la dirección de memoria (canal) a la que corresponde en el analizador multicanal.

La frecuencia de conversión se realiza con un oscilador de 100MHz, siendo la ganancia seleccionable entre 256, 512, 1024, 2048, 4096 ó 8192 canales.

Analizador multicanal-MCA

Consiste en un conjunto de memorias de silicio que almacenan las señales digitales procedentes del ADC. Cuando el pulso es procesado por el ADC, el contenido de la dirección de memoria a la que corresponde su amplitud digitalizada se incrementa en una unidad. Dispone de un total de 8192 canales; correspondiendo 512 canales de memoria a cada detector alojado en una cámara cuádruple.

El sistema de espectroscopia alfa (Figura 6.3) está conectado a un ordenador personal en el que se almacenan los espectros transferidos. Mediante el programa ASP (*Alpha Spectroscopy*) se llevan a cabo distintas tareas útiles en el tratamiento rutinario de los espectros: localización de picos, calibración en energías, cálculo de áreas, correcciones de ruido de fondo, determinación de la resolución de los picos de interés, etc.

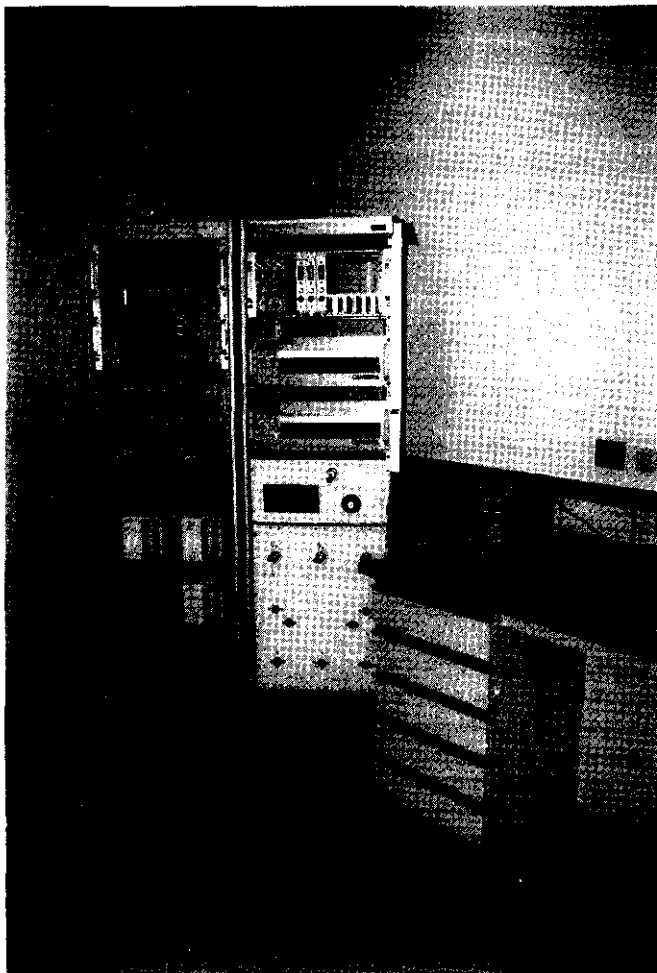


Figura 6.3 Vista general del sistema de espectrometría alfa empleado en este trabajo

6.1.2 Calibración del equipo de medida

La identificación de los radionucleidos emisores alfa se realiza mediante el análisis de sus espectros característicos, correspondiéndole a cada canal de memoria del MCA un valor de energía que identifica a cada emisor. Por este motivo, es necesario calibrar el equipo de medida en energía y eficiencia, además de evaluar los espectros característicos de fondo del detector.

Calibración en energía

La altura del pulso recogido por el detector es directamente proporcional a la energía de la partícula alfa incidente, que es a su vez característica del radionucleido emisor. La función de calibración en energías es por tanto una relación lineal energía-canal ($E = A + B \times \text{canal}$), cuya pendiente se expresa como el factor de ganancia en MeV/canal.

La calibración en energías se realizó midiendo en el equipo una fuente patrón triple certificada por el Dpto. de Metrología de Radiaciones Ionizantes del CIEMAT que contiene tres radionucleidos alfa (^{233}U , ^{239}Pu , ^{241}Am) con energías de emisión características que cubren la zona de interés del espectro. Dichos radionucleidos fueron electrodepositados en un disco pulido de acero inoxidable de 2.5 cm de diámetro, idéntico a los que se utilizan en los microdepósitos de las muestras ambientales. Una vez desarrollados los picos se asigna al centro del pico (canal) la energía del emisor, obteniéndose los parámetros de cada una de las rectas de calibrado (Tabla 6.2). La calibración se repite periódicamente para comprobar la estabilidad del sistema.

Tabla 6.2 Calibración en energías de los detectores de una cámara cuádruple (1/4)

Detector	E (MeV) = A + B x canal		Canales de interés	
	A (MeV)	B(MeV/canal)	$^{239+240}\text{Pu}$	^{238}Pu , ^{241}Am
1	+2.939	0.01752	127	146
2	-4.965	0.01379	734	758
3	-11.98	0.01393	1231	1254
4	-21.92	0.01587	1706	1727

Calibración en eficiencia de detección

Se define la eficiencia como el cociente entre el número de partículas que llegan al detector provocando impulsos y el número de partículas emitidas por la fuente, es decir, es la relación existente entre los impulsos medidos (expresados como cuentas por unidad de tiempo, cps) y las desintegraciones acaecidas (expresadas en desintegraciones por segundo, dps). La eficiencia depende de las geometrías del detector y de la fuente, así como de la distancia que los

separa. La eficiencia (E) se expresa como se indica a continuación:

$$E = \frac{C_T}{A_{fne} \cdot t}$$

donde:

C_T = Cuentas totales de ^{233}U , $^{239,240}\text{Pu}$ y ^{241}Am obtenidas por integración de los picos de recuento

t= tiempo de recuento en segundos

A_{fne} = actividad certificada fuente patrón expresada en Bq (dps)

La determinación de las eficiencias de los detectores se realizó midiendo una fuente patrón de actividad conocida (113.3 ± 0.5 (0.4) % Bq, referida al 13/03/96), certificada por el Dpto. de Metrología de Radiaciones Ionizantes del CIEMAT con geometría idéntica a la de las fuentes alfa obtenidas tras el análisis de muestras medioambientales. En la Tabla 6.3 se presentan las eficiencias de detección de los ocho detectores utilizados en este trabajo de investigación para una distancia fuente-detector de 7 mm. Estos cálculos se repiten periódicamente para comprobar la estabilidad del sistema, así como cada vez que se varía la distancia entre la fuente y el detector.

Tabla 6.3 Eficiencias de detección para una distancia fuente-detector de 7 mm ($\pm 2\sigma$)

Cámara	D. 1	D. 2	D. 3	D. 4
1/4	0.167 ± 0.003	0.211 ± 0.004	0.223 ± 0.004	0.196 ± 0.003
2/4	0.164 ± 0.003	0.174 ± 0.003	0.179 ± 0.003	0.186 ± 0.003

Determinación del fondo

La contribución del ruido de fondo del detector debe ser mínima cuando se cuantifican radionucleidos emisores alfa en niveles extraordinariamente bajos. Por este motivo, los materiales

que rodean al detector se escogen cuidadosamente para reducir al máximo la radiactividad intrínseca de los mismos; se utiliza silicio de alta pureza, acero inoxidable de alta calidad, etc. También se minimiza el ruido de la cadena electrónica asociada al detector mediante un correcto ajuste de la misma.

La tasa de fondo se determina mensualmente con recuentos largos (entre $6 \cdot 10^5$ - 10^6 segundos) para asegurarse de que el uso continuado de los detectores no los deteriora ni se contaminan por impurezas de radionucleidos naturales emisores alfa contenidos en las muestras. En la Tabla 6.4 se muestran las cuentas de un fondo típico obtenidas en las regiones de interés, correspondientes al ^{238}Pu , $^{239-240}\text{Pu}$, ^{241}Am , ^{242}Pu y ^{243}Am .

Tabla 6.4 Cuentas de fondo en las zonas de interés de los detectores utilizados para $t=1000000$ s

	Cámara 1/4					Cámara 2/4		
	D. 1	D. 2	D. 3	D. 4	D. 1	D. 2	D. 3	D. 4
^{242}Pu	18	2	3	5	11	0	5	2
$^{239,240}\text{Pu}$	15	6	8	8	5	9	5	1
^{243}Am	9	9	10	14	10	7	6	5
$^{238}\text{Pu}, ^{241}\text{Am}$	21	4	6	7	12	6	5	4

El nivel de fondo del detector puede aumentar cuando se efectúan recuentos muy prolongados (muestras medioambientales), cuando se miden muestras muy activas incluso en recuentos cortos, etc. Cuando esto ocurre, el fondo puede reducirse mediante la limpieza de los detectores y la descontaminación de los soportes de las fuentes y las paredes separadoras.

6.1.3 Cálculos asociados a la medida

El espectro de emisión de los radionucleidos alfa analizados proporciona una valiosa información (cuentas recogidas en los picos de interés, tasa de fondo de dichos picos, tiempo

de recuento, etc.) que permitirá su cuantificación. En la Figura 6.4 se muestran los espectros de plutonio y americio obtenidos en la medida de una muestra ambiental de agua de mar (IAEA-381) recogida en la zona de influencia de los vertidos de la fábrica de reprocesado de combustible irradiado de Sellafield (Inglaterra).

Concentración de actividad A_i

La concentración de actividad (expresada en Bq/kg ó Bq/m³) de un radionucleido de vida larga i se obtiene aplicando la siguiente ecuación:

$$A_i = A_{ir} \frac{C_i - C_{fi}}{C_{ir} - C_{fir}} \frac{1}{m}$$

donde:

A_{ir} = actividad del trazador añadido a la muestra expresada en Bq

C_i = cuentas totales del pico espectral del radionucleido i

C_{fi} = cuentas de fondo en la región espectral del radionucleido i

C_{ir} = cuentas totales del pico espectral del trazador añadido

C_{fir} = cuentas de fondo en la región espectral del trazador añadido

m = tamaño de la muestra analizada; sólida (kg), líquida/gaseosa (m³)

Incertidumbre asociada a la concentración de actividad σ_{Δ_i}

La emisión de partículas radiactivas es un fenómeno aleatorio cuya probabilidad de suceso está relacionada con la constante de desintegración de los núcleos. La detección de estas emisiones también manifiesta el mismo comportamiento estadístico.

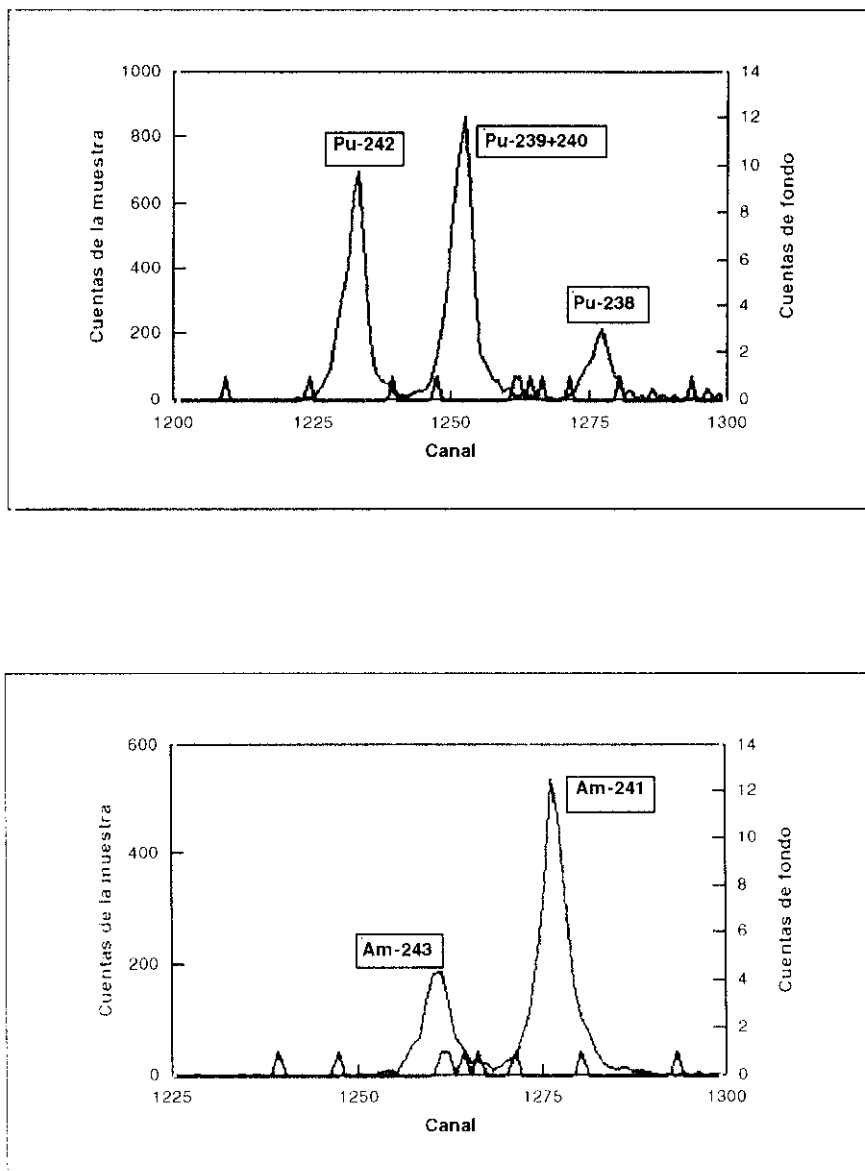


Figura 6.4 Espectros de plutonio y americio de la muestra ambiental IAEA-381

La expresión matemática de la incertidumbre asociada a la concentración de actividad proviene fundamentalmente de las incertidumbres asociadas a los recuentos del trazador, del radionucleido i y del fondo, obteniéndose la incertidumbre total mediante la ley de propagación cuadrática del error de cada una de las magnitudes presentes en la expresión de concentración de

actividad. El desarrollo de estas expresiones y de los cálculos derivados de las medidas de concentración de actividad se hallan recogidos en la bibliografía (Gascó y Antón, 1995; ver apéndice).

La incertidumbre asociada a la concentración de actividad se expresa como:

$$\sigma_{A_i} = \xi \cdot A_i$$

donde ξ tiene la expresión:

$$\xi = \sqrt{\frac{(C_i + C_{fr})}{(C_i - C_{fr})^2} + \frac{(C_{tr} + C_{fr})}{(C_{tr} - C_{fr})^2}}$$

Límite de detección instrumental L_D

El número mínimo de impulsos que puede ser detectado en un determinado tiempo de recuento se denomina límite de detección instrumental. Los impulsos medidos (expresados en cps) pueden ser transformados en actividad teniendo en cuenta la eficiencia de detección. El detector presenta una serie de cuentas de fondo en las regiones espectrales de los radioelementos de interés, que están sometidas a fluctuaciones estadísticas. Cuando el número de impulsos detectados es muy bajo (caso frecuente en muestras medioambientales), es necesario establecer un criterio para definir cuándo un radionucleido ha sido detectado por encima de las fluctuaciones del fondo con una determinada fiabilidad estadística. Existen varios criterios acerca de la definición y cálculo del límite de detección (González, 1995). En esta memoria se ha utilizado el criterio de Currie (1968) para tasas de fondo bajo y una fiabilidad del 95%.

El límite de detección L_D se calcula en función de la tasa de fondo que presente el detector en las áreas espectrales de interés, con las siguientes expresiones:

Si $C_f < 5$

$$L_D = 2.71 + 3.29\sqrt{C_f} \cdot C_f$$

Si $C_f > 5$

$$L_D = 2.71 + 3.29\sqrt{C_f}$$

donde C_f indica el número de cuentas de fondo en la región de interés.

En la Tabla 6.5 se presentan los límites de detección de los detectores empleados en este trabajo, tomándose como cuentas de fondo las obtenidas en la Tabla 6.4. La transformación de cuentas netas en actividad se realiza dividiendo por la eficiencia de cada detector (Tabla 6.3).

Tabla 6.5 Límites de detección de los detectores utilizados expresados en mBq para $t = 1000000$ s

	Cámara ¼				Cámara 2/4			
	D. 1	D. 2	D. 3	D. 4	D. 1	D. 2	D. 3	D. 4
^{242}Pu	0.10	0.04	0.05	0.05	0.08	0.02	0.06	0.05
$^{239,240}\text{Pu}$	0.15	0.06	0.05	0.06	0.06	0.07	0.06	0.04
^{243}Am	0.08	0.07	0.06	0.08	0.08	0.07	0.06	0.05
$^{238}\text{Pu}, ^{241}\text{Am}$	0.11	0.05	0.05	0.06	0.09	0.06	0.06	0.06

Actividad mínima detectable-AMD

La actividad mínima detectable (AMD) se define como la mínima concentración de actividad de un radionucleido emisor alfa que debe estar presente en una muestra para poder ser medida con una fiabilidad estadística del 95% en un determinado tiempo de recuento después de un proceso de separación radioquímica. El AMD depende de una serie de parámetros tales como el tamaño de la muestra, rendimiento químico del proceso, tiempo de recuento, impurezas del trazador empleado, etc.

Existen diversos criterios matemáticos para calcular la actividad mínima detectable en muestras ambientales donde el número de sucesos es muy bajo. En la bibliografía (Gascó y Antón, 1996, ver apéndice) se recoge una revisión de las distintas aproximaciones (junto con ejemplos prácticos de aplicación) empleadas para determinar el AMD.

En este trabajo se ha utilizado el criterio del DOE-EML (*Department of Energy-Environmental Measurement Laboratory*, EEUU), basado en las aproximaciones estadísticas desarrolladas por Currie (1968). La actividad mínima detectable (AMD) se calcula con la siguiente expresión:

$$\text{AMD} = 4.66 \cdot \sigma_{\text{blanco}}$$

Donde:

σ_{blanco} : incertidumbre asociada al blanco

Un blanco es una muestra con una matriz muy similar a la de las muestras ambientales (sedimentos) tratadas en el laboratorio que no contiene los radioelementos objeto de estudio ($^{239+240}\text{Pu}$, ^{238}Pu , ^{241}Am). El blanco se analiza utilizando los mismos trazadores (^{242}Pu / ^{243}Am) y procedimientos radioquímicos normalizados que en los análisis de rutina.

En las zonas de interés del espectro del blanco, pueden aparecer contribuciones debidas a: a) fondo del detector, b) impurezas del trazador (valor certificado) y c) contaminación de los reactivos y/o material de laboratorio empleado en los análisis. Por lo tanto, la expresión de la incertidumbre asociada al blanco puede reescribirse como:

$$\sigma_{\text{blanco}} = A_b \sqrt{\sigma_f^2 + \sigma_t^2 + \sigma_c^2}$$

Donde:

A_b : concentración de actividad (Bq/kg ó Bq/m³) del blanco en la zona espectral de interés

σ_f : incertidumbre asociada al fondo del detector en la zona espectral de interés

σ_i : incertidumbre asociada a la impureza del trazador en la zona espectral de interés

σ_c : incertidumbre asociada a la contaminación de reactivos y/o material en la zona espectral de interés

El AMD medio obtenido en este trabajo en muestras de sedimento marino de 10 gramos que se han medido durante 600000 segundos es de 0.02 Bq/kg para el ^{239,240}Pu (n=189); 0.02 Bq/kg para el ²³⁸Pu y 0.03 Bq/kg para el ²⁴¹Am (n=118).

Rendimiento químico

En la medida de radionucleidos emisores alfa en muestras ambientales, el gran número de factores que afectan al resultado final del proceso hacen necesario el uso de un trazador de actividad conocida para calcular el rendimiento químico del análisis.

El rendimiento químico del procedimiento analítico utilizado corresponde a la relación entre la actividad del trazador encontrada y la añadida al inicio del proceso. El rendimiento químico Rq expresado en tanto por uno se calcula mediante la expresión:

$$Rq = \frac{A'_t}{A_t}$$

Donde:

A'_t : actividad encontrada (medida) del trazador (Bq) después del proceso analítico

A_t : actividad añadida de trazador (Bq) al inicio del proceso analítico

A su vez, la actividad de trazador medida A'_t (Bq) viene dada por la expresión:

$$A'_i = \frac{cps_i}{E}$$

donde:

cps_i: cuentas por segundo del trazador

E: eficiencia del detector utilizado en el recuento

El rendimiento químico medio obtenido en este trabajo en los análisis de plutonio ha sido de 65±24% (n=189) y en los de americio de 59±17% (n=118).

6.2 ESPECTROMETRÍA GAMMA DE ALTA RESOLUCIÓN

La radiación gamma se origina generalmente en núcleos atómicos en estado excitado que desprenden su energía después de que sus progenitores han sufrido una emisión de partículas alfa o beta; también puede emitirse de forma directa como consecuencia de una transición isomérica (p.e. ⁸⁵Sr). La radiación gamma es un tipo de radiación electromagnética que como tal viaja a la velocidad de la luz, tiene masa nula en reposo, carece de carga eléctrica y presenta un elevado poder de penetración en la materia (del orden de decímetros o metros).

Un radionucleido puede emitir uno o varios fotones gamma de diferentes energías; además, radionucleidos distintos pueden emitir rayos gamma de la misma energía, por lo que sólo el conjunto completo de los rayos gamma emitidos por un determinado radionucleido puede servir para identificarlo unívocamente (Travesí, 1996).

La espectrometría gamma es una técnica no destructiva de detección y medida que se aplica con fines tanto cualitativos como cuantitativos a mezclas complejas de radionucleidos emisores gamma de actividad variable. La forma de los espectros obtenidos está influida por varios factores: energía de la radiación, tamaño del cristal detector, materiales que lo rodean (específicamente el blindaje), etc.

La espectrometría gamma clásica está asociada a los detectores de centelleo. Constan de una sustancia luminiscente y un tubo fotomultiplicador rodeados de una envoltura opaca que impide la penetración de la luz natural pero que permite la entrada de la radiación gamma. Este conjunto da como respuesta a todo fotón gamma detectado un impulso eléctrico de altura proporcional a la energía de la radiación incidente. La sustancia luminiscente más empleada es el yoduro de sodio activado con talio, NaI(Tl), ya que presenta un elevado rendimiento de detección, gran transparencia para la radiación luminosa que emite y una elevada probabilidad de interacción fotoeléctrica. Sin embargo, el detector de centelleo presenta un escaso poder de resolución, dado que la conversión del fotón gamma en un impulso eléctrico está sujeto a fluctuaciones estadísticas. Además, en la práctica existe una gran probabilidad de interferencias mutuas entre los fotopicos de espectros moderadamente complejos, al aparecer concentrados en unos cientos (~200) de canales de energía.

A mediados de los años 60, esta técnica se modificó notablemente con la utilización de los detectores semiconductores de Ge(Li). Sus excelentes características de resolución en energías elevan a millares el número de canales para obtener una representación adecuada del espectro, reduciéndose en muchos casos el problema de los fotopicos que se interfieren mutuamente. Los inconvenientes que plantean este tipo de semiconductores son por un lado la necesidad de mantenerlos operativos a la temperatura del nitrógeno líquido y por otro su pobre eficiencia, un orden de magnitud menor que la de los cristales de NaI(Tl).

En la actualidad se emplean detectores semiconductores de germanio hiperpuro. Los detectores coaxiales de germanio se caracterizan por tener un contacto tipo n en su lado externo y uno p en su cara interior; cubren rangos de energía comprendidos entre 50-10000 keV. Los detectores de germanio tipo n de polarización inversa (ReGe, *Reverse germanium*) presentan un contacto tipo p en el exterior y n en el interior, presentando una elevada eficiencia en la región 10-2000 keV y una alta resolución en energías en el rango 5-10000 keV (Canberra, 1996).

6.2.1 Descripción del equipo de medida

La identificación y cuantificación de los emisores gamma de interés (^{137}Cs , ^{210}Pb , ^{214}Bi)

y ^{214}Pb) en muestras medioambientales han sido realizadas por el Laboratorio de Radiactividad Ambiental del CIEMAT.

Desde que la radiación gamma interacciona con el detector hasta que se produce un espectro de energías, un complejo sistema electrónico se pone en funcionamiento. Dicho sistema consta de: detector semiconductor provisto de blindaje pasivo, fuente de alta tensión, preamplificador, amplificador, convertidor analógico digital y analizador multicanal. El equipo de espectrometría gamma de alta resolución utilizado en esta memoria se representa en la Figura 6.5.

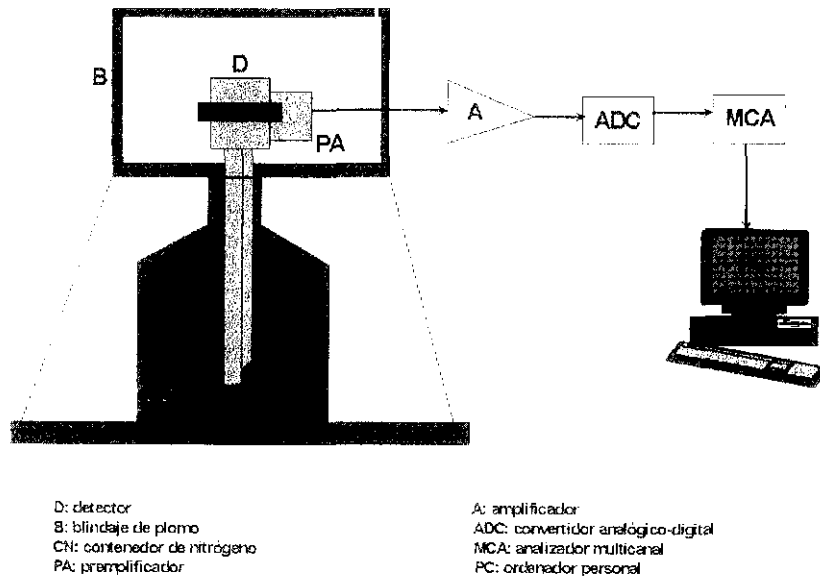


Figura 6.5 Esquema de los componentes del espectrómetro gamma utilizado en este trabajo (Canberra, 1996)

Detector _____

El detector semiconductor empleado está formado por un cristal de germanio de alta pureza tipo n de polarización inversa (ReGe), con geometría coaxial de extremo cerrado. Este tipo de geometría proporciona un bajo ruido y una elevada resolución, a la vez que permite

mayores volúmenes sensibles, ideales para la detección y medida de la radiación gamma. El contacto exterior que rodea al semiconductor es muy fino (0.2 μm), estando recubierto de una extensa ventana de berilio de 0.5 mm de espesor. El elemento semiconductor se encuentra alojado en una cápsula de alto vacío en contacto con un dedo frío que está introducido en un recipiente Dewar relleno de N_2 líquido (Figura 6.6). Cubre un rango de energías comprendido entre 5-10000 keV, estando especialmente concebido para medidas de alta resolución en cualquier intervalo de aplicación. Sus especificaciones técnicas se resumen en la Tabla 6.6.

Tabla 6.6 Características técnicas del detector semiconductor ReGe modelo GR3321-7500SL-LB (Canberra)

Diámetro cristal (mm)	Longitud cristal mm	Distancia Ventana (mm)	Resolución FWHM ¹ (keV)	Resolución FWHM ² (keV)	Eficiencia Relativa ¹ %	Tensión de trabajo (V)
57.5	60	5	2.06	0.88	35.9	- 4500

¹ a 1.33 MeV (Co-60); ²a 1.22 MeV (Co-57); FWHM: anchura de pico a su altura media.

La medida de muestras ambientales de baja actividad necesita que el conjunto muestra-detector esté dotado de un aislamiento adecuado de la radiación externa, por lo que este sistema está alojado en un blindaje pasivo de hierro de 15 cm. También se emplea el plomo como blindaje; en este caso debe ir revestido interiormente de una fina capa de cadmio y una plancha de cobre electrolítico de alta pureza para absorber los rayos X de fluorescencia producidos por el plomo (72 eV) y una capa de parafina para frenar los neutrones lentos (<1 eV).

La señal de salida del detector semiconductor (pulso de carga) precisa ser tratada por la cadena electrónica asociada, en la que es ampliada y convenientemente modificada para transformarse en un pulso de voltaje que se asemeje a una gaussiana. Este proceso se realiza en el preamplificador y amplificador. La altura del pulso es proporcional a la energía depositada por la radiación gamma en el volumen activo del detector. El análisis de dicha altura se efectúa en el convertidor analógico-digital o ADC. El resultado obtenido se almacena en la memoria del analizador multicanal o MCA, donde se le asigna una dirección de memoria (canal). A su vez, el multicanal está conectado a un ordenador personal en el que se ha instalado el programa SPECTRAN-AF, con el que se calibra el detector en energía y eficiencia, se realiza el análisis cualitativo y cuantitativo de los radionucleidos, se establece el límite inferior de detección, etc.

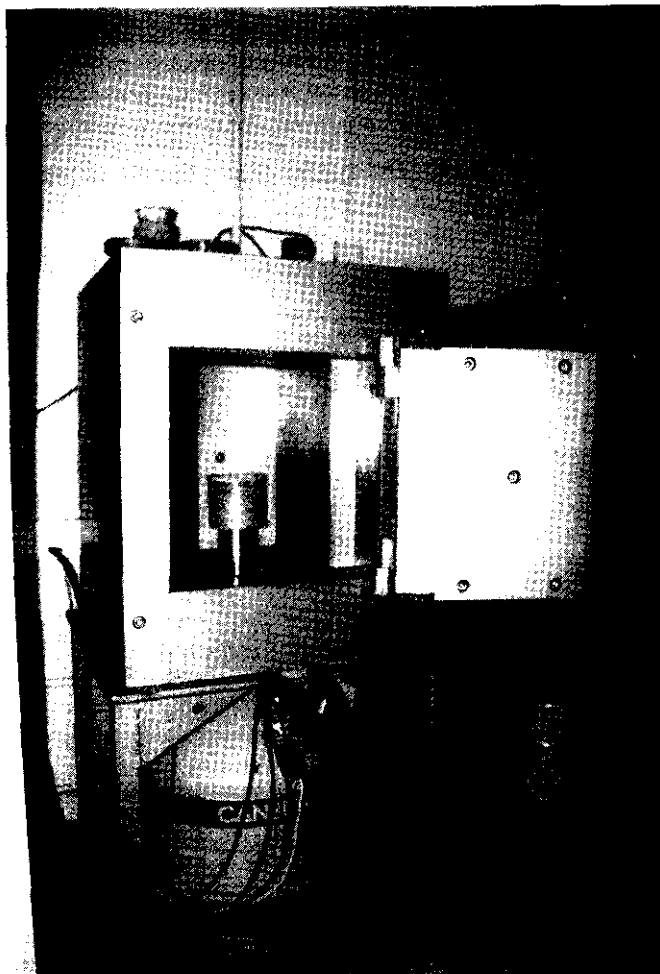


Figura 6.6 Vista general del detector semiconductor empleado en este trabajo

6.2.2 Calibración del equipo de medida

La identificación de los radionucleidos emisores de fotones gamma y su cuantificación implican la calibración en energías y eficiencia del sistema de espectrometría gamma de alta resolución. Los objetivos de la calibración son: suministrar picos de energía conocida que sirvan de referencia cuando se analizan rayos gamma desconocidos y relacionar la eficiencia del detector empleado con la energía detectada para las distintas geometrías en que se miden las muestras.

Calibración en energía

La calibración en energía del detector permite determinar la relación canal-energía de los picos que aparecen en el espectro e identificar los radionucleidos presentes en la muestra.

La calibración en energías se realizó a partir de un patrón de Amersham que contiene radionucleidos gamma cuyas energías de emisión cubren todo el rango de energías de interés (Martínez *et al.*, 1991). Así, se utilizan las líneas energéticas del ^{241}Am (59.54 keV) en el intervalo de bajas energías, y el ^{60}Co (1173.2 y 1332.5 keV) en la región más energética. Una vez establecidos los puntos de calibración se ajusta la curva canal-energía que permite identificar la energía de cualquier pico desconocido. La respuesta del sistema puede considerarse prácticamente lineal en la zona 20 keV-2 MeV. Se incluye también un término polinómico de segundo grado para corregir las pequeñas desviaciones respecto a la linealidad que se producen en la zona de bajas energías.

Calibración en eficiencia de detección

La eficiencia relaciona el número de fotones gamma emitidos con la cantidad de radiación gamma detectada, dependiendo de una serie de parámetros tales como la geometría de detección (en función del tipo de recipiente que contenga a la muestra: placa Petri o contenedor tipo Marinelli), la densidad de la muestra, la energía de la radiación incidente, etc.

La calibración en eficiencia se realizó con tres muestras patrón que fueron preparadas añadiendo cantidades conocidas de la solución patrón Amersham. La matriz utilizada fueron sedimentos secos y homogeneizados que se midieron en una geometría Petri con capacidad para 45-50 g de muestra, que es la que se emplea para medir las muestras medioambientales. Se obtuvieron así las eficiencias experimentales, que se ajustan a una curva cuya expresión matemática consta de dos términos, uno para la región de bajas energías (20-200 keV) y otro para el de altas energías (200-2000 keV).

Determinación del fondo

El espectro de fondo característico del detector semiconductor se determina periódicamente, observándose líneas energéticas que corresponden en su mayoría a las emisiones de radionucleidos naturales descendientes del ^{222}Rn y al ^{40}K . En la región de bajas energías existe

un fondo constante que se produce por efecto del frenado de los electrones, de tal forma que la línea base del espectro de fondo disminuye al aumentar la energía.

En la medida de muestras medioambientales de baja actividad, el nivel de fondo externo a la muestra determina el nivel mínimo detectable; por este motivo, los elementos detectores deben protegerse con un blindaje pasivo.

6.2.3 Cálculos asociados a la medida

La espectrometría gamma de alta resolución produce como resultado final espectros complejos donde se observan picos superpuestos a un fondo continuo (Figura 6.7). En algunos espectros, se registran picos muy próximos que se solapan formando multipletes; a menudo, una misma línea energética incluye contribuciones de varias transiciones correspondientes a un mismo o distintos radionucleidos.

El análisis cuantitativo de las medidas, así como la determinación de las incertidumbres asociadas y el límite inferior de detección se realiza mediante un paquete de programas denominado SPECTRAN-AF.

En primer lugar, se ajusta la forma de los picos del espectro tomados para la calibración, después se localizan los picos significativos del espectro y utilizando los parámetros característicos de los picos de calibrado preestablecidos, se ajusta la función analítica que describe la forma de los picos encontrados. Este sistema es muy útil para detectar picos pequeños sobre un fondo pronunciado y para resolver solapamientos, interferencias, multipletes, etc. La identificación de los picos y su posterior asignación a los radionucleidos se realiza mediante una librería maestra en función de su energía. La operatividad de este programa permite al analista aceptar o descartar el resultado de ajuste o de la identificación al analizar el espectro.

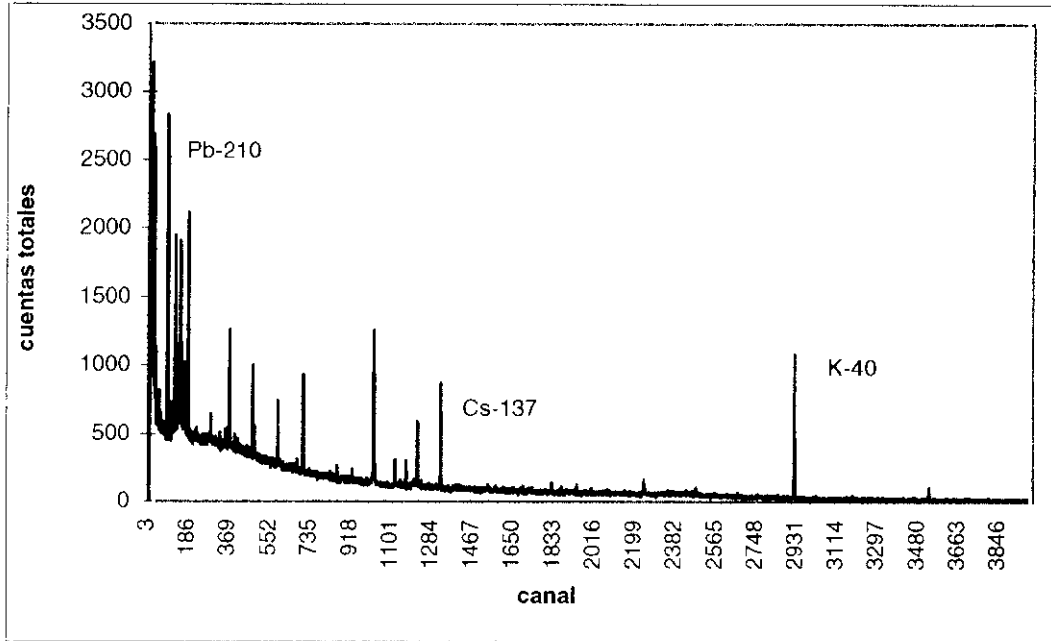


Figura 6.7 Espectro gamma de la muestra ambiental IAEA-381

Concentración de actividad A_i

Este cálculo se realiza con el programa SPECTRAN-AI a partir de las áreas de los fotopicos de interés del espectro y de las curvas de eficiencia del detector (en función de la energía) obtenidas experimentalmente para cada configuración geométrica muestra-detector (Palomares, 1996).

La concentración de actividad de un radionucleido A_i (expresada en Bq/kg o Bq/m³) se calcula con la siguiente expresión (referida a la fecha de recogida de la muestra):

$$A_i = \frac{C \cdot S_i \cdot e^{(\ln 2 \cdot t / T_{1/2})}}{Y \cdot E \cdot V \cdot t_m}$$

Donde:

C: factor de corrección por desintegración del radionucleido i (se aplica únicamente cuando el radionucleido tiene un periodo de semidesintegración corto)

S_i : área del pico correspondiente al radionucleido i

t : tiempo transcurrido entre la fecha de recogida de la muestra y la fecha de medida

$T_{1/2i}$: periodo de semidesintegración del radionucleido i

Y : rendimiento de emisión

E : eficiencia de detección

V : tamaño de la muestra analizada; sólido (kg), líquido (m^3)

t_m : tiempo de recuento de la muestra

Incertidumbre asociada a la concentración de actividad σ_{A_i}

Se calcula con el programa SPECTRAN-AF considerando las incertidumbres asociadas a las áreas de los fotopicos de interés y la eficiencia de detección. La incertidumbre global de determina aplicando la ley de propagación de errores mediante la siguiente expresión:

$$\sigma_{A_i} = A_i \sqrt{\frac{\sigma^2(S_i)}{S_i^2} + \frac{\sigma^2(E)}{E^2}}$$

Actividad mínima detectable- AMD

El programa SPECTRAN-AF permite calcular el AMD basándose en los criterios estadísticos desarrollados por Currie (1968). La mínima actividad de un radionucleido i que puede ser detectada con una fiabilidad estadística del 95% se determina con la siguiente expresión:

$$AMD = \frac{4.66 \cdot S_b}{E \cdot V \cdot Y \cdot e^{-\lambda t}}$$

donde

S_b : desviación estándar del fondo en la zona de interés

CAPÍTULO 7

CONTROL DE CALIDAD DE ANÁLISIS Y MEDIDA

7.1 CONTROL INTERNO	150
7.1.1 Análisis de blancos.....	150
7.1.2 Análisis de muestras de referencia certificadas	151
7.1.3 Control de trazadores.....	152
7.1.4 Control de la instrumentación de medida	153
7.2 CONTROL EXTERNO	154
7.2.1 Participación en ejercicios de intercomparación.....	154

El correcto funcionamiento de un laboratorio analítico ambiental se basa en la implantación de un estricto control de calidad (interno y externo) sobre todas las etapas constitutivas de los procesos y procedimientos que en él se realizan. Para lograr dicho objetivo es imprescindible la colaboración de todos los miembros del equipo analítico. De esta manera, se dispondrá de una organización que al adoptar de forma rutinaria las buenas prácticas de laboratorio a su trabajo, suministrará resultados fiables con un alto nivel de calidad.

El control interno de la calidad analítica facilita el seguimiento de los procesos de análisis y posibilita la corrección inmediata de los fallos detectados (p.e. contaminación del material utilizado).

El control externo (inspecciones, intercomparaciones nacionales e internacionales, etc.) permite validar los métodos analíticos empleados y evaluar la fiabilidad de los datos producidos por comparación con los remitidos por otros laboratorios mediante el análisis de alícuotas homogéneas de una misma muestra.

En este capítulo se presentan los controles aplicados en este trabajo al análisis de radionucleidos emisores de partículas alfa a nivel ultratraza en sedimentos marinos. El control interno de la calidad (analítica y de medida) se realiza mediante el análisis de blancos, muestras de referencia certificadas, control de trazadores y calibración del equipo de medida. El control externo de la calidad se realiza participando anualmente en ejercicios de intercomparación internacionales organizados por la IAEA (*International Atomic Energy Agency*).

7.1 CONTROL INTERNO

7.1.1 Análisis de blancos

Se define un blanco como una muestra de matriz similar a la de las muestras tratadas de forma habitual en un laboratorio y que no contiene el analito de interés. El blanco se analiza utilizando los mismos procedimientos normalizados, reactivos, etc. que en los ensayos de rutina.

Los blancos de material radiactivo se obtienen en organismos internacionales de reconocido prestigio en la preparación y remisión de muestras de referencia, tales como la IAEA. Para elementos transuránicos el AQCS (*Analytical Quality Control Service*) de la mencionada organización ha suministrado un par de blancos (SD-N-2 y SD-A-1) para sedimentos marinos.

Un sedimento blanco de plutonio y americio es difícil de obtener, ya que estos radioelementos se encuentran en la actualidad diseminados por todo el planeta. El SD-A-1 se obtuvo en una fosa marina de 4000 metros de profundidad en la que los transuránicos sólo aparecen en el primer centímetro, dada la extremadamente baja tasa de sedimentación a estas profundidades. Cuando se recoge el testigo de sedimento, se desechan los tres primeros centímetros con el objetivo de eliminar mezclas que se hayan podido producir durante el muestreo, obteniéndose un blanco para estos elementos. El SD-N-2 presenta un alto contenido en cuarzo y ausencia de arcillas, por lo que su capacidad para incorporar y retener radionucleidos es muy débil. Aún así, este sedimento tiene una concentración de transuránicos significativa (8 $\mu\text{Bq/g}$), pudiendo utilizarse como blanco si se analizan alícuotas pequeñas (< 2 g), con las que no se alcanzaría su actividad mínima detectable (AMD) por técnicas convencionales, tales como la espectrometría alfa.

En este trabajo se han analizado radionucleidos de vida larga en muestras ambientales en concentraciones extremadamente bajas, cercanas al límite de detección de la técnica empleada, por lo que es imprescindible el análisis periódico de blancos para comprobar que el material no desechable y los reactivos utilizados no están contaminados.

En el laboratorio se limpian mensualmente poyatas, vitrinas de extracción de humos, etc. Parte del material que se emplea en los análisis se desecha (vasos de precipitados de vidrio/plástico, embudos de filtración, células electrolíticas); el resto del material (columnas de intercambio, tubos de centrifuga, electrodos de platino) se reutiliza debido a su alto coste, descontaminándose con HNO_3 y H_2O_2 (4x). Al cabo de unos años se renueva completamente el material de análisis, ya que su uso continuado aumenta el fondo de los radioelementos a determinar. Los reactivos que se utilizan en los análisis son siempre de máxima pureza analítica.

En los controles realizados con los blancos (cada seis meses aproximadamente) no se ha detectado ninguna incorporación significativa respecto al fondo ambiental de los equipos de detección.

7.1.2 Análisis de muestras de referencia certificadas

Uno de los mecanismos de control interno de la calidad que permite detectar anomalías en los procesos de análisis, así como valorar los resultados producidos en un tratamiento radioquímico, consiste en el análisis de muestras de referencia certificadas.

La IAEA y el NIST (*National Institute of Standards and Technology*), poseen un amplio catálogo de matrices naturales cuyo contenido en radionucleidos de vida larga está certificado. Dichas muestras pueden ser solicitadas y adquiridas por los laboratorios de radiactividad ambiental.

En el laboratorio se analizan periódicamente muestras patrón para verificar la idoneidad de las técnicas de análisis y medida empleadas en el análisis de sedimentos. En la Tabla 7.1 se presentan los resultados obtenidos por nuestro laboratorio (valor medido) frente a los datos certificados para los transuránicos estudiados en el análisis de diversas muestras de referencia.

Tabla 7.1 Resultados obtenidos (expresados en Bq/kg $\pm 2\sigma$) en el análisis de muestras de referencia certificadas

Referencia muestra	Tipo de muestra	Radionucleido	Valor certificado	Valor medido
SDN-1/1	Sedimento mar del Norte	^{238}Pu	0.57 \pm 0.03	0.55 \pm 0.06
		$^{239-240}\text{Pu}$	0.18 \pm 0.02	0.13 \pm 0.04
NBS-4350 B	Sedimento del río Columbia, USA	$^{239-240}\text{Pu}$	0.51 \pm 0.03	0.54 \pm 0.07
		^{241}Am ^a	0.15 \pm 0.03	0.15 \pm 0.03
		^{137}Cs ^g	29.0 \pm 1.8	30.5 \pm 1.2
NBS-4353	Suelo Rocky Flats, USA	^{238}Pu	0.166 \pm 0.018	0.13 \pm 0.02
		$^{239-240}\text{Pu}$	8.03 \pm 0.61	6.9 \pm 0.2
		^{241}Am ^a	1.25 \pm 0.09	1.07 \pm 0.08
NBS-4352	Hígado humano	^{238}Pu	0.055 \pm 0.024	0.055 \pm 0.014
		$^{239-240}\text{Pu}$	2.06 \pm 0.39	2.01 \pm 0.13
		^{241}Am ^a	0.15 \pm 0.06	0.23 \pm 0.07

a: espectrometría alfa; g: espectrometría gamma; * datos proporcionados por el Laboratorio de Radiactividad Ambiental.

A la vista de los resultados puede comprobarse que los valores (y sus incertidumbres asociadas) obtenidos por nuestro laboratorio son estadísticamente concordantes con los datos certificados de las muestras de referencia analizadas.

7.1.3 Control de trazadores

Los trazadores empleados en esta investigación (^{242}Pu , ^{243}Am) para calcular el rendimiento químico de los análisis se adquirieron en el NIST. Estos trazadores se suministran en forma de disolución nítrica contenida en una ampolla de vidrio sellada herméticamente. La organización proveedora certifica la concentración de actividad de estos radionucleidos así como la de las impurezas contenidas de otros de sus radioisótopos. El Dpto. de Metrología de las Radiaciones Ionizantes del CIEMAT preparó una disolución diluida de los mismos mediante pesada de una alícuota en condiciones normalizadas y posterior dilución ácida en matraz aforado. Esta disolución se conserva en viales de vidrio en un lugar fresco y seco.

En nuestro laboratorio se comprueba periódicamente la inexistencia de impurezas de los radioelementos a determinar ($^{239,240}\text{Pu}$, ^{238}Pu , ^{241}Am) en la disolución que se emplea para trazar tomando una alícuota similar a la que se añade a las muestras de rutina y electrodepositándola en una plancheta de acero inoxidable idéntica a las utilizadas en los ensayos comunes con un electrodo de platino nuevo. Los discos se miden el tiempo máximo que se cuentan las muestras. Debido a los microvolúmenes de disolución trazadora que se utilizan, la contribución de dichas impurezas es prácticamente nula. La concentración de los radionucleidos trazadores podría también variar con el tiempo al producirse evaporaciones al abrir los viales para añadir el trazador, por lo que se debe recalibrar periódicamente su actividad.

7.1.4 Control de la instrumentación de medida

Los equipos de medida de espectrometría alfa empleados para cuantificar radionucleidos de vida larga (en concentraciones ambientales) tienen una electrónica compleja, por lo que variaciones en las condiciones ambientales (temperatura, nivel de humedad, etc.) en el lugar donde se encuentran localizados pueden provocar alteraciones del fondo espectral, desplazamiento de los centroides de los picos de interés, etc. Estos equipos pueden sufrir también una contaminación progresiva por núcleos de retroceso de las muestras, ya que al operar en vacío, podrían adquirir suficiente velocidad y afectar a los detectores. Por estos motivos, es imprescindible efectuar un control periódico del fondo espectral y una calibración frecuente en eficiencias y energías.

En el caso de que se produzca una contaminación en los detectores PIPS, éstos se descontaminan con acetona. Si se han contaminado las paredes separadoras de las cámaras cuádruples, o los soportes de los discos de acero, se lavan con ácidos diluidos en caliente (3x).

7.2 CONTROL EXTERNO

7.2.1 Participación en ejercicios de intercomparación

La validación de las técnicas de análisis y medida utilizadas por los laboratorios de radiactividad ambiental se efectúa a través de la participación en ejercicios de intercomparación internacionales organizados por instituciones de reconocido prestigio en la preparación, almacenamiento y suministro de muestras de referencia.

Los laboratorios participantes en dichos ejercicios analizan distintas alicuotas de una misma muestra (de procedencia variada), cuya homogeneidad ha sido previamente comprobada y garantizada. Los datos recopilados por el organismo responsable son tratados estadísticamente, siendo posible, en la mayoría de los casos, la asignación de un valor medio y un rango de confianza (nivel de significación $\alpha=0.05$) para la concentración de actividad de los radionucleidos objeto de estudio. De esta manera, cuando los laboratorios involucrados reciben el informe final de la intercomparación (elaborado por el organismo coordinador) pueden comprobar la coherencia y fiabilidad de sus datos.

Nuestro laboratorio ha participado anualmente desde 1985 en los ejercicios de intercomparación coordinados por la IAEA, siempre y cuando las muestras remitidas por dicha organización contuviesen los radioelementos de interés para el laboratorio. En la Tabla 7.2 se presentan los resultados remitidos (valor medido) en distintas intercomparaciones.

Las determinaciones llevadas a cabo por nuestro laboratorio se sitúan dentro del intervalo de confianza establecido, evidenciándose la concordancia entre los resultados emitidos y los valores suministrados por el organismo responsable de las intercomparaciones.

El Laboratorio de Radiactividad Ambiental del CIEMAT, que ha efectuado las medidas gamma presentadas en este trabajo también participa en ejercicios nacionales e internacionales de intercomparación. En la Tabla 7.2 puede observarse igualmente la concordancia entre los valores medidos y los proporcionados por la IAEA.

Tabla 7.2 Resultados obtenidos (expresados en Bq/kg±2σ) en distintos ejercicios de intercomparación organizados por la IAEA

Referencia muestra	Tipo muestra	Radionucleido	Valor medido	IAEA (Interv. conf.)*
IAEA-326	Suelo Chernozem (Rusia)	²³⁸ Pu	0.018±0.001	0.019 (0.016-0.022)
		²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	0.478±0.003	0.495 (0.475-0.514)
		²⁴¹ Am ^a	0.21±0.05	0.197 (0.155-0.239)
IAEA-327	Suelo Podsol (Rusia)	^{#137} Cs ^g	25.7±0.96	25.13 (24.80-25.95)
IAEA-300	Sedimento marino (Báltico)	²³⁸ Pu	0.13±0.07	0.15 (0.10-0.60)
		²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	3.5±0.4	3.55 (3.44-3.65)
		²⁴¹ Am ^a	1.5±0.2	1.4 (1.2-1.5)
IAEA-368	Sedimento marino (Mururoa)	²³⁸ Pu	7.0±0.9	8.5 (7.6-8.9)
		²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	26.4±2.6	31 (29-34)
		²⁴¹ Am ^a	1.3±0.3	1.3 (1.2-1.5)
IAEA-134	Berberechos (Cumbria, U.K.)	²³⁸ Pu	2.7±0.3	3.1 (3.0-3.4)
		²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	13±1	15 (13.8-16.2)
		²⁴¹ Am ^a	35±5	38.2 (35.0-39.4)
		^{#137} Cs ^g	50±3	49.8 (48-50.6)
IAEA-308	Alga marina (Mónaco)	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	0.44±0.03	0.50 (0.46-0.52)
		²⁴¹ Am ^a	0.18±0.01	0.17 (0.16-0.25)
IAEA-352	Atún	^{#137} Cs ^g	3.5±1.1	2.7 (1.7-3.7)
IAEA-307	<i>Posidonia oceanica</i> (Mónaco)	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	0.72±0.04	0.72 (0.66-0.79)
		²⁴¹ Am ^a	0.050±0.004	0.036 (0.030-0.050)

* nivel de significación α=0.05; a: espectrometría alfa; g: espectrometría gamma;

#: datos proporcionados por el Laboratorio de Radiactividad Ambiental (M. Pozuelo, comunicación personal)

CAPÍTULO 8

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.1 SEDIMENTOS DEL ECOSISTEMA MARINO DE PALOMARES.....	161
8.1.1 Perfiles batimétricos del cañón de Palomares	161
8.1.2 Características físico-químicas de los sedimentos.....	165
8.1.3 Perfiles de distribución de radionucleidos	173
8.1.4 Relaciones isotópicas características.....	190
8.1.5 Heterogeneidades de plutonio y americio.....	195
8.1.5.1 Relaciones isotópicas características.....	196
8.1.5.2 Caracterización físico-química.....	198
8.1.6 Inventario de radionucleidos.....	202
8.1.7 Asociación geoquímica de radionucleidos.....	208
8.1.8 Penetración de radionucleidos en el sedimento.....	215
8.2 SEDIMENTOS DEL LITORAL MEDITERRÁNEO ESPAÑOL.....	218
8.2.1 Características físico-químicas de los sedimentos.....	219
8.2.2 Perfiles de distribución de radionucleidos	226
8.2.3 Relaciones isotópicas características.....	237
8.2.4 Inventario de radionucleidos.....	240
8.2.5 Asociación geoquímica de radionucleidos.....	244
8.2.6 Tasas medias de sedimentación	249

En este capítulo se presentan y discuten los resultados más relevantes de la investigación sobre la dinámica de plutonio, americio y cesio en sedimentos costeros del litoral mediterráneo occidental.

El estudio se ha dividido en dos partes (ecosistema marino de Palomares y resto del margen mediterráneo peninsular) diferenciadas entre sí por la procedencia de los transuránicos analizados (artefacto nuclear/posito radiactivo generalizado), su orografía y la forma de acumulación del material sedimentario. Se han analizado las propiedades físico-químicas de los sedimentos, los perfiles de distribución de los radionucleidos, sus relaciones isotópicas características, sus zonas de acumulación preferente, su inventario, su origen y su potencial movilidad postdeposición.

Las características físico-químicas de los sedimentos (porosidad, densidad en seco, composición geoquímica, etc.), proporcionan información acerca de su textura y origen (terrestre/biogénico).

Los perfiles de distribución de radionucleidos muestran la variación de su concentración con la profundidad, permitiendo reconstruir su incorporación al sedimento a lo largo del tiempo (registros deposicionales), e indicando procesos de removilización que hayan podido acaecer durante su depósito en el fondo marino (acción de la biota, remociones bruscas del material sedimentario, etc.). Un perfil típico de radionucleidos en una zona carente de fenómenos de erosión, bioturbación y/o transporte, mostraría, en el caso de los transuránicos, un pico de máxima concentración correspondiente a la época en la que se efectuaron la mayoría de las detonaciones nucleares atmosféricas (principios de la década de los 60, y más concretamente, 1963). En el caso del cesio, podría presentar dos máximos: uno, a mayor profundidad, atribuible al "fallout" de 1963 y otro, más superficial y menos acentuado, correspondiente al "fallout" de Chernóbil. (Este último pico sólo aparecería en zonas afectadas por dicho accidente).

Los datos de distribución de ^{210}Pb en exceso indican las áreas de acumulación preferente del material sedimentario pudiendo determinarse las tasas de acumulación medias en algunas zonas de interés.

Los depósitos acumulados de Pu, Am y Cs en sedimentos permiten calcular la contribución del litoral costero español al inventario global (definido como la cantidad total de radionucleido depositado por unidad de superficie) de radiactividad en el Mediterráneo. En el ecosistema marino de Palomares se ha separado la contribución debida al accidente de 1966 de la derivada de los ensayos nucleares atmosféricos mediante el estudio de las distorsiones isotópicas de los radionucleidos.

El origen de los radionucleidos se establece con sus relaciones isotópicas características. En el ecosistema de Palomares se han distinguido las dos fuentes de transuránicos existentes, gracias a la separación de heterogeneidades detectadas en el cañón del río Aguas, la determinación de sus proporciones isotópicas y su comparación con las calculadas en suelos.

La potencial movilidad postdepósito de los radionucleidos se evalúa a través de su asociación a las fases geoquímicas constitutivas de los sedimentos marinos.

8.1 SEDIMENTOS DEL ECOSISTEMA MARINO DE PALOMARES

El trabajo experimental desarrollado en el ecosistema marino de Palomares se centró principalmente en el estudio del transporte de los radionucleídos depositados en sedimentos de la plataforma continental hacia el plano abisal, favorecido por la orografía submarina y las corrientes de turbidez del fondo.

Las investigaciones realizadas en el mencionado ecosistema incluyen la obtención de los perfiles batimétricos de la rama norte del cañón de Palomares, la caracterización físico-química de los sedimentos objeto de estudio y el análisis de la distribución en profundidad y depósito acumulado de Pu, Am y Cs. En algunos horizontes sedimentarios se detectaron concentraciones anómalamente elevadas de transuránicos (heterogeneidades) que han sido tratadas en profundidad, estableciéndose sus relaciones isotópicas y sus características físico-químicas (tamaño, forma, etc.).

La posible movilidad postdepósito de los radionucleídos presentes en el margen continental se ha evaluado mediante el estudio de su asociación geoquímica a las distintas fases constitutivas de los sedimentos.

8.1.1 Perfiles batimétricos del cañón de Palomares

Los perfiles batimétricos del cañón de Palomares proporcionan una información precisa acerca de la orografía del fondo marino donde se recogieron los testigos de sedimento, facilitando la interpretación de los resultados obtenidos (características físicas, perfiles de distribución en profundidad e inventarios de radionucleídos, etc.).

La batimetría de la rama norte de dicho cañón se determinó con un perfilador sísmico de 3.5 kHz. Las zonas de máximo depósito sedimentario se identificaron mediante un estudio geofísico realizado con un Sparkarray al que van acoplados un hidrófono, un procesador de imágenes y un registrador gráfico. Este sistema genera y archiva los pulsos de presión acústica reflejados por el fondo marino y estratos de sedimento subyacentes (De Andrés, 1992).

El itinerario seguido por el buque oceanográfico para evaluar la orografía submarina de la zona de interés del ecosistema de Palomares, así como la ubicación en los tres regímenes de profundidad del fondo marino (plataforma continental, talud y plano abisal) de los testigos de sedimento recogidos se muestran en la Figura 8.1.

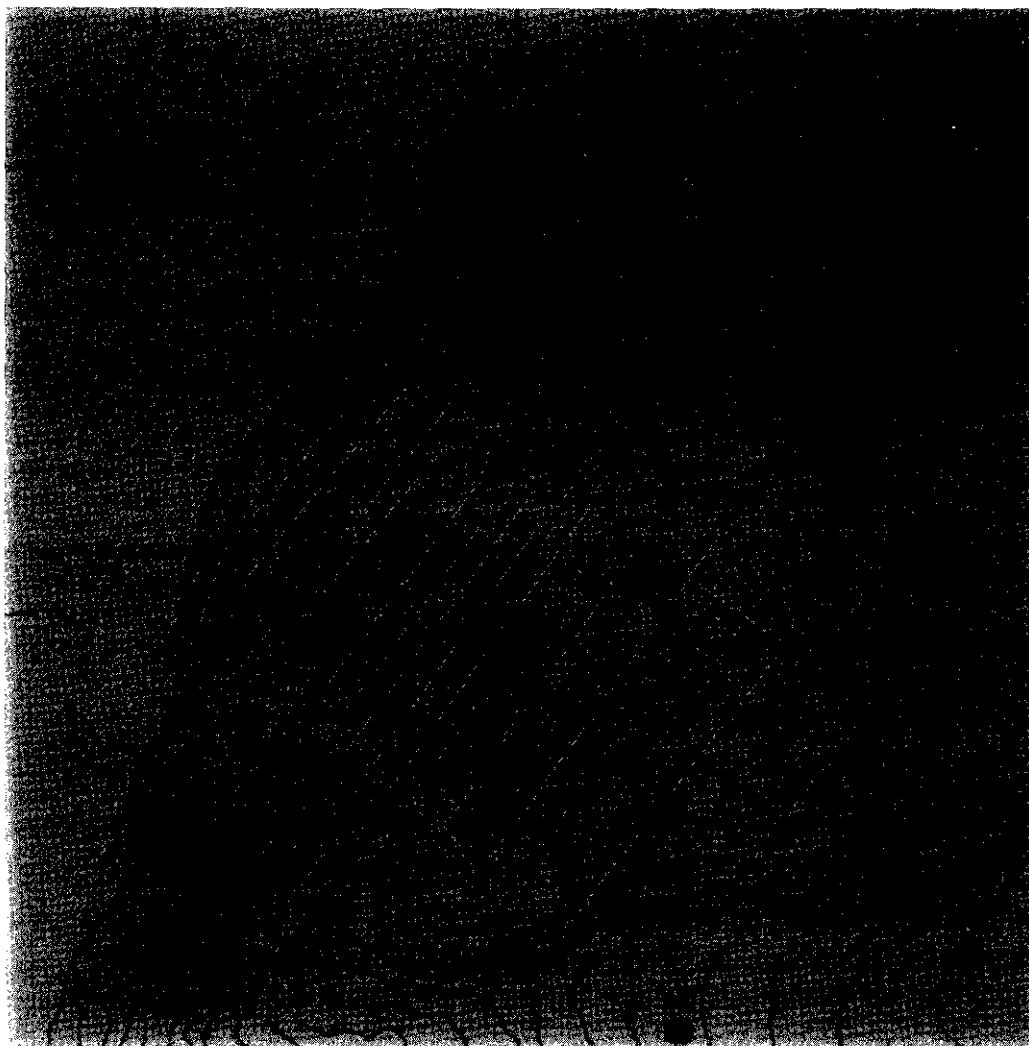


Figura 8.1 Localización de las estaciones muestreadas en el ramal norte del cañón de Palomares. Itinerario seguido por el buque oceanográfico (1-1...1-23) para obtener los perfiles batimétricos.

Los perfiles batimétricos del fondo marino del cañón de Palomares mostrando la ubicación aproximada de las estaciones muestreadas se presenta en la Figura 8.2.

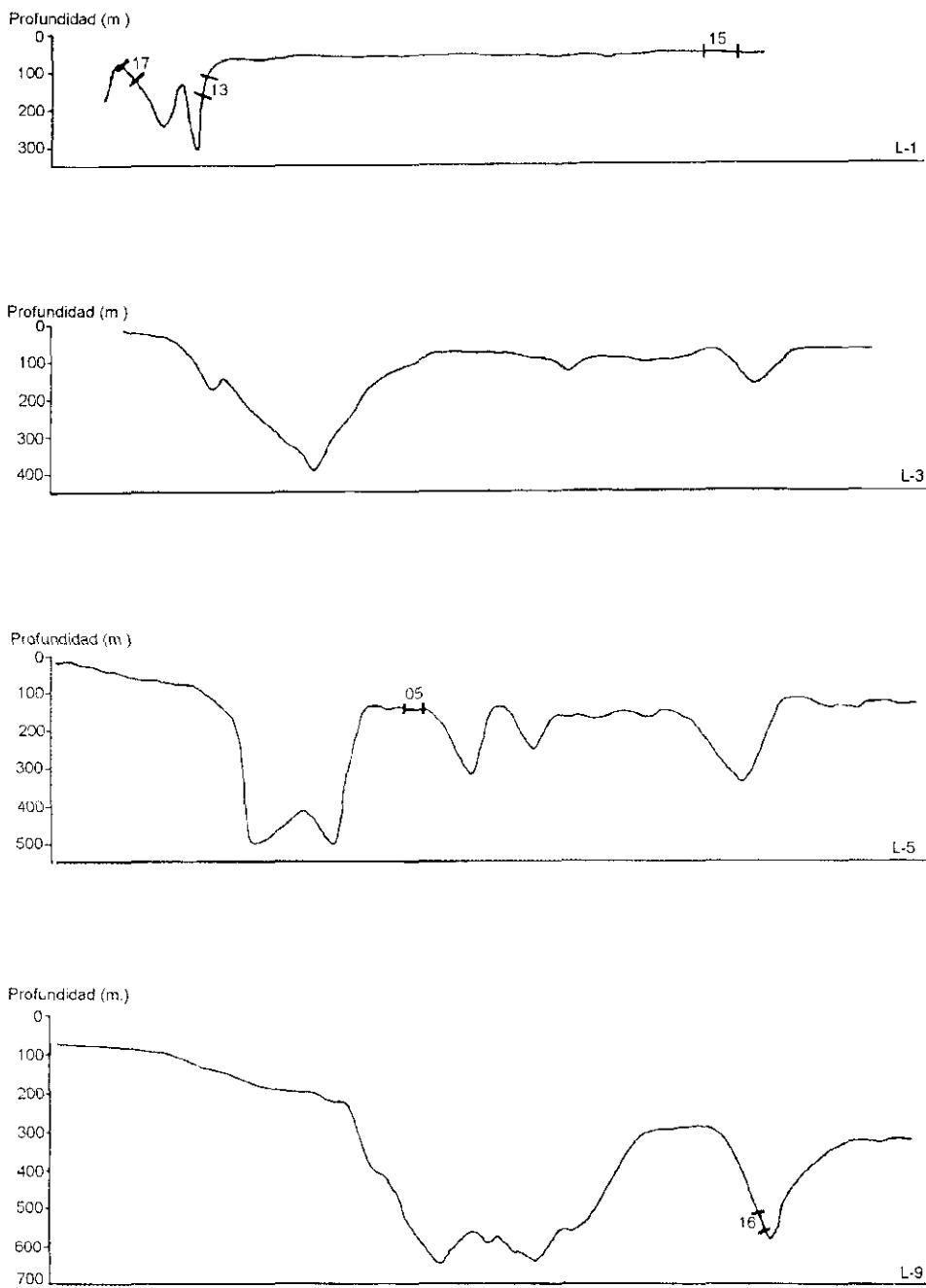


Figura 8.2 Perfiles batimétricos del cañón de Palomares mostrando la ubicación aproximada de los testigos de sedimento

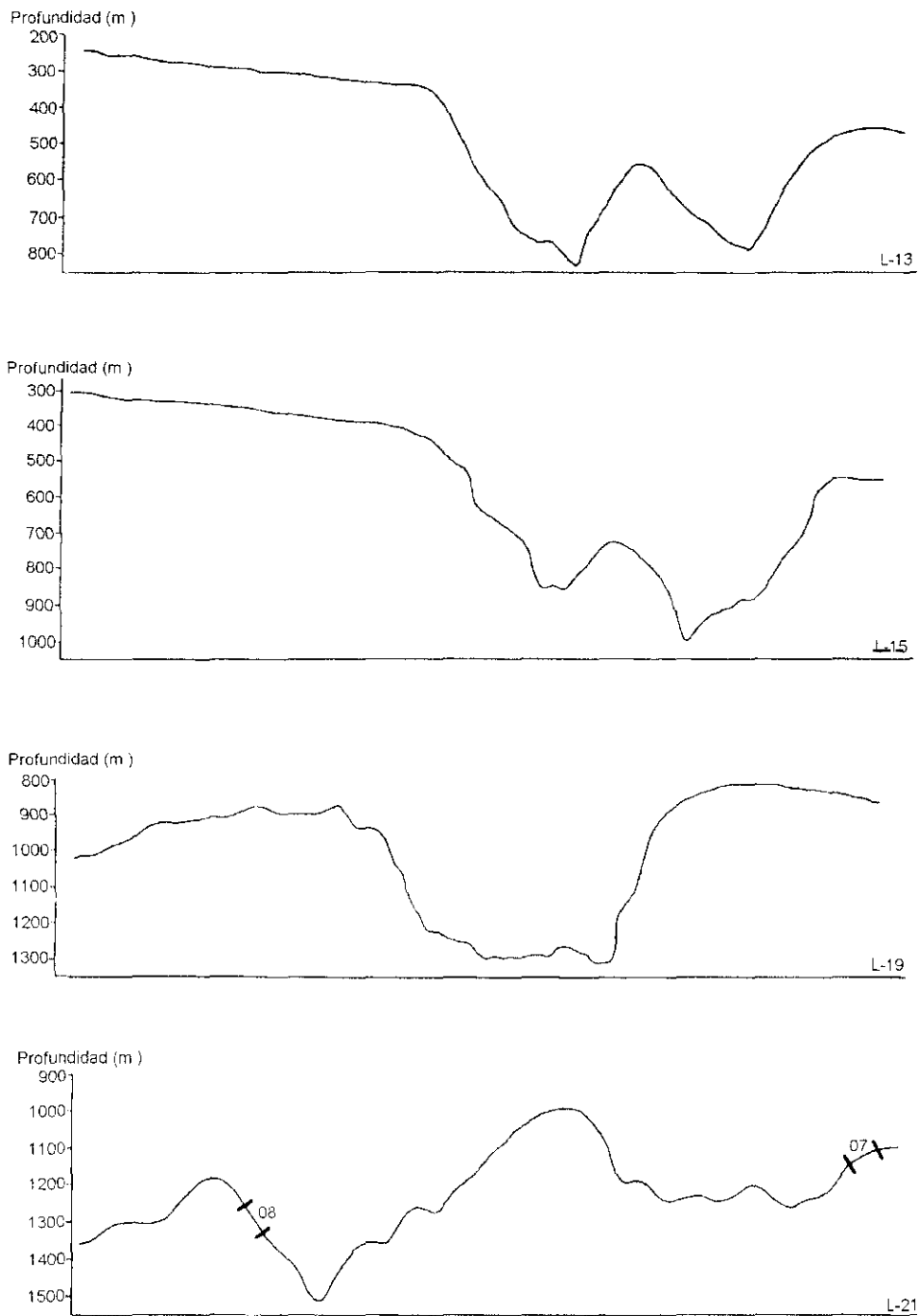


Figura 8.2 Perfiles batimétricos del cañón de Palomares mostrando la ubicación aproximada de los testigos de sedimento

8.1.2 Características físico-químicas de los sedimentos

En cada una de las secciones de los testigos de muestra estudiados se han calculado los siguientes parámetros: peso húmedo, peso seco, contenido de agua, porosidad y densidad en seco. Los resultados se presentan en las Tablas 8.1.

La porosidad (ϕ) indica la variación de la fracción ocupada por agua dentro del sedimento, pudiendo relacionarse con el tamaño de las partículas que lo componen. Los depósitos de mayor porosidad recogen las partículas de menor tamaño de la columna de agua por las que los transuránicos presentan mayor afinidad. Gascó (1990) observó una buena correlación lineal entre la porosidad y la actividad de Pu en sedimentos del ecosistema marino de Palomares. La porosidad se calcula con la siguiente expresión:

$$\phi = \frac{1}{1 + \frac{P_s}{(P_h - P_s) \cdot 2.5}}$$

donde:

P_s = peso seco de la sección

P_h = peso húmedo de la sección

El término 2.5 se refiere a la estimación del valor medio de la densidad aparente del sedimento.

En el cálculo de la densidad en seco (expresada en g/cm^3) el volumen de la sección está determinado por la superficie del seccionador empleado para cortar los sedimentos en capas de 1 cm de grosor.

La granulometría y composición geoquímica de los sedimentos del ecosistema marino de Palomares han sido estudiados con anterioridad (Gascó *et al.*, 1992). Se observó que los componentes texturales más abundantes en la plataforma eran los limos y las arenas. Esta tendencia se invertía al analizarse testigos del talud y el plano abisal, donde predominaban las arcillas y los limos. También se concluyó que la sílice era el componente mayoritario en los sedimentos situados al sur de la desembocadura del río Almanzora, siendo la calcita predominante en las muestras emplazadas al norte de dicha rambla.

Tabla 8.1a Características físicas de las muestras de sedimento recogidas en el ecosistema marino de Palomares

Estación 15					
Sección	P. húmedo (g)	P. seco (g)	% agua	Porosidad	Densidad en seco (g/cm ³)
0 - 1	608	378	37.83	0.60	2.00
1 - 2	332.8	220.7	33.68	0.56	1.17
2 - 3	335.6	222.8	33.61	0.56	1.18
3 - 4	348.4	230.1	33.96	0.56	1.22
4 - 5	294.8	195.7	33.62	0.56	1.04
5 - 6	356.5	237.6	33.35	0.56	1.26
6 - 7	302.7	199.9	33.96	0.56	1.06
7 - 8	327.5	211.6	35.39	0.58	1.12
8 - 9	303.2	195.9	35.39	0.58	1.04
9 - 10	319.4	205.8	35.57	0.58	1.09
10 - 11	378.4	243.1	35.76	0.58	1.29
11 - 12	328.5	212.9	35.19	0.57	1.13
12 - 13	300	195.6	34.80	0.57	1.04
13 - 14	343.4	222.1	35.32	0.58	1.18
14 - 15	321.7	205.2	36.21	0.59	1.09
15 - 16	345.4	219.3	36.51	0.59	1.16
16 - 17	288.5	185.7	35.63	0.58	0.98
17 - 18	370.4	239.2	35.42	0.58	1.27
18 - 19	319	207.4	34.98	0.57	1.10
19 - 20	358.1	228.2	36.33	0.54	1.21
20 - 21	316.9	196.4	38.02	0.61	1.04
21 - 22	350	227.8	34.91	0.57	1.21
22 - 23	351.4	238	32.27	0.54	1.26
23 - 24	358.9	237.5	33.83	0.56	1.26
24 - 25	301	199.4	33.75	0.56	1.06
25 - 26	445.6	296	33.57	0.56	1.57
26 - 27	339.6	226	33.45	0.56	1.20
27-29.5	711.7	476.1	33.10	0.64	2.52

Tabla 8.1b Características físicas de las muestras de sedimento recogidas en el ecosistema marino de Palomares

Estación 13					
Sección	P. húmedo (g)	P. seco (g)	% agua	Porosidad	Densidad (g/cm ³)
0 - 1	306.4	117.8	61.55	0.80	0.62
1 - 2	479.3	312.2	34.86	0.57	1.65
2 - 3	319.1	218.9	31.40	0.53	1.16
3 - 4	366.1	258.2	29.47	0.51	1.37
4 - 5	342.3	243.2	28.95	0.51	1.29
5 - 6	442.2	311.9	29.47	0.51	1.65
6 - 7	332.1	235.6	29.06	0.51	1.25
7 - 8	390.8	281.3	28.02	0.49	1.49
8 - 9	429	310	27.74	0.49	1.64
9 - 10	562.8	405.3	27.99	0.49	2.15
10 - 11	711.2	519.3	26.98	0.48	2.75

Tabla 8.1c Características físicas de las muestras de sedimento recogidas en el ecosistema marino de Palomares

Estación 17					
Sección	P. húmedo (g)	P. seco (g)	% agua	Porosidad	Densidad (g/cm ³)
0 - 1	581.4	310.6	46.58	0.68	1.65
1 - 2	323	193.2	40.19	0.63	1.02
2 - 3	290.8	183.4	36.93	0.60	0.97
3 - 4	316.9	207.4	34.55	0.57	1.10
4 - 5	361.6	241.7	33.16	0.55	1.28
5 - 6	268.1	180.9	32.53	0.55	0.96
6 - 7	339.7	233.8	31.17	0.53	1.24
7 - 8	306.9	213.5	30.43	0.52	1.13
8 - 9	348.1	244.7	29.70	0.51	1.30
9 - 10	387.9	272.7	29.70	0.51	1.45
10 - 11	324.2	228.8	29.43	0.51	1.21
11 - 12	389	275.5	29.18	0.51	1.46
12 - 13	302.7	213.2	29.57	0.51	1.13
13 - 14	464.3	328	29.36	0.51	1.74
14 - 15	422	295.6	29.95	0.52	1.57
15 - 16	482.1	338	29.89	0.52	1.79
16 - 17	397.4	275.4	30.70	0.53	1.46
17 - 18	497	349.7	29.64	0.51	1.85

Tabla 8.1d Características físicas de las muestras de sedimento recogidas en el ecosistema marino de Palomares

Estación 05					
Sección	P. húmedo (g)	P. seco (g)	% agua	Porosidad	Densidad (g/cm ³)
0 - 1	459	280.9	38.80	0.61	1.49
1 - 2	583.1	378	35.17	0.58	2.00
2 - 3	344.6	227.7	33.92	0.56	1.21
3 - 4	300.7	200.5	33.32	0.56	1.06
4 - 5	391.8	229.4	41.45	0.64	1.22
5 - 6	315.6	212.4	32.70	0.55	1.13
6 - 7	422.7	288.8	31.68	0.54	1.53
7 - 8	317.3	218.1	31.26	0.53	1.16
8 - 9	328.4	222.6	32.22	0.54	1.18
9 - 10	366.4	245.3	33.05	0.55	1.30
10 - 11	333.5	226.5	32.08	0.54	1.20
11 - 12	335.9	230.9	31.26	0.53	1.22
12 - 13	428.7	295.2	31.14	0.53	1.56
13 - 14	331.3	228.6	31.00	0.53	1.21
14 - 15	322.8	222.9	30.95	0.53	1.18
15 - 16	383.9	264	31.23	0.53	1.40
16 - 17	318.3	218.7	31.29	0.53	1.16
17 - 18	617.2	424.9	31.16	0.53	2.25

Los sedimentos de la plataforma continental (recogidos a una profundidad inferior a 200 metros) presentan los valores de porosidad (y porcentaje de agua intersticial) más bajos y de densidad en seco más elevados. Estos parámetros son característicos de texturas de grano grueso (tipo limo-arena) que apuntan a una génesis terrígena-alóctona.

La proximidad de estas estaciones a la costa y más concretamente su localización en el área de descarga de material sedimentario de los ríos de régimen estacional Almanzora y Aguas corroboran dichas apreciaciones.

Tabla 8.1e Características físicas de las muestras de sedimento recogidas en el ecosistema marino de Palomares

Estación 16					
Sección	P. húmedo (g)	P. seco (g)	% agua	Porosidad	Densidad (g/cm ³)
0-1	358.9	150.7	58.02	0.78	0.80
1-2	175.1	77.9	55.51	0.76	0.41
2-3	277.5	124.5	55.14	0.75	0.66
3-4	242.8	112.7	53.58	0.74	0.60
4-5	242.4	115.1	52.52	0.73	0.61
5-6	304.7	151.9	50.15	0.72	0.81
6-7	248.9	127.9	48.61	0.70	0.68
7-8	312.7	170.7	45.41	0.68	0.90
8-9	262	146.2	44.20	0.66	0.77
9-10	329.3	190.4	42.18	0.65	1.01
10-11	275	161.3	41.35	0.64	0.85
11-12	380.1	222.7	41.41	0.64	1.18
12-13	232.9	137.3	41.05	0.64	0.73
13-14	364.3	215	40.98	0.63	1.14
14-15	228.2	136.9	40.01	0.63	0.73
15-16	382.1	234.1	38.73	0.61	1.24
16-17	316.7	198.6	37.29	0.60	1.05
17-18	304.3	194.4	36.12	0.59	1.03
18-19	282.7	185.9	34.24	0.57	0.99
19-20	384.4	252	34.44	0.57	1.34
20-21	353.8	232.3	34.34	0.57	1.23
21-22	395.3	259.5	34.35	0.57	1.38
22-24.5	488.3	159.7	67.29	0.84	0.85

La estación 16 se encuentra situada en la zona del talud, a una profundidad de 582 metros. Los valores de porosidad son más elevados y los de densidad en seco menores que en el margen continental, ya que en estas zonas el fondo marino presenta una acusada pendiente, siendo relativamente frecuentes los desplomes de material sedimentario.

Tabla 8.1f Características físicas de las muestras de sedimento recogidas en el ecosistema marino de Palomares

Estación 08					
Sección	P. húmedo (g)	P. seco (g)	% agua	Porosidad	Densidad (g/cm ³)
0 - 1	504	267.4	46.94	0.69	1.42
1 - 2	321.8	201.5	37.38	0.60	1.07
2 - 3	340.6	223.7	34.32	0.57	1.19
3 - 4	285.6	183.7	35.68	0.58	0.97
4 - 5	339.5	212.4	37.44	0.60	1.13
5 - 6	264.3	163.1	38.29	0.61	0.86
6 - 7	<u>272.2</u>	167.3	38.54	0.61	0.89
7 - 8	327.9	202.8	38.15	0.61	1.07
8 - 9	346.5	220.1	36.48	0.59	1.17
9 - 10	345.4	225.4	34.74	0.57	1.19
10 - 11	324.9	216.2	33.46	0.56	1.15
11 - 12	369	248.1	<u>32.76</u>	0.55	1.31
12 - 13	354.2	237.8	32.86	0.55	1.26
13 - 14	368	243.3	33.89	0.56	1.29
14 - 15	357.7	231.3	35.34	0.58	1.23
15 - 16	385.3	243.7	36.75	0.59	1.29
16 - 17	355.9	223.2	37.29	0.60	1.18
17 - 18	340.1	213	37.37	0.60	1.13
18 - 19	337.1	212.9	36.84	0.59	1.13
19 - 22.5	765.1	500.4	34.60	0.57	2.65

La estación 08, junto con la 07 y la 04 se sitúan, a gran profundidad, en el plano abisal. Los resultados de porosidad y densidad en seco de la estación 08 se asemejan a los obtenidos en los sedimentos de la plataforma continental, debido a su localización en el área de confluencia de los cañones de las ramblas Almanzora y Aguas, que actúan como conductos naturales para el transporte de material sedimentario (predominantemente terrígeno) desde el litoral hasta el mar profundo.

Tabla 8.1g Características físicas de las muestras de sedimento recogidas en el ecosistema marino de Palomares

Estación 07					
Sección	P. húmedo (g)	P. Seco (g)	% agua	Porosidad	Densidad (g/cm ³)
0 - 1	579.6	252.1	56.50	0.76	1.34
1 - 2	249.9	116.7	53.30	0.74	0.62
2 - 3	269.2	131.1	51.30	0.72	0.69
3 - 4	269.2	137.6	48.89	0.71	0.73
4 - 5	275.4	143.7	47.82	0.70	0.76
5 - 6	277.5	146.4	47.24	0.69	0.78
6 - 7	281.1	151.6	46.07	0.68	0.80
7 - 8	267.6	145	45.81	0.68	0.77
8 - 9	280.6	152.8	45.55	0.68	0.81
9 - 10	279.8	152	45.68	0.68	0.81
10 - 11	297.4	159.8	46.27	0.68	0.85
11 - 12	349.4	183.7	47.42	0.69	0.97
12 - 13	288.7	152	47.35	0.69	0.81
13 - 14	232.6	121.8	47.64	0.69	0.65
14 - 15	322.3	168.1	47.84	0.70	0.89
15 - 16	286.5	151.7	47.05	0.69	0.80
16 - 17	261.6	138.4	47.09	0.69	0.73
17 - 18	217.9	116.7	46.44	0.68	0.62
18 - 19	397.6	165.7	58.32	0.78	0.88
19 - 20	192.7	103.7	46.19	0.68	0.55
20 - 21	285.3	154.1	45.99	0.68	0.82
21 - 22	255.6	159.3	37.68	0.60	0.84
22 - 23	275	150	45.45	0.68	0.80
23 - 24	260.6	142.9	45.17	0.67	0.76
24 - 25	298	178.5	40.10	0.63	0.95
25 - 26	371.9	204.6	44.99	0.67	1.08
26 - 27	286.8	210.3	26.67	0.48	1.11
27 - 28	286.8	156.8	45.33	0.67	0.83
28 - 29	331.2	181.2	45.29	0.67	0.96

Tabla 8.1h Características físicas de las muestras de sedimento recogidas en el ecosistema marino de Palomares

Estación 04					
Sección	P. húmedo (g)	P. seco (g)	% agua	Porosidad	Densidad (g/cm ³)
0 - 1	255.5	98.2	61.57	0.80	0.52
1 - 2	211.5	96.3	54.47	0.75	0.51
2 - 3	293.5	149.9	48.93	0.71	0.79
3 - 4	293.8	159.9	45.58	0.68	0.85
4 - 5	262	145.6	44.43	0.67	0.77
5 - 6	272.2	151.8	44.23	0.66	0.80
6 - 7	261.7	144.9	44.63	0.67	0.77
7 - 8	313.7	175.4	44.09	0.66	0.93
8 - 9	247.3	139.7	43.51	0.66	0.74
9 - 10	334.7	194.5	41.89	0.64	1.03
10 - 11	258.9	152.5	41.10	0.64	0.81
11 - 12	261.5	155.6	40.50	0.63	0.82
12 - 13	358.2	214.1	40.23	0.63	1.13
13 - 14	335.8	201.6	39.96	0.62	1.07
14 - 15	306.9	183.7	40.14	0.63	0.97
15 - 16	269.9	161.6	40.13	0.63	0.86
16 - 17	292.6	176	39.85	0.62	0.93
17 - 18	449.1	275.2	38.72	0.61	1.46
18 - 19	241.3	148.5	38.46	0.61	0.79
19 - 20	324	200	38.27	0.61	1.06
20 - 21	354.4	223.2	37.02	0.60	1.18
21-23.5	700.7	426.4	39.15	0.62	2.26

Las estaciones 07 y 04 presentan elevados valores de porosidad y densidades en seco menores, como corresponde a sedimentos más alejados de la costa y recogidos a mayor profundidad, en los que predominan los componentes arcillosos con un tamaño de grano más pequeño.

8.1.3 Perfiles de distribución de radionucleidos

En este apartado se analizan los perfiles de distribución de plutonio, americio y cesio en los testigos de sedimento recogidos en el ecosistema marino adyacente a Palomares, presentados en función de su localización en la plataforma continental (<200 m), el talud, y el plano abisal (>1000 m).

La cuantificación de radionucleidos se realizó hasta el horizonte sedimentario en el que su concentración era igual o superior a la actividad mínima detectable (AMD) establecida por los procedimientos radioquímicos e instrumentación de medida utilizados (ver apartado 6.1.3). Conviene también señalar que en cada sección las medidas alfa (Pu y Am) y gamma (Cs, Am y Pb) se realizaron en distintas alicuotas, debido al tiempo asignado en la utilización del detector gamma.

En algunas estaciones se ha calculado la tasa de acumulación, facilitándose la comprensión del fenómeno de transferencia de material sedimentario a través del cañón. Se ha utilizado el modelo de datación CRS (*Constant Rate of Supply*) (Schell y Barnes, 1986), basado en la hipótesis de que el flujo de ^{210}Pb en exceso al sedimento es constante e independiente de posibles variaciones en la velocidad de sedimentación. El ^{210}Pb en exceso se ha calculado mediante la substracción del ^{226}Ra del valor de ^{210}Pb total. Ambos radionucleidos se han determinado por espectrometría gamma, según se indica en el apartado 6.2.1.

Margen continental

Las estaciones de la plataforma continental se encuentran situadas al sur de la desembocadura del río de régimen estacional Almanzora. La estación 15 se localiza fuera del cañón submarino formado por la rambla del Almanzora y las estaciones 13, 17 y 05 en el cañón submarino que dibuja el río Aguas, un poco más al sur. Puede observarse (Figuras 8.1 y 8.2) que las estaciones 13 y 17 se ubican en una depresión de éste, mientras que la estación 05 se halla en una zona llana de transición entre dos depresiones.

La estación 15 presenta los menores valores de concentración de actividad de plutonio y americio de los testigos emplazados en la plataforma (Tabla 8.2). Estos resultados se

encuentran dentro del rango de actividades obtenido en sedimentos de plataforma únicamente afectados por el poso radiactivo generalizado ($0.04 \pm 0.02 - 1.11 \pm 0.22$ Bq/kg $\pm 2\sigma$ para el $^{239-240}\text{Pu}$; $0.05 \pm 0.01 - 0.61 \pm 0.06$ Bq/kg $\pm 2\sigma$ para el ^{241}Am , ver apartado 8.2.2).

Tabla 8.2 Concentración de actividad de Pu, Am, Cs y $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ (Bq/kg $\pm 2\sigma$) en la estación 15

ESTACIÓN 15					
Coordenadas: 37°13'89 N 1°44'00 O. Profundidad: 60 m					
Sección	$^{239+240}\text{Pu}$	^{241}Pu	$^{241}\text{Am}_{\text{tot}}$	^{137}Cs	$^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$
0-1	0.99±0.13	<0.02	----	3.27±0.73	24±11
1-2	0.84±0.10	<0.02	0.08±0.04	2.27±0.68	29±6
2-3	0.94±0.15	<0.02	0.18±0.08	2.46±0.68	34±6
3-4	0.62±0.07	<0.02	<0.03	2.88±0.50	55±6
4-5	0.91±0.13	<0.02	<0.03	1.85±0.85	54±8
5-6	0.54±0.09	<0.02	0.15±0.05	2.06±0.69	18±9
6-7	0.15±0.05	<0.02	0.04±0.02	<1.2	21±11
7-8	0.13±0.02	<0.02	<0.03	1.02±0.45	----
8-9	0.16±0.02	<0.02	0.06±0.02	<1.5	----
9-10	0.36±0.04	<0.02	0.11±0.02	<1.1	<u>25±6</u>
10-11	----	----	----	<1.2	28±4
11-12	----	----	----	0.81±0.50	30±3
12-13	0.16±0.04	<0.02	0.07±0.02	<1.4	----
13-14	<0.02	<0.02	<0.03	----	----

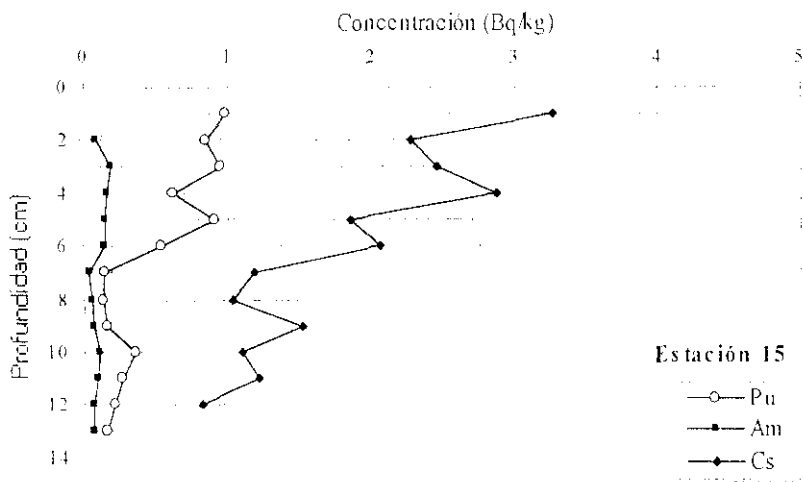


Figura 8.3 Perfiles de distribución de $^{239-240}\text{Pu}$, ^{241}Am y ^{137}Cs en la estación 15

Estos datos resultan, en principio, sorprendentes, ya que la ubicación de esta estación frente a la desembocadura del río Almanzora, una de las rutas de transporte tierra-mar de la contaminación de transuránicos del accidente, hacía suponer que habría incorporado plutonio y americio procedente del aerosol dispersado en 1966, obteniéndose mayores concentraciones de dichos radioelementos. La relación isotópica media $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$ encontrada en este sedimento (0.28 ± 0.04 , ver apartado 8.1.4) concuerda con el cociente medio Am/Pu (0.25 ± 0.1) estimado por Romero (1991) en sedimentos de plataforma afectados por el accidente, confirmándose que el origen de los transuránicos analizados en la estación 15 es un artefacto nuclear.

Otro hecho notable es que la penetración de los transuránicos en el sedimento sea baja, aproximadamente 13 cm, cuando se compara con otros testigos de plataforma recogidos a una profundidad similar, en zonas que reciben también descargas terrígenas fluviales. Así, Delfanti *et al.* (1995) cuantificaron plutonio hasta el centímetro 25 en un sedimento recogido a 50 m de profundidad y afectado por la contribución del río Magra en el golfo de La Spezia (Italia). En este estudio (ver apartado 8.2.2), en la estación Urbarsd, que recoge los aportes del río Besòs, la penetración de los transuránicos ha sido observada hasta una profundidad de 16-18 cm.

Este fenómeno “de déficit” (baja concentración de actividad de transuránicos, baja penetración en el sedimento) aparece, sin embargo, justificado por las características de la cuenca de sedimentación. Por un lado, el sentido descendente de las corrientes marinas provoca que el depósito de los radioelementos asociados a las partículas en suspensión se produzca en áreas más meridionales de la plataforma, realizando un “lavado” que convertiría a esta zona en un área deficitaria en sedimentos, como confirman los bajos valores de ^{210}Pb en exceso. Por otro, el propio régimen estacional de la rambla, que permanece seca la mayor parte del año, provoca que sus descargas detríticas, aunque especialmente copiosas durante la época de lluvias, sean comparativamente menores que las de un río no estacional en un periodo largo de tiempo.

Los perfiles de distribución de transuránicos en este testigo (Figura 8.3) aparecen perturbados en sus primeras capas, disminuyendo después su concentración con la profundidad. La concentración de plutonio permanece prácticamente constante en sus

primeros 5 cm, evidenciándose fenómenos de homogeneización que podrían estar causados por una mezcla de sedimentos, la acción de la biota, etc. Este hecho también ha sido advertido por Delfanti *et al.* (1995) en sedimentos de plataforma del golfo de Taranto (Italia), donde la homogeneización afectaba a los primeros 10-15 cm.

En la estación 15 el ^{137}Cs presenta concentraciones de actividad más bajas que otras estaciones afectadas por contribuciones fluviales y situadas a la misma profundidad, debido al efecto de “lavado” de las corrientes. Su perfil es prácticamente homogéneo en sus seis primeros centímetros, decreciendo luego con la profundidad. Puede concluirse que este testigo ha perdido su registro histórico, no pudiendo asignarse picos de máxima concentración al “fallout” estratosférico.

Las estaciones 13, 17 y 05 (Tablas 8.3, 8.4 y 8.5) exhiben valores de concentración de actividad de plutonio y americio más elevados que otros sedimentos de plataforma recogidos a una profundidad similar (ver apartado 8.2.2), siendo puntualmente mayores que los hallados en sedimentos marinos en esta banda latitudinal (Gascó *et al.*, 1992). Estudios precedentes realizados con sedimentos superficiales en esta zona del golfo de Vera establecieron un rango de actividades para el plutonio procedente del “fallout” generalizado de 0.43 ± 0.07 - 5.22 ± 0.32 Bq/kg ($\pm 1\sigma$), con un valor medio de 1.80 ± 0.26 Bq/kg ($n=9$). En el caso del americio, el rango de concentraciones se situaba entre 0.39 ± 0.07 - 2.94 ± 0.28 (Bq/kg $\pm 1\sigma$), con un valor medio de 0.82 ± 0.09 Bq/kg ($n=9$) (Romero, 1991). Estos transuránicos presentaban una distribución homogénea, típica del poso radiactivo global, aunque podían existir variaciones en su concentración debido a las características sedimentarias de la cuenca de depósito.

Los sedimentos de las estaciones 13 y 17 presentan actividades de plutonio y americio superiores a las observadas en la estación 05, ya que se encuentran emplazadas en una depresión del cañón, en una zona que investigaciones anteriores habían identificado como de máxima acumulación de transuránicos procedentes del accidente (Gascó *et al.*, 1992). Las determinaciones radioquímicas en esta memoria han revelado la existencia de concentraciones anómalamente elevadas de plutonio en diversos horizontes sedimentarios (Est. 13 (7-8 cm); Est. 17 (8-9, 12-13 y 14-15 cm) y Est. 05 (4-5 cm). Al efectuarse las medidas gamma, se encontraron actividades de ^{241}Am atípicamente elevadas (Est. 13 (7-8 cm), Est. 17 (10-11, 14-15, y 17-18 cm). Incluso se observó una distribución irregular de

americio entre alícuotas de una misma sección medidas por espectrometría alfa y gamma (Est. 17 (8-9, 10-11 y 17-18 cm)), evidenciando una distribución heterogénea de los transuránicos que no es atribuible a radionucleidos procedentes del “fallout” estratosférico.

Tabla 8.3 Concentración de actividad de Pu, Am, Cs y ²¹⁰Pb exc (Bq/kg±2σ) en la estación 13

ESTACIÓN 13
Coordenadas: 37° 11' 21" N 1° 47' 57" O. Profundidad: 57 m.

Sección	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	²³⁸ Pu	²⁴¹ Am _(α,γ)	¹³⁷ Cs	²¹⁰ Pb _{exc}
0-1	3.34±0.34	0.05±0.02	1.02±0.56	3.57±0.56	110±7
1-2	2.91±0.40	0.10±0.04	1.67±0.62	3.48±0.47	90±7
2-3	2.57±0.32	0.06±0.03	<1.4	2.10±0.57	51±6
3-4	3.19±0.33	0.07±0.03	<1.9	3.32±0.75	15±8
4-5	2.85±0.31	0.05±0.02	<1.5	2.41±0.57	61±7
5-6	3.40±0.44	0.06±0.03	<1.6	3.12±0.70	55±8
6-7	5.44±0.64	0.12±0.04	<2.1	3.44±0.83	21±13
7-8	14.4±2.0	0.23±0.08	10.1±1.4	2.65±0.61	-----
8-9	5.38±0.84	0.14±0.05	1.02±0.63	2.20±0.60	-----
9-10	4.37±0.48	0.06±0.03	<1.2	2.56±0.77	39±6
10-11	0.56±0.06	<0.02	<1.8	<1.4	10±7

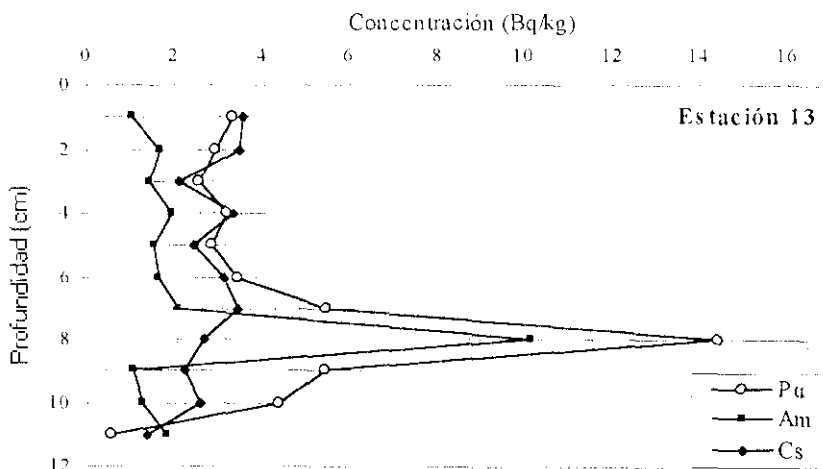


Figura 8.4 Perfiles de distribución de ²³⁹⁺²⁴⁰Pu, ²⁴¹Am y ¹³⁷Cs en la estación 13

Tabla 8.4 Concentración de actividad de Pu, Am, Cs y $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ (Bq/kg $\pm 2\sigma$) en la estación 17

ESTACIÓN 17
Coordenadas: 37°09'93 N 1°49'74 W. Profundidad: 71 m.

Sección	$^{239+240}\text{Pu}$	^{238}Pu	$^{241}\text{Am}_{\text{total}}$	$^{210}\text{Po}_{(\text{y})}$	^{137}Cs	$^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$
0-1	1.67 \pm 0.21	0.04 \pm 0.02	0.40 \pm 0.11	<1.9	6.17 \pm 0.89	58 \pm 8
1-2	1.28 \pm 0.19	0.06 \pm 0.03	0.27 \pm 0.10	<1.3	8.29 \pm 0.83	109 \pm 7
2-3	1.48 \pm 0.18	0.05 \pm 0.02	0.34 \pm 0.05	<1.9	6.02 \pm 0.83	20 \pm 7
3-4	1.82 \pm 0.22	0.03 \pm 0.02	0.49 \pm 0.08	0.95 \pm 0.58	6.25 \pm 0.61	99 \pm 6
4-5	2.18 \pm 0.27	0.03 \pm 0.02	0.56 \pm 0.10	<1.5	5.64 \pm 0.93	27 \pm 7
5-6	2.43 \pm 0.31	0.05 \pm 0.03	0.59 \pm 0.10	<1.7	3.46 \pm 0.66	19 \pm 7
6-7	3.04 \pm 0.47	----	0.77 \pm 0.10	1.52 \pm 0.56	4.01 \pm 0.57	91 \pm 8
7-8	2.44 \pm 0.39	0.05 \pm 0.03	0.72 \pm 0.10	<1.4	4.08 \pm 0.73	20 \pm 6
8-9	27.2 \pm 2.5	0.52 \pm 0.08	7.08 \pm 0.92	<1.5	3.42 \pm 0.55	23 \pm 6
9-10	3.04 \pm 0.36	0.04 \pm 0.02	0.88 \pm 0.13	2.86 \pm 0.75	4.63 \pm 0.77	100 \pm 9
10-11	3.67 \pm 0.42	0.07 \pm 0.03	0.98 \pm 0.09	37.5 \pm 0.7	5.15 \pm 1.09	17 \pm 8
11-12	4.08 \pm 0.60	0.08 \pm 0.04	1.03 \pm 0.11	1.28 \pm 0.57	4.82 \pm 0.59	70 \pm 9
12-13	10.9 \pm 0.9	0.18 \pm 0.04	----	2.07 \pm 0.57	4.75 \pm 0.69	94 \pm 9
13-14	5.28 \pm 0.42	0.09 \pm 0.02	----	<1.5	5.30 \pm 0.67	16 \pm 7
14-15	25.1 \pm 1.6	0.47 \pm 0.05	----	39.4 \pm 2.7	7.12 \pm 0.69	96 \pm 9
15-16	5.98 \pm 0.37	0.12 \pm 0.02	----	3.40 \pm 0.78	10 \pm 1	88 \pm 5
16-17	5.34 \pm 0.36	0.08 \pm 0.02	----	4.42 \pm 1.17	10.1 \pm 0.9	79 \pm 5
17-18	5.00 \pm 0.40	0.09 \pm 0.02	1.61 \pm 0.12	7.31 \pm 0.98	5.28 \pm 0.82	43 \pm 6

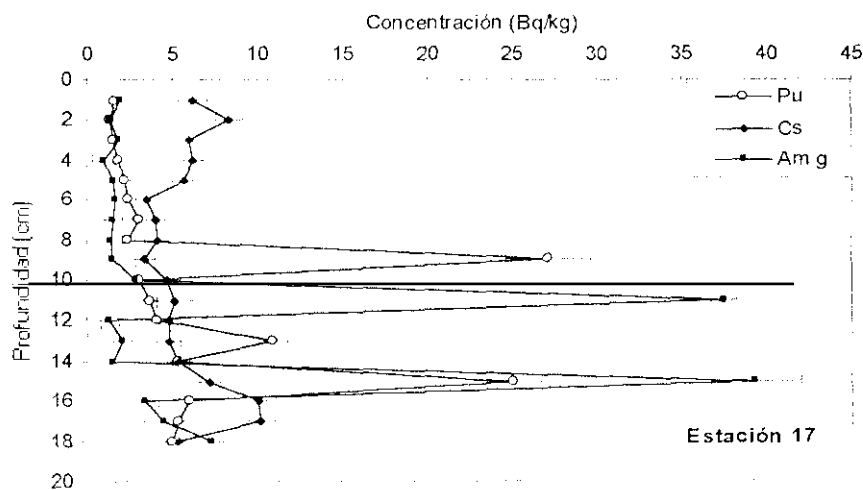
Figura 8.5 Perfiles de distribución de $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am y ^{137}Cs en la estación 17

Tabla 8.5 Concentración de actividad de Pu, Am y Cs ²¹⁰Pb exc (Bq/kg±2σ) en la estación 05

ESTACIÓN 05					
Coordenadas: 37°10'74 N 1°46'29 O. Profundidad: 95 m.					
Sección	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	²³⁸ Pu	²⁴¹ Am _(α)	¹³⁷ Cs	²¹⁰ Pb _{exc}
0-1	1.83±0.23	0.05±0.02	0.75±0.28	3.30±0.75	47±6
1-2	1.50±0.20	0.04±0.02	0.43±0.14	3.80±0.60	51±8
2-3	1.46±0.21	0.08±0.04	0.17±0.08	3.48±0.79	68±7
3-4	1.14±0.17	<0.02	0.63±0.10	3.70±0.57	55±6
4-5	11.4±1.0	0.19±0.04	1.08±0.22	2.28±0.60	60±6
5-6	4.57±0.46	0.06±0.02	0.62±0.10	3.13±0.58	42±5
6-7	0.50±0.10	<0.02	0.16±0.07	1.90±0.59	45±7
7-8	0.44±0.08	<0.02	0.04±0.03	1.14±0.81	9±8
8-9	0.55±0.09	<0.02	0.15±0.04	1.17±0.65	20±8
9-10	0.66±0.12	<0.02	0.12±0.03	2.27±0.66	34±6
10-11	0.18±0.03	<0.02	0.08±0.02	0.84±0.70	----
11-12	0.15±0.04	<0.02	0.04±0.02	<1.4	8±7
12-13	0.11±0.04	<0.02	0.03±0.01	<1.4	9±8
13-14	0.05±0.02	<0.02	0.03±0.01	<0.83	15±5
14-15	0.08±0.04	<0.02	0.03±0.01	<1.3	----
15-16	0.05±0.03	<0.02	0.04±0.03	<0.93	14±6
16-17	<0.02	<0.02	<0.03	----	----

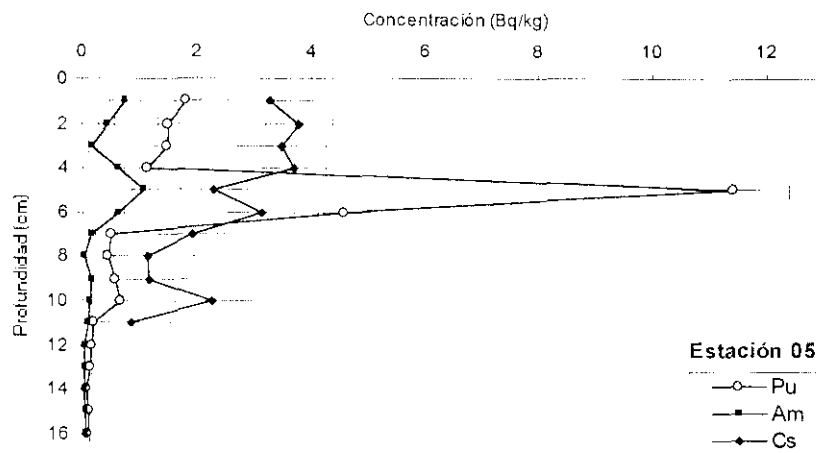


Figura 8.6 Perfiles de distribución de ²³⁹⁺²⁴⁰Pu, ²⁴¹Am y ¹³⁷Cs en la estación 05

La elevada actividad de las heterogeneidades cuantificadas sugiere la existencia de una fuente extra de plutonio y americio. La proximidad de estos puntos de muestreo a la zona afectada por el accidente de Palomares apunta a los artefactos nucleares como dicho término fuente adicional. Esta hipótesis debe confirmarse con las relaciones isotópicas de los transuránicos analizados. En los siguientes apartados se presentan los cocientes $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$, $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$ y Pu/Cs de cada sección de sedimento analizado, detallándose también el estudio de caracterización de dichas contribuciones puntuales.

En cuanto al ^{137}Cs , las estaciones 13 y 05 presentan valores de actividad que se encuentran en el rango de los obtenidos por otros autores en sedimentos costeros mediterráneos, 0.9 ± 0.3 - 5.0 ± 0.4 (Merino, 1997). Sin embargo, la estación 17 muestra unas concentraciones de actividad que pueden llegar a ser dos veces superiores al valor máximo encontrado en la plataforma. Considerando la localización donde se recogió este testigo (Figura 8.2), así como el sentido de flujo norte-sur de las corrientes marinas, puede apuntarse que esta estación constituye una zona preferente de depósito en el ecosistema estudiado, como confirman sus datos de ^{210}Pb en exceso. El material particulado al que se han asociado los radionucleidos se acumula en este punto debido a la peculiar orografía submarina del cañón del río Aguas, cuya pared sur actuaría como una barrera de contención, imposibilitando el transporte del material sedimentario hacia latitudes más meridionales. Durante la época de lluvias torrenciales, el elevado caudal del río Aguas se introduce en el mar con gran fuerza, provocando corrientes de turbidez que podrían favorecer el transporte de dicho material (y radionucleidos asociados) a través del cañón hacia la llanura abisal.

Los perfiles de distribución de Pu, Am y Cs de las estaciones 13, 17 y 05 (Figuras 8.4, 8.5 y 8.6) aparecen globalmente perturbados, siendo imposible asignar picos de máxima concentración a los periodos de mayor emisión de radionucleidos. Los perfiles de ^{210}Pb en exceso, a pesar de ofrecer poca información debido a sus bajas concentraciones, corroboran dicha apreciación. En la estación 13 el plutonio presenta una distribución homogénea hasta el centímetro seis; en el caso del cesio dicha homogeneización se hace extensible a todo el testigo, indicando que existe una fuerte mezcla de sedimentos. Lo mismo ocurre en la estación 17, donde no se puede apuntar una tendencia general de distribución para los radioelementos analizados. En la estación 05, el perfil de plutonio presenta varias zonas de homogeneización (0-4, 6-10 y 10-13); el americio, si se excluyen los horizontes 3-6, presenta

una máxima concentración en su primer centímetro, para disminuir luego con la profundidad; el cesio tiene una distribución homogénea hasta la capa 5-6, decreciendo a partir de esa sección. Las causas de dicha remoción pueden ser diversas: mezcla de sedimentos ocasionada por las corrientes de turbidez, bioturbación (se encontraron un gran número de conchas calcáreas y poliquetos –organismos marinos tubulares que habitan en el fondo- durante el seccionado de los testigos de sedimento) y/o posibles derrumbes del material sedimentario que constituye las paredes del cañón.

Talud

La estación 16 se encuentra situada en el talud, a una profundidad de 582 metros, en el cañón submarino modelado por el curso fluvial del río Almanzora, cerca de la zona de convergencia con el cañón del río Aguas (Figuras 8.1 y 8.2).

Los datos de la distribución en profundidad de plutonio, americio, cesio y ^{210}Pb en exceso se presentan en la Tabla 8.6, junto con sus coordenadas y la profundidad a la que se tomó este sedimento. Los resultados de concentración de actividad de los radionucleidos estudiados, al ser un testigo recogido a mayor profundidad y distancia de la costa, son menores que los obtenidos en estaciones situadas en la plataforma costera, y mayores que los medidos en sedimentos de talud colectados a una profundidad similar, pero fuera de un cañón submarino (ver estación Urmensd, apartado 8.2.2). Los valores de actividad de plutonio de la estación 16 son concordantes con los aportados por Delfanti *et al.* (1995), que han establecido el rango de concentraciones de plutonio en sedimentos de talud dentro del cañón del golfo de Taranto (Italia) entre 0.5-1.0 Bq/kg.

Los perfiles de distribución de Pu, Am y Cs se muestran en la Figura 8.7. La distribución de plutonio y americio es homogénea en los 4 primeros centímetros, con un máximo en la concentración de plutonio en la sección 4-5 (no hay dato de americio en esa capa debido a la pobre resolución del espectro obtenido), decreciendo a partir de ese punto. El perfil de cesio es prácticamente lineal en los primeros 7 centímetros; en la sección 5-6 parece que existe un máximo relativo, sin embargo, teniendo en cuenta las elevadas incertidumbres que afectan a estos datos, no puede asegurarse dicha posibilidad. Estos picos de máxima concentración podrían atribuirse al “fallout” de 1963, pero el hecho de que a esa

profundidad también exista un máximo de ^{210}Pb en exceso (Figura 8.8) conduce a pensar que se debe a un aumento de sedimentación local.

Tabla 8.6 Concentración de actividad de Pu, Am, Cs y $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ (Bq/kg $\pm 2\sigma$) en la estación 16

ESTACIÓN 16					
Coordenadas: 37°11'93 N 1°43'20 O. Profundidad: 582 m.					
Sección	$^{239+240}\text{Pu}$	^{238}Pu	$^{241}\text{Am}_{\text{total}}$	^{137}Cs	$^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$
0-1	0.53 \pm 0.06	<0.02	0.78 \pm 0.08	3.0 \pm 0.9	133 \pm 30
1-2	0.69 \pm 0.10	0.03 \pm 0.02	0.75 \pm 0.12	3.20 \pm 0.60	269 \pm 24
2-3	0.65 \pm 0.08	<0.02	0.81 \pm 0.18	3.22 \pm 0.77	144 \pm 22
3-4	0.64 \pm 0.08	0.03 \pm 0.02	0.52 \pm 0.26	3.16 \pm 0.71	147 \pm 21
4-5	1.27 \pm 0.24	0.04 \pm 0.02	-----	3.29 \pm 0.58	238 \pm 22
5-6	0.64 \pm 0.12	<0.02	-----	3.65 \pm 0.76	118 \pm 21
6-7	0.56 \pm 0.08	0.04 \pm 0.02	0.40 \pm 0.20	3.39 \pm 0.74	199 \pm 20
7-8	0.47 \pm 0.07	0.02 \pm 0.01	0.43 \pm 0.29	2.46 \pm 0.72	172 \pm 18
8-9	0.50 \pm 0.09	<0.02	0.7 \pm 0.20	2.46 \pm 0.55	146 \pm 17
9-10	0.43 \pm 0.10	<0.02	-----	1.62 \pm 0.49	134 \pm 16
10-11	-----	-----	-----	1.56 \pm 0.48	82 \pm 18
11-12	-----	-----	-----	1.47 \pm 0.74	62 \pm 21
12-13	0.18 \pm 0.06	<0.02	<0.03	0.85 \pm 0.81	65 \pm 24
13-14	-----	-----	-----	0.90 \pm 0.50	73 \pm 17
14-15	-----	-----	-----	0.68 \pm 0.48	64 \pm 17
15-16	<0.02	<0.02	<0.03	<1.4	42 \pm 19
17-18	-----	-----	-----	<0.60	35 \pm 19

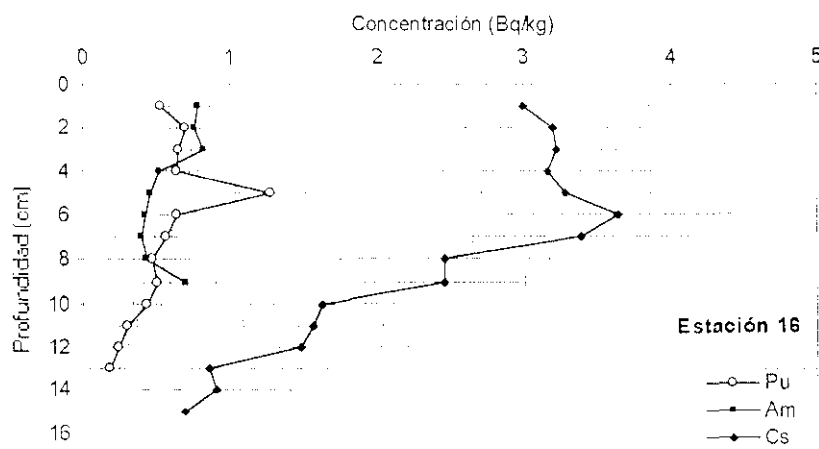


Figura 8.7 Perfiles de distribución de $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am y ^{137}Cs en la estación 16

El perfil de distribución de ^{210}Pb en exceso (Figura 8.8) está perturbado hasta la sección 6-7; a partir de esta capa es globalmente decreciente con la profundidad. La homogeneización observada en la estación 16 es común en testigos de talud, y especialmente dentro de un cañón submarino, donde los desplomes de material sedimentario son frecuentes.

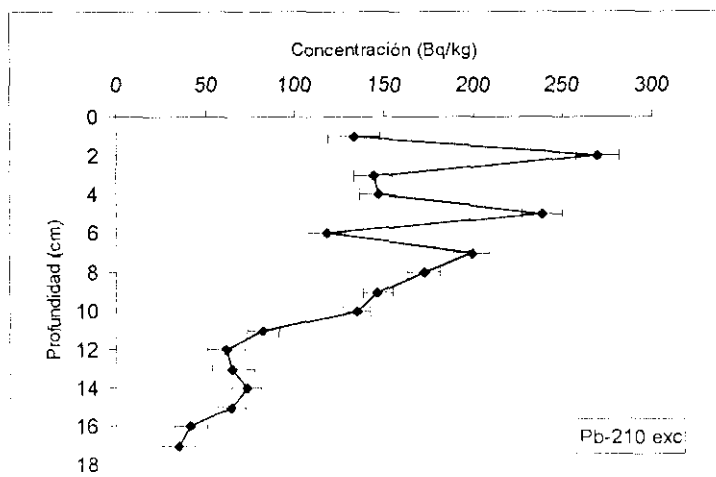


Figura 8.8 Perfil de distribución de ^{210}Pb en exceso en la estación 16

Se ha estimado la tasa de acumulación media en este testigo de sedimento aplicando el modelo C.R.S., que contempla variaciones en la velocidad de sedimentación, estableciéndose en $0.16 \pm 0.08 \text{ g/cm}^2\text{a}$ ($\pm 1\sigma$). Este resultado es mayor de lo esperado para esta profundidad, pero concuerda con las tasas calculadas para zonas de elevado depósito sedimentario en el interior de cañones submarinos (Carpenter *et al.*, 1982). Estos autores obtuvieron una tasa de sedimentación de $0.120 \pm 0.093 \text{ g/cm}^2\text{a}$ en el cañón Grays (costa oeste de EEUU), a una profundidad de $\sim 500 \text{ m}$. La tasa de acumulación estimada en la estación 16, pone de manifiesto la existencia (además de la contribución atmosférica) de un significativo aporte lateral de material particulado y sedimentos que puede ser atribuido a las corrientes de turbidez que transportan materia en suspensión a través del cañón. Sin embargo, en este testigo del talud no se han encontrado concentraciones de transuránicos tan elevadas o presencia de heterogeneidades que indiquen un depósito masivo de sedimentos costeros contaminados en esta zona. Así, las relaciones isotópicas calculadas en esta estación ($^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$: 0.042 ± 0.011 y $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$: 0.95 ± 0.15 , ver apartado 8.1.4), confirman que los transuránicos analizados proceden del poso radiactivo generalizado.

Llanura abisal

Hay tres estaciones ubicadas en el plano abisal a más de 1000 metros de profundidad. La estación 08 se encuentra en el área de confluencia de los cañones de las ramblas Almanzora y Aguas. La estación 07 aparece en el límite del cañón del río Almanzora y la estación 04, la más profunda, está fuera de la zona de influencia del cañón de Palomares (Figuras 8.1 y 8.2).

Los datos de la distribución en profundidad de Pu, Am y Cs se reflejan en las Tablas 8.7, 8.8 y 8.9, junto con sus coordenadas y la profundidad de muestreo. En las estaciones 08 y 04 se aportan también los valores de ^{210}Pb en exceso.

La estación 08 muestra los mayores valores de concentración de plutonio y americio de los tres testigos recogidos en el plano abisal, debido a su peculiar ubicación dentro del cañón. Los datos de actividad de plutonio coinciden con los obtenidos por Merino (1997) en un sedimento situado a 1373 m de profundidad en el cañón de Foix (mar catalán), comprendidos entre $0.052 \pm 0.007 - 0.60 \pm 0.04$ Bq/kg ($\pm 1\sigma$). A su vez, son menores que los medidos en un testigo a una profundidad de 1290 m, en la zona de convergencia de los cañones de los ríos Aguas y Almanzora, muy próxima a la estación 08; dichas actividades de plutonio se encuentran entre $0.52 \pm 0.04 - 1.32 \pm 0.05$ Bq/kg ($\pm 1\sigma$) y las de americio entre $0.12 \pm 0.01 - 0.53 \pm 0.04$ Bq/kg ($\pm 1\sigma$) (Merino, 1997). Esta diferencia, pequeña pero significativa, hay que buscarla en el origen de los transuránicos analizados a través del estudio de los cocientes isotópicos característicos. La relación media $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ en el testigo del cañón de Foix (0.032 ± 0.003 , 1σ) indica que el término fuente en dicha zona es el "fallout" estratosférico, al igual que en la estación 08, como confirman sus proporciones $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ (0.064 ± 0.016 , 2σ) y $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$ (0.74 ± 0.09 , 2σ) (ver apartado 8.1.4). Sin embargo, las relaciones estimadas por Merino (1997) en el sedimento a 1290 m, $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ (0.026 ± 0.013 , 1σ) y $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$ (0.30 ± 0.03 , 1σ), sugieren una influencia parcial del accidente de Palomares, incrementándose la concentración de transuránicos.

En cuanto al ^{137}Cs , los datos de concentración medidos en la estación 08 se encuentran en el rango de los determinados por Merino (1997) en el cañón de Palomares a 1290 m de profundidad ($1.1 \pm 0.3 - 5.6 \pm 0.4$ Bq/kg, 1σ).

Tabla 8.7 Concentración de actividad de Pu, Am, Cs, y ²¹⁰Pb exc (Bq/kg±2σ) en la estación 08

ESTACIÓN 08
Coordenadas: 37°06'45 N 1°41'63 O. Profundidad: 1092 m.

Sección	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	²³⁸ Pu	²⁴¹ Am _(α)	¹³⁷ Cs	²¹⁰ Pb _{exc.}
0-1	0.97±0.10	0.02±0.01	0.56±0.13	4.61±0.57	183±22
1-2	0.58±0.06	0.02±0.01	0.21±0.14	4.15±0.53	188±33
2-3	0.60±0.13	0.05±0.03	0.47±0.10	3.84±0.67	105±17
3-4	0.43±0.09	<0.02	0.42±0.11	4.66±0.60	116±17
4-5	0.47±0.08	<0.02	0.36±0.11	5.49±0.61	203±20
5-6	0.39±0.06	<0.02	0.33±0.11	4.99±0.55	178±18
6-7	0.39±0.05	0.02±0.01	0.35±0.09	4.17±1.52	128±37
7-8	0.23±0.05	0.02±0.01	0.11±0.08	1.77±1.05	112±27
8-9	0.19±0.03	0.02±0.01	0.07±0.05	<1.2	81±19
9-10	0.03±0.01	<0.02	0.04±0.01	<1.8	63±25
10-11	0.05±0.01	<0.02	0.04±0.01	<1.0	43±14
11-12	0.04±0.01	<0.02	-----	<1.1	46±14
12-13	0.02±0.01	<0.02	-----	<1.2	21±16
14-15	<0.02	<0.02	<0.03	-----	-----

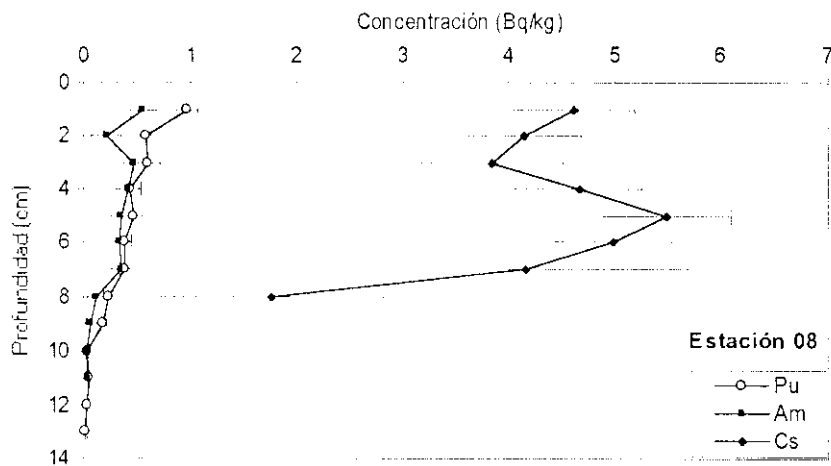


Figura 8.9 Perfiles de distribución de ²³⁹⁺²⁴⁰Pu, ²⁴¹Am y ¹³⁷Cs en la estación 08

Los perfiles de distribución de plutonio y americio en la estación 08 (Figura 8.9) presentan una concentración máxima en superficie que va decreciendo con la profundidad.

En el caso del ^{137}Cs existe un máximo de concentración en la sección 4-5 que en principio podría atribuirse al “fallout” de 1963. El hecho de que no aparezca dicho máximo para los transuránicos y que el ^{210}Pb en exceso presente un máximo en esa misma capa (Figura 8.10), también podría indicar que dicho aumento en la concentración de cesio se debe a un incremento sedimentario puntual.

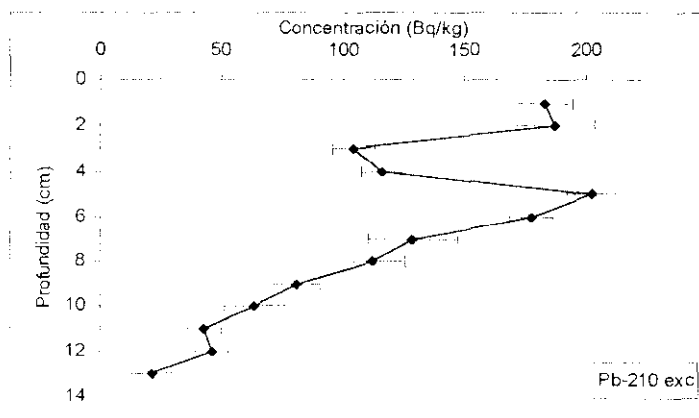


Figura 8.10 Perfil de distribución de ^{210}Pb en exceso en la estación 08

La profundidad de penetración de los radionucleidos en el sedimento de la estación 08 (Figura 8.9) es similar a la obtenida por otros autores en sedimentos de plano abisal dentro de un cañón submarino activo (Merino, 1997; Delfanti *et al.*, 1994), pudiendo sugerirse que existe una contribución extra de materia sedimentaria en esta zona, posiblemente procedente del margen continental. Esta apreciación está corroborada por los datos de porosidad y densidad en seco obtenidos en este testigo (Tabla 8.1f), donde se observó la existencia de sedimentos de textura gruesa que denotaban una génesis terrígena, similar a la de las estaciones de plataforma. Los datos de ^{210}Pb en exceso (Tabla 8.7), más elevados de lo esperado a esta profundidad, apoyan la hipótesis de que la estación 08 se encuentra en una zona receptora de sedimentos. En este testigo se ha estimado su tasa media de acumulación con el modelo C.R.S., siendo de $0.15 \pm 0.09 \text{ g/cm}^2\text{a}$ ($\pm 1\sigma$).

A pesar de que la estación 08 incorpora material sedimentario procedente de la plataforma, como ocurría en el talud, no se ha apreciado una acumulación preferente de sedimentos contaminados. Sus relaciones isotópicas, $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$: 0.064 ± 0.016 y

$^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$: 0.74 ± 0.09 (Tabla 8.10f), indican que el origen del Pu y Am es el poso radiactivo global. Sin embargo, otros autores han confirmado la existencia de heterogeneidades procedentes del accidente de Palomares en sedimentos del plano abisal en el ecosistema marino adyacente al punto de impacto. Romero (1991) detectó una heterogeneidad a 1000 m de profundidad, en la sección 1-2 de un sedimento ubicado más al norte de la zona de confluencia de los cañones del Aguas y el Almanzora, donde se estimó una tasa de acumulación media de $0.07 \text{ g/cm}^2\text{a}$. La datación de dicho testigo permitió conocer que la vía de transporte fue la aérea en el momento del accidente. Merino (1997) encontró una heterogeneidad a 1290 m de profundidad, en la sección 4-5 de un sedimento emplazado en la zona de convergencia de ambos cañones, sugiriendo que esta contribución de alta actividad podría haber sido arrastrada por las grandes avenidas del río Almanzora en 1973, que al introducirse en el mar habrían provocado fuertes corrientes de turbidez que serían responsables de su transporte a través del cañón hasta el plano abisal.

Las estaciones 07 y 04 presentan unas actividades de radionucleidos menores (Tablas 8.8 y 8.9 respectivamente), pero en concordancia con las encontradas en otros sedimentos mediterráneos pelágicos que incorporan radionucleidos a través del depósito atmosférico. Delfanti *et al.* (1994) obtuvieron un rango de concentraciones de $^{239+240}\text{Pu}$ de 0.2-0.85 Bq/kg en testigos recogidos en el plano abisal a 1500 m de profundidad, llegando incluso a cuantificar una concentración máxima de ^{238}Pu de 0.06 Bq/kg. Es interesante observar que en la estación 04, situada a mayor profundidad, los valores de concentración de plutonio y cesio son mayores que en la estación 07. Este hecho está relacionado con la profundidad de penetración de los radionucleidos en el sedimento, ya que en la estación 04 casi toda la actividad aparece concentrada en los tres primeros centímetros, mientras que en la estación 07, estos radioelementos se reparten en un mayor número de capas.

Los perfiles de distribución de los transuránicos en las estaciones 07 y 04 (Figuras 8.11 y 8.12) muestran una concentración máxima en las primeras capas, decreciendo exponencialmente con la profundidad, e indicando que su incorporación al fondo ha sido a través de un transporte vertical de material biogénico, en ausencia de aportes laterales adicionales. Los picos de máxima concentración de ^{137}Cs asignables a la época de mayor inyección de radionucleidos de “fallout” en la atmósfera se localizan en los dos primeros centímetros de ambos testigos, indicando que la vía prioritaria de incorporación ha sido la

atmosférica, ya que si hubiese existido un aporte terrígeno apreciable, dicho pico aparecería a mayor profundidad, como sucede en la estación 08.

Tabla 8.8 Concentración de actividad de Pu, Am y Cs (Bq/kg $\pm 2\sigma$) en la estación 07

ESTACIÓN 07				
Coordenadas: 37°09'46 N 1°37'27 O. Profundidad: 1025 m.				
Sección	$^{239-240}\text{Pu}$	^{238}Pu	$^{241}\text{Am}_{(a)}$	^{137}Cs
0-1	0.27 \pm 0.05	<0.02	0.38 \pm 0.06	2.74 \pm 0.50
1-2	0.44 \pm 0.09	0.09 \pm 0.01	0.53 \pm 0.06	5.46 \pm 1.16
2-3	0.39 \pm 0.10	0.06 \pm 0.04	0.39 \pm 0.26	4.45 \pm 1.02
3-4	0.32 \pm 0.07	0.04 \pm 0.02	0.28 \pm 0.14	2.25 \pm 0.86
4-5	0.21 \pm 0.06	0.05 \pm 0.02	0.36 \pm 0.14	1.79 \pm 0.74
5-6	0.06 \pm 0.03	<0.02	-----	<1.5
6-7	0.05 \pm 0.02	<0.02	-----	<1.2
7-8	0.07 \pm 0.03	<0.02	-----	<1.3
8-9	0.05 \pm 0.01	<0.02	0.06 \pm 0.01	-----
9-10	0.03 \pm 0.01	<0.02	0.05 \pm 0.01	-----
10-11	<0.02	<0.02	<0.03	-----

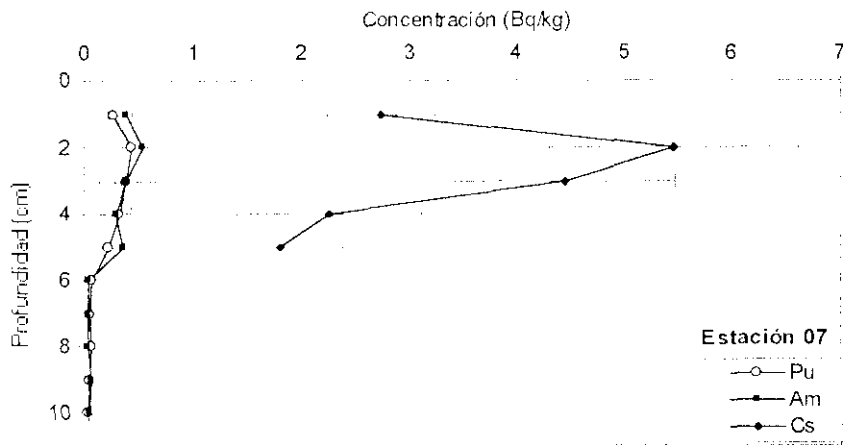


Figura 8.11 Perfiles de distribución de $^{239-240}\text{Pu}$, ^{241}Am y ^{137}Cs en la estación 07

Tabla 8.9 Concentración de actividad de Pu. Am, Cs y ²¹⁰Pb exc (Bq/kg±2σ) en la estación 04

ESTACIÓN 04					
Coordenadas: 36°-58-22 N 1°-35-67 O. Profundidad: 1490 m.					
Sección	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	²³⁸ Pu	²⁴¹ Am _(tot)	¹³⁷ Cs	²¹⁰ Pb _{exc}
0-1	0.64±0.10	<0.02	<2.1	7.71±1.07	324±35
1-2	0.72±0.12	<0.02	<1.3	6.81±1.19	398±45
2-3	0.43±0.08	<0.02	0.87±0.78	4.86±0.94	202±24
3-4	0.08±0.04	<0.02	<1.1	3.41±0.73	192±33
4-5	0.10±0.04	<0.02	<1.9	<1.4	68±19
5-6	<0.02	<0.02	<1.2	<1.2	47±22
6-7	<0.02	<0.02	<0.97	<0.91	50±17
7-8	<0.02	<0.02	<1.3	<1.3	69±23
8-9	<0.02	<0.02	<0.79	<0.83	79±17
9-10	<0.02	<0.02	<1.3	<1.3	57±22

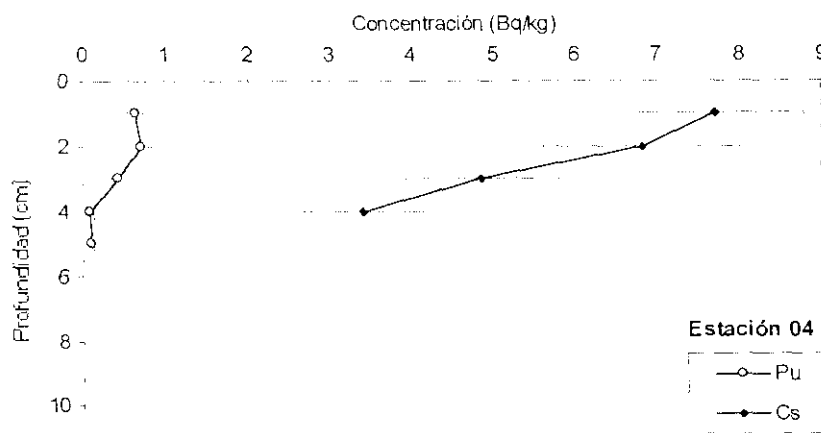


Figura 8.12 Perfiles de distribución de ²³⁹⁻²⁴⁰Pu y ¹³⁷Cs en la estación 04

En la estación 04 se ha calculado la tasa media de acumulación, estimándose en $0.080 \pm 0.009 \text{ g/cm}^2\text{a}$ (1σ) tras la aplicación del modelo C.R.S. Esta tasa es más elevada de lo que le correspondería a esta profundidad ($0.027 \pm 0.001 \text{ g/cm}^2\text{a}$; Schell, 1982), sugiriendo que este testigo podría encontrarse en una zona deprimida del fondo marino con tendencia a incorporar sedimentos, como sostienen sus elevados valores de plomo en exceso. El perfil de

^{210}Pb en exceso se presenta en la Figura 8.13, pudiendo observarse que decrece globalmente con la profundidad.

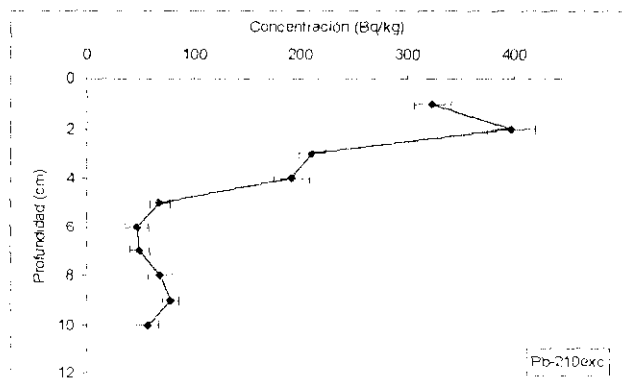


Figura 8.13 Perfil de distribución de ^{210}Pb en exceso en la estación 04

En resumen, puede indicarse que las tasas medias de acumulación calculadas en las estaciones 08 y 04 corroboran la existencia de dos vías distintas de incorporación de material sedimentario. La estación 08 exhibe una tasa de sedimentación similar a la estimada en márgenes continentales (Romero, 1991), mostrando que la rama norte del cañón de Palomares actúa como un canal de tránsito activo para el material en suspensión y sedimentos transportados por los flujos submarinos desde la plataforma continental hacia el mar profundo. La estación 04, con una tasa de acumulación significativamente inferior, indica que el depósito atmosférico de materia particulada es la única ruta que alimenta la sedimentación en esta zona de la llanura abisal.

8.1.4 Relaciones isotópicas características

En las Tablas 8.10 se muestran las relaciones isotópicas $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$, $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$ y $^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$, que caracterizan el origen de los radionucleídos analizados, y permiten establecer una clara división entre las estaciones parcialmente afectadas por el

accidente de Palomares y las que incorporan plutonio y americio únicamente a través del poso radiactivo generalizado.

Tabla 8.10a Relaciones isotópicas de los sedimentos del ecosistema marino de Palomares

ESTACIÓN 15			
Sección	$^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$	$^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$	$^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$
0-1	-----	-----	0.30±0.08
1-2	-----	0.10±0.05	0.37±0.12
2-3	-----	0.19±0.09	0.38±0.12
3-4	-----	-----	0.22±0.05
4-5	-----	-----	0.49±0.24
5-6	-----	0.28±0.10	0.26±0.10
6-7	-----	0.27±0.16	-----
7-8	-----	-----	0.13±0.06
8-9	-----	0.38±0.13	-----
9-10	-----	0.31±0.07	-----
10-11	-----	-----	-----
11-12	-----	-----	-----
12-13	-----	0.44±0.17	-----
Media (d.s.)*	-----	0.28±0.04 (0.11)	0.31±0.05 (0.12)

*desviación estándar. Incertidumbres expresadas como ± 2σ.

Tabla 8.10b Relaciones isotópicas de los sedimentos del ecosistema marino de Palomares

ESTACIÓN 13			
Sección	$^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$	$^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$	$^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$
0-1	0.015±0.006	-----	0.94±0.18
1-2	0.034±0.015	-----	0.84±0.16
2-3	0.023±0.012	-----	1.22±0.36
3-4	0.022±0.010	-----	0.96±0.24
4-5	0.018±0.007	-----	1.18±0.31
5-6	0.018±0.009	-----	1.09±0.28
6-7	0.022±0.008	-----	1.58±0.42
7-8	0.016±0.006	-----	5.43±1.46
8-9	0.026±0.010	-----	2.44±0.77
9-10	0.014±0.007	-----	1.71±0.55
Media (d.s.)*	0.021±0.003 (0.006)	-----	1.74±0.19 (1.38)

* desviación estándar. Incertidumbres expresadas como ± 2σ

La relación $^{238}\text{Pu}/^{239-240}\text{Pu}$ en las estaciones 13, 17 y 05 presenta valores menores que los típicos de “fallout” estratosférico en sedimentos del margen continental mediterráneo (0.057 ± 0.007 , ver apartado 8.2.3; Livingston *et al.*, 1977) y mayores que los calculados para artefactos nucleares (0.018 ± 0.001 , ver apartado 8.1.5; Romero *et al.*, 1992; Gascó *et al.* 1997), indicando que en dichos sedimentos existe una contribución mixta de ambas fuentes. En los testigos 16 y 08, el cociente $^{238}\text{Pu}/^{239-240}\text{Pu}$ se encuentra en el rango de valores asignados al “fallout” estratosférico (0.04-0.08, Livingston *et al.*, 1977; Antón *et al.*, 1994). Los datos obtenidos en la estación 07 están afectados por una alta incertidumbre, pero dado su emplazamiento en el plano abisal, y observando sus niveles de concentración de transuránicos, puede sugerirse que el origen del plutonio analizado es el “fallout”.

Tabla 8.10c Relaciones isotópicas de los sedimentos del ecosistema marino de Palomares

ESTACIÓN 17			
Sección	$^{238}\text{Pu}/^{239-240}\text{Pu}$	$^{241}\text{Am}/^{239-240}\text{Pu}$	$^{239-240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$
0-1	0.024±0.012	0.24±0.07	0.27±0.05
1-2	0.047±0.024	0.21±0.08	0.15±0.03
2-3	0.034±0.014	0.23±0.04	0.25±0.05
3-4	0.016±0.011	0.27±0.06	0.29±0.05
4-5	0.014±0.009	0.26±0.06	0.39±0.08
5-6	0.021±0.013	0.24±0.05	0.70±0.16
6-7	-----	0.25±0.05	0.76±0.16
7-8	0.020±0.013	0.30±0.06	0.60±0.14
8-9	0.019±0.003	0.26±0.04	7.95±1.47
9-10	0.013±0.007	0.29±0.06	0.66±0.13
10-11	0.019±0.008	0.27±0.04	0.71±0.17
11-12	0.020±0.010	0.25±0.05	0.85±0.16
12-13	0.017±0.004	-----	2.30±0.38
13-14	0.017±0.004	-----	0.99±0.15
14-15	0.019±0.002	-----	3.50±0.40
15-16	0.020±0.004	-----	0.60±0.07
16-17	0.015±0.004	-----	0.53±0.06
17-18	0.018±0.004	0.32±0.04	0.95±0.17
Media (d.s.)*	0.021±0.002 (0.008)	0.26±0.02 (0.03)	1.25±0.09 (1.86)

*desviación estándar. Incertidumbres expresadas como $\pm 2\sigma$

Tabla 8.10d Relaciones isotópicas de los sedimentos del ecosistema marino de Palomares

ESTACIÓN 05			
Sección	$^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$	$^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$	$^{239-240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$
0-1	0.027±0.011	0.41±0.16	0.56±0.14
1-2	0.027±0.014	0.29±0.10	0.39±0.08
2-3	0.055±0.029	0.12±0.06	0.42±0.11
3-4	-----	0.55±0.12	0.31±0.07
4-5	0.017±0.004	0.09±0.02	5.00±1.38
5-6	0.013±0.005	0.14±0.03	1.46±0.31
6-7	-----	0.32±0.15	0.26±0.10
7-8	-----	0.09±0.07	0.39±0.28
8-9	-----	0.27±0.09	0.47±0.27
9-10	-----	0.18±0.06	0.29±0.10
10-11	-----	0.44±0.13	0.21±0.18
11-12	-----	0.27±0.15	-----
12-13	-----	0.27±0.14	-----
13-14	-----	0.60±0.31	-----
14-15	-----	0.38±0.23	-----
15-16	-----	0.80±0.77	-----
Media (d.s.)*	0.028±0.007 (0.016)	0.33±0.06 (0.20)	0.89±0.14 (1.41)

* desviación estándar. Incertidumbres expresadas como $\pm 2\sigma$

La relación Am/Pu en las estaciones 15, 17 y 05 (<0.3) permite corroborar que el origen de los transuránicos analizados se debe al accidente de 1966 (Romero, 1991). Este cociente aumenta significativamente cuando el término fuente es el "fallout" (>0.5) (Romero, 1991).

La relación Pu/Cs es más variable, como corresponde a dos radionucleidos con distinto comportamiento químico. Es significativo el valor tan elevado que presenta este cociente en las estaciones 13, 17 y 05, indicando la existencia de una contribución extra de plutonio en los sedimentos, proveniente del accidente, como han sugerido previamente otros autores (Romero, 1991; Gascó *et al.*, 1992). En el resto de los testigos, afectados por el poso radiactivo generalizado, las relaciones Pu/Cs se encuentran en el rango de las obtenidas en sedimentos del litoral mediterráneo español (ver apartado 8.2.4, Romero, 1991; Merino, 1997).

Tabla 8.10e Relaciones isotópicas de los sedimentos del ecosistema marino de Palomares

ESTACIÓN 16			
Sección	$^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$	$^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$	$^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$
0-1	-----	1.47±0.23	0.18±0.05
1-2	0.043±0.030	0.11±0.18	0.22±0.05
2-3	-----	1.25±0.32	0.20±0.05
3-4	0.047±0.032	0.81±0.42	0.20±0.05
4-5	0.031±0.017	-----	0.39±0.10
5-6	-----	-----	0.18±0.05
6-7	0.071±0.037	0.71±0.37	0.17±0.04
7-8	0.043±0.022	0.92±0.63	0.19±0.06
8-9	-----	1.40±0.47	0.20±0.06
9-10	-----	-----	0.27±0.10
10-11	-----	-----	-----
11-12	-----	-----	-----
12-13	-----	-----	0.21±0.21
Media (d.s.)*	0.042±0.011 (0.013)	0.95±0.15 (0.47)	0.22±0.03 (0.06)

* desviación estándar. Incertidumbres expresadas como $\pm 2\sigma$

Tabla 8.10f Relaciones isotópicas de los sedimentos del ecosistema marino de Palomares

ESTACIÓN 08			
Sección	$^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$	$^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$	$^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$
0-1	0.021±0.011	0.58±0.15	0.21±0.03
1-2	0.034±0.018	0.36±0.24	0.14±0.02
2-3	0.083±0.053	0.78±0.24	0.16±0.04
3-4	-----	0.98±0.33	0.09±0.02
4-5	-----	0.77±0.27	0.09±0.02
5-6	-----	0.85±0.31	0.08±0.02
6-7	0.051±0.026	0.90±0.26	0.09±0.04
7-8	0.087±0.047	0.48±0.36	0.13±0.08
8-9	0.105±0.055	0.37±0.27	-----
9-10	-----	1.33±0.56	-----
10-11	-----	0.80±0.26	-----
Media (d.s.)*	0.064±0.016 (0.033)	0.74±0.09 (0.29)	0.12±0.01 (0.05)

* desviación estándar. Incertidumbres expresadas como $\pm 2\sigma$

Tabla 8.10g Relaciones isotópicas de los sedimentos del ecosistema marino de Palomares

ESTACIÓN 07			
Sección	$^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$	$^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$	$^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$
0-1	0.037±0.038	1.41±0.34	0.10±0.03
1-2	0.205±0.048	1.21±0.28	0.08±0.02
2-3	0.154±0.110	1.00±0.71	0.09±0.03
3-4	0.125±0.068	0.88±0.48	0.14±0.06
4-5	0.238±0.117	1.71±0.83	0.12±0.06
5-6	-----	-----	-----
6-7	-----	-----	-----
7-8	-----	-----	-----
8-9	-----	1.20±0.31	-----
9-10	-----	1.67±0.65	-----
Media (d.s.)*	0.152±0.037 (0.078)	1.30±0.21 (0.32)	0.11±0.02 (0.03)

* desviación estándar. Incertidumbres expresadas como $\pm 2\sigma$

8.1.5 Heterogeneidades de plutonio y americio

La determinación de los transuránicos en los testigos de sedimento de las estaciones 13, 17 y 05 (cañón del río Aguas) ha revelado la existencia de concentraciones anómalamente elevadas de plutonio y americio, evidenciándose que su distribución no es homogénea, tal y como correspondería a radioelementos procedentes del poso radiactivo global.

La contribución heterogénea (en forma particulada) de plutonio y americio ya fue detectada en los primeros centímetros de algunos testigos de sedimento recogidos en 1985 al sur de la desembocadura del río Almanzora. El término fuente de dichos transuránicos (impacto de un artefacto nuclear) se estableció mediante el cálculo de las relaciones isotópicas $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ (0.018±0.002) y $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$ (<0.3) (Romero *et al.*, 1992).

En este trabajo se han hallado (bien radioquímicamente, bien mediante espectrometría gamma) en distintos horizontes sedimentarios de las estaciones 13, 17 y 05 un total de nueve heterogeneidades. La procedencia de los radionucleídos analizados se ha identificado con las relaciones isotópicas $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$, $^{241}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$, $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$ y en especial la proporción $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$, considerada por muchos científicos como la auténtica etiqueta de identidad de un artefacto nuclear. Se ha evaluado también la posible distorsión de dichos

cocientes isotópicos respecto a los obtenidos en algunas muestras de suelo recogidas en el ecosistema terrestre de Palomares.

La caracterización físico-química de las heterogeneidades detectadas permitirá predecir los mecanismos dominantes del comportamiento a largo plazo de los transuránicos del accidente en el fondo marino. En estas contribuciones particuladas el Pu y Am podrían aparecer como metales u óxidos asociados a trozos metálicos de las bombas, a suelo vitrificado por las altas temperaturas, a recubrimientos adquiridos al incorporarse al medio marino (p.e. carbonatos), etc. Su evolución en el sedimento estaría marcada por fenómenos de corrosión, descomposición química, etc.

8.1.5.1 Relaciones isotópicas características

Las relaciones isotópicas que caracterizan al accidente de Palomares como el término fuente de los transuránicos analizados se establecieron primeramente en muestras de suelo procedentes del ecosistema terrestre afectado por dicho evento (Gascó *et al.*, 1997; ver apéndice). Estas muestras se recogieron en las inmediaciones de la llamada zona de impacto 2, donde los transuránicos de interés provienen en su totalidad del aerosol dispersado accidentalmente en 1966, siendo la contribución del poso radiactivo global despreciable (Gascó *et al.*, 1995).

Los resultados obtenidos en suelos afectados por el accidente de Palomares se presentan en la Tabla 8.11.

Tabla 8.11 Relaciones isotópicas características de suelos afectados en su totalidad por el accidente de Palomares ($\pm 1\sigma$).

Muestra	$^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$	$^{241}\text{Pu}^*/^{239+240}\text{Pu}$	$^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$
POL	0.019 \pm 0.003	7.4 \pm 0.3	4.50 \pm 0.55
POL2B	0.016 \pm 0.001	7.2 \pm 0.6	4.28 \pm 0.33
POL3B	0.017 \pm 0.001	6.6 \pm 0.3	4.23 \pm 0.34
POL1B	0.017 \pm 0.001	5.7 \pm 0.3	5.00 \pm 0.35
Media	0.018 \pm 0.001	6.7 \pm 0.2	4.50 \pm 0.20

* referido a 17/1/1966; calculado indirectamente a través crecimiento de ^{241}Am

La relación $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ se obtuvo mediante la técnica de deconvolución espectral, que aúna la espectrometría alfa de alta resolución con el análisis numérico de los espectros. Los espectros alfa de la mezcla $^{239}\text{Pu}+^{240}\text{Pu}$ se caracterizan por la presencia de un multiplete formado por 5 líneas fuertemente solapadas. La contribución individual de cada pico se obtiene mediante ajustes espectrales que operan con una función numérica y varias técnicas de minimización que permiten determinar los parámetros de los picos de interés (posición y área). Este método también calcula las incertidumbres asociadas mediante un análisis de covarianza total (García-Toraño, 1996).

La relación $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$ se calculó en una tanda de muestras de suelo proporcionadas por el Dpto. de Radiología Terrestre de Transuránicos del CIEMAT. El rango de valores para dicho cociente isotópico era $0.23\pm 0.02-0.42\pm 0.06$, con un valor medio de 0.33 ± 0.01 ($n=10$) (Aragón, 1996).

En cuanto a las heterogeneidades encontradas en sedimentos costeros del ecosistema marino de Palomares, sus relaciones isotópicas se recogen en la Tabla 8.12.

Tabla 8.12 Relaciones isotópicas características de las heterogeneidades detectadas en sedimentos costeros del ecosistema marino de Palomares ($\pm 1\sigma$)

Muestra	$^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$	$^{241}\text{Pu}*/^{239+240}\text{Pu}$	$^{239}\text{Pu}/^{241}\text{Pu}$	$^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$
Est. 13 (7-8 cm) ^d	0.016±0.003	----	----	----
Est. 13 (7-8 cm) ^e	0.018±0.001	4.64±0.48	4.34±0.25	0.13±0.01
Est. 17 (8-9 cm) ^d	0.019±0.002	----	----	0.26±0.02
Est. 17 (10-11 cm) ^e	NLH	NLH	NLH	NLH
Est. 17 (12-13 cm) ^d	0.016±0.002	----	----	----
Est. 17 (14-15 cm) ^d	0.019±0.001	----	----	----
Est. 17 (14-15 cm) ^e	0.015±0.001	5.84±0.47	4.21±0.30	0.20±0.01
Est. 17 (17-18 cm) ^e	NLH	NLH	NLH	NLH
Est. 05 (4-5 cm) ^d	0.017±0.002	----	----	0.10±0.01

* referido a 17/1/1966, calculado por centelleo líquido; ^d espectrometría alfa; ^e espectrometría gamma
 NLH: muestras enviadas a la Universidad Agrícola de Noruega para su análisis

Las proporciones $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ en sedimentos son estadísticamente concordantes con las obtenidas en las muestras de suelo, incluso en las heterogeneidades detectadas por espectrometría alfa tras el análisis radioquímico de 12 g de muestra, sugiriéndose que la

actividad obtenida se debe en su totalidad al accidente, siendo la contribución del “fallout” global despreciable.

La relación $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ se ha determinado mediante la técnica de deconvolución espectral en un par de sedimentos. Los resultados muestran también una buena concordancia con los obtenidos en suelos de Palomares. Sin embargo, los cocientes $^{241}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ y $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$ son inferiores a los calculados en las muestras terrestres, especialmente la relación Am/Pu. Este hecho podría tener su origen en el corto periodo de semidesintegración del ^{241}Pu ($T_{1/2} = 14.4$ años), que va desapareciendo para generar americio, por lo que la relación $^{241}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ debería ir disminuyendo y la $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$ aumentando, y al diferente comportamiento del ^{241}Am en suelos y sedimentos.

Como puede observarse, las heterogeneidades de las estaciones 13 y 17 aparecen distribuidas al azar, alcanzando profundidades máximas de 18 cm respecto a la superficie del fondo marino.

8.1.5.2 Caracterización físico-química

Las cuatro heterogeneidades halladas por espectrometría gamma han sido estudiadas más exhaustivamente, al ser una técnica de medida no destructiva. Las anomalías de concentración de ^{241}Am se descubrieron al medir alicuotas de 50 g; posteriormente se dividió cuidadosamente la muestra en dos fracciones de 25 g que fueron de nuevo medidas por espectrometría gamma. Tal y como se esperaba, sólo una de las submuestras presentaba una actividad detectable de dicho radionucleido. Esta operación se repitió varias veces, hasta tener la heterogeneidad “separada” en una alicuota de tamaño inferior a 2 gramos.

Durante el proceso de separación no fue posible cuantificar la actividad de americio en cada alicuota, ya que se desconocía la geometría de medida, estando la o las contribuciones puntuales de este radionucleidos distribuidas aleatoriamente en la muestra.

Una vez separadas dichas heterogeneidades se procedió a su caracterización mediante una técnica combinada de autorradiografía y microscopía electrónica en el CIEMAT. Sin

embargo, esta técnica no se había aplicado nunca a sedimentos. Dada su gran complejidad, se solicitó la colaboración de la Universidad Agrícola de Noruega (Laboratorio de Isótopos y Microscopía Electrónica, NLH), que poseía experiencia en la detección, aislamiento y caracterización de partículas calientes en diversos tipos de matrices. (Esta colaboración fue factible al pertenecer ambos grupos al mismo proyecto de investigación de la UE).

Dos muestras de la estación 17 (10-11 y 17-18 cm) se enviaron al NLH. El procedimiento general para aislar y caracterizar partículas calientes consiste en esparcir la muestra sobre una malla hasta conseguir una capa ultrafina de material sobre la que se coloca una placa fotográfica. La exposición prolongada del sedimento permite realizar una autoradiografía para detectar las emisiones alfa. Esta técnica proporciona información preliminar acerca del número, tamaño y actividad de las partículas calientes existentes.

Una vez localizada la sección de la malla que aparece “marcada” por la radiación, se coloca la fracción de muestra correspondiente sobre un soporte de aluminio y se cubre con carbono. A continuación se procede a efectuar un barrido con un microscopio electrónico (para determinar la estructura de la partícula) que lleva acoplado un microanalizador de rayos X que permite identificar los elementos presentes. También se obtienen imágenes de la dispersión de electrones (BEI-mode), ya que su mayor o menor intensidad de impregnación indica el mayor o menor número atómico de los elementos.

La aplicación de esta metodología a los sedimentos marinos conteniendo las heterogeneidades mencionadas no ha producido, de momento, resultados satisfactorios pese a su prolongada exposición (> 6 meses). La causa podría ser que en las muestras tratadas existan, no una única partícula, sino varias de ínfimo tamaño y pequeña actividad, siendo muy complejo su aislamiento físico.

Frente a la imposibilidad de aislar físicamente las heterogeneidades presentes en los sedimentos marinos estudiados, y por tanto, definir su forma y tamaño, se llevaron a cabo una serie de operaciones que facilitasen su cálculo teórico. Por un lado, dos de las heterogeneidades previamente separadas en una fracción de 2 g fueron disueltas y analizadas radioquímicamente, determinándose su actividad de $^{239-240}\text{Pu}$, ^{238}Pu y ^{241}Pu . Por otro lado, en

las heterogeneidades detectadas por espectrometría alfa se supuso que toda la actividad de plutonio era debida al accidente, considerando despreciable la contribución del “fallout”.

La estimación del tamaño máximo de las heterogeneidades encontradas en sedimentos del ecosistema marino de Palomares se basó en tres supuestos: a) toda la actividad de Pu se debe a una única partícula, b) su forma es esférica, y c) su composición química es PuO_2 . Las dos últimas suposiciones se adoptaron tras el análisis de los resultados de caracterización de partículas calientes en el ecosistema de Thule (Groenlandia), donde se produjo un accidente similar al de Palomares.

En Thule, un avión B-52 que portaba 4 artefactos nucleares se estrelló sobre el hielo, detonando su explosivo químico y liberándose un aerosol de plutonio al medio ambiente. Parte de las investigaciones llevadas a cabo en esta zona concluyeron que el plutonio se encontraba como partículas de óxido (PuO_2) de tamaño diverso (con un valor medio de $2.0 \pm 1.7 \mu\text{m}$) que estaban asociadas o adheridas a trozos de todo tipo de material inerte (metal, vidrio, fibra de vidrio, plástico, goma, pintura, etc.). El tamaño medio de las partículas inertes podía ser 4-5 veces mayor que el de las propias partículas de plutonio, llegando a alcanzar en algunos casos 1 milímetro (Langham, 1970). Estas partículas fueron localizadas en muestras de hielo y nieve (nunca en sedimentos marinos) recogidas en la zona de impacto de la nave (Aarkrog, 1971).

El tamaño de las hipotéticas partículas calientes encontradas en los sedimentos del ecosistema marino de Palomares (Tabla 8.13), puede estimarse según la fórmula:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

donde:

ρ : densidad del PuO_2 ($11.44 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) (ECT, 1982)

m: masa de los radioisótopos de Pu ($m_{238\text{Pu}} + m_{239-240\text{Pu}} + m_{241\text{Pu}}$) presentes en la muestra. Se calcula con las actividades específicas ($\text{Bq}\cdot\text{g}^{-1}$) correspondientes.

V: volumen de una esfera ($\frac{4}{3}\pi r^3$, siendo r el radio de la esfera)

Tabla 8.13 Cálculo teórico del tamaño (diámetro) de las partículas encontradas en sedimentos del ecosistema marino de Palomares

Muestra	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu* (Bq±1σ)	²³⁸ Pu* (Bq±1σ)	²⁴¹ Pu* (Bq±1σ)	Masa total PuO ₂ (10 ⁻¹¹ g)	Diámetro PuO ₂ (μm)
Est. 13 (7-8) ^a	0.14±0.01	0.0023±0.0004	-----	5.35±0.49	2.08±0.04
Est. 13 (7-8 cm) ^b	3.45±0.12	0.060±0.004	3.52±0.28	130±1	6.01±0.01
Est. 17 (8-9 cm) ^a	0.27±0.01	0.0052±0.0004	-----	10.1±0.43	2.57±0.03
Est. 17 (10-11 cm) ^b	-----	-----	-----	-----	-----
Est. 17 (12-13 cm) ^a	0.110±0.004	0.0018±0.0002	-----	4.05±0.15	1.89±0.02
Est. 17 (14-15 cm) ^a	0.25±0.01	0.0047±0.0003	-----	9.33±2.79	2.50±0.02
Est. 17 (14-15 cm) ^b	3.08±0.11	0.046±0.004	3.73±0.27	115±11	5.78±0.16
Est. 17 (17-18 cm) ^b	-----	-----	-----	-----	-----
Est. 05 (4-5 cm) ^a	0.11±0.01	0.0019±0.0002	-----	4.24±0.17	1.92±0.02

* Actividad específica (Bq·g⁻¹) ²³⁹Pu= 2.30x10⁹; ²⁴⁰Pu= 8.35x10⁹; ²³⁸Pu= 6.43x10¹¹; ²⁴¹Pu= 3.89x10¹² (Coughtrey *et al.*, 1984)

La actividad de las heterogeneidades encontradas es muy variable, cumpliéndose en todas ellas que la actividad de ²⁴¹Pu > ²³⁹⁻²⁴⁰Pu > ²³⁸Pu. Esta diferencia de actividades también ha sido observada en muestras de suelo, donde la actividad de ²³⁹⁻²⁴⁰Pu fluctuaba entre 0.36±0.01-4.99±0.02 Bq±1σ, la de ²³⁸Pu entre 0.007±0.001-0.087±0.002 Bq±1σ y la de ²⁴¹Pu entre 0.690±0.006-7.41±0.32 Bq±1σ (Gascó *et al.*, 1997; ver apéndice).

El diámetro máximo teórico calculado para las heterogeneidades encontradas en sedimentos se sitúa entre 1.89±0.02-6.01±0.01 μm, con un valor medio de 3.24±0.03 μm. Estudios similares realizados en muestras de suelo de Palomares, mostraban tamaños máximos de partículas de 3-30 μm. En algunos casos se detectaron partículas de tamaño ínfimo (1-5 μm) asociadas a otras más voluminosas que no pasaban a través de una criba de 250 μm (Iranzo *et al.*, 1987). Las contribuciones particuladas halladas en sedimentos son menores que las de los suelos, ya que al haber existido una transferencia tierra-mar del material contaminado, las partículas de menor tamaño fueron transportadas más fácilmente. Sin embargo, podrían encontrarse heterogeneidades de mayor tamaño en el medio marino, puesto que las riadas que sufre puntualmente esta zona del sudeste español pueden arrastrar material terrígeno voluminoso.

8.1.6 Inventario de radionucleidos

El inventario de radionucleidos en sedimentos se define como la actividad de dichos elementos depositada por unidad de superficie. Este parámetro proporciona información acerca de la radiactividad total existente en el fondo marino si se multiplica por la superficie a la que se aplica. El inventario (expresado en Bq/m²) se calcula con la siguiente expresión:

$$I = \sum_{i=1}^n \frac{A_i \cdot D_{wi}}{S_i}$$

donde:

A_i = concentración de actividad del radionucleído en la sección de sedimento i (Bq/kg)

D_{wi} = peso seco de la sección de sedimento i (kg)

S_i = área de la sección de sedimento i (m²)

La incorporación de radionucleidos a los sedimentos no ha sido constante a lo largo del tiempo, por lo que el inventario global debe integrar las acumulaciones parciales de cada sección del sedimento, desde el momento en que se produjo el primer aporte de radioelementos como consecuencia de los ensayos nucleares atmosféricos, hasta incorporaciones más recientes procedentes de otras fuentes (descargas de efluentes, accidentes, etc.). En el cálculo del inventario deben incluirse todas las capas del sedimento con una concentración de actividad de radionucleidos igual o superior a la actividad mínima detectable. En el caso de que el testigo de muestra no sea lo suficientemente largo (deficiencia de la técnica de muestreo, orografía del fondo marino, etc.) para llegar a la sección que marca el límite inferior de la presencia de radionucleidos, el inventario se indicará como “depósito de límite inferior”.

En ecosistemas marinos la acumulación de radionucleidos en sedimentos está influida por diversos factores: proximidad a la costa, profundidad del fondo marino, incorporación de material terrígeno arrastrado por los ríos, composición química y mineralógica de los sedimentos, acción de las corrientes, orografía submarina de la zona muestreada, etc.

Los resultados de concentración de actividad por unidad de superficie (m^2) obtenidos en los testigos de sedimento recogidos en el ecosistema marino de Palomares (golfo de Vera) se presentan en la Tabla 8.14.

Tabla 8.14 Inventario de radionuclidos en sedimentos del ecosistema marino de Palomares ($Bq/m^2 \pm 2\sigma$)

Área	Estación	$^{239-240}Pu$	^{238}Pu	^{241}Am	^{137}Cs	^{210}Pb exc
Plataforma continental	15	70 ± 4	-----	8 ± 2^a	210 ± 23	3319 ± 704
	13*	674 ± 36	13 ± 3	190 ± 24^g	383 ± 29	6454 ± 736
	17*	1494 ± 43	26 ± 2	200 ± 17^a		
				1445 ± 53^g	1459 ± 46	14550 ± 838
	05	295 ± 14	5 ± 1	57 ± 6^a	344 ± 28	6482 ± 724
Talud	16	43 ± 3	1.4 ± 0.4	29 ± 4^a	245 ± 19	15877 ± 706
Plano abisal	08	47 ± 3	1.7 ± 0.4	31 ± 3^a	344 ± 23	16191 ± 890
	07	14 ± 1	2.0 ± 0.4	15 ± 2^a	127 ± 23	-----
	04	13 ± 1	-----	-----	139 ± 13	10119 ± 618

* "depósito de límite inferior"; a: espectrometría alfa; g: espectrometría gamma

Puede observarse el amplio rango de valores de inventario de los transuránicos y el cesio. Esta variación depende principalmente de la profundidad del fondo marino, siendo más elevado en el margen continental y menor en la llanura abisal. En el caso del ^{210}Pb en exceso, sus inventarios indican si la zona de estudio es "receptora" o "donadora" de material sedimentario.

De las estaciones de la plataforma continental, la estación 15 presenta los datos de depósito acumulado de Pu, Am y Cs menores, siendo superiores a los estimados en sedimentos mediterráneos de plataforma (21 ± 2 - 120 ± 6 Bq/m^2 de $^{239-240}Pu$ y 15 ± 2 - 44 ± 4 Bq/m^2 de ^{241}Am ; Antón *et al.*, 1994, ver apéndice), pero inferiores a los calculados en otros sedimentos costeros del golfo de Vera (128 ± 16 Bq/m^2 de $^{239-240}Pu$, 60 ± 8 Bq/m^2 de ^{241}Am y 440 ± 50 Bq/m^2 de ^{137}Cs ; Romero, 1991, Antón *et al.*, 1994). Los bajos valores estimados en este trabajo están apoyados por el inventario de ^{210}Pb en exceso, menor de lo esperado a esta profundidad. Estos resultados se explican por el barrido de sedimentos que experimenta esta zona y que ya fue explicado en el apartado 8.1.4.

Las estaciones 13, 17 y 05 exhiben inventarios de plutonio y americio más altos que los estimados en sedimentos mediterráneos de plataforma (Antón *et al.*, 1994, ver apéndice). El depósito acumulado de plutonio también es superior al encontrado por Delfanti y Papucci (1995) en testigos de plataforma ubicados en el cañón del golfo de Taranto (Italia), comprendido entre 90-160 Bq/m². El emplazamiento de estas estaciones al sur del río Almanzora, en el cañón delineado por el río Aguas y su proximidad a la zona afectada por el accidente de Palomares, indican la existencia de una acumulación extra de transuránicos, que también ha sido observada por Romero (1991) y Merino (1997), que midieron inventarios de ²³⁹⁺²⁴⁰Pu de 366±4-1212±59 Bq/m² y de ²⁴¹Am de 69±8-222±50 Bq/m², coincidentes con los proporcionados por este trabajo.

El aporte adicional de transuránicos en la plataforma continental mediterránea que bordea la zona de Palomares (golfo de Vera) ha incrementado el inventario de plutonio y americio en esta área, por lo que sería interesante estimar por separado las contribuciones debidas al accidente de Palomares y al poso radiactivo global (“fallout”) procedente de los ensayos nucleares atmosféricos.

Para evaluar ambos aportes se ha aplicado un nuevo cálculo basado en la distorsión de las relaciones isotópicas en cada una de las secciones de las estaciones 13, 17 y 05. La resolución del siguiente sistema de ecuaciones ha proporcionado el porcentaje de contribución de cada fuente:

$$\begin{aligned} X_b + Y_f &= 1 \text{ (multiplicando por } ^{238}\text{Pu}_{(b,f)} / ^{239+240}\text{Pu}_{(b,f)}) \\ 0.018 X_b + 0.057 Y_f &= ^{238}\text{Pu}_{(b,f)} / ^{239+240}\text{Pu}_{(b,f)} \end{aligned}$$

Donde:

X_b = porcentaje de plutonio procedente de la bomba

Y_f = porcentaje de plutonio procedente del poso radiactivo global

La constante 0.018±0.001 es la relación ²³⁸Pu/²³⁹⁺²⁴⁰Pu característica de un artefacto nuclear en sedimentos (ver Tabla 8.11).

La constante 0.057±0.007 es la relación ²³⁸Pu/²³⁹⁺²⁴⁰Pu característica del “fallout” en sedimentos costeros mediterráneos (ver apartado 8.2.3).

El cociente $^{238}\text{Pu}_{(b-f)}/^{239+240}\text{Pu}_{(b+f)}$ es el valor obtenido para dicha relación en cada capa de los testigos considerados (Tablas 8.10 b, c y d).

En el caso del ^{241}Am , para separar las contribuciones de las dos fuentes mencionadas, se empleó la relación $^{241}\text{Am}_{(b-f)}/^{239+240}\text{Pu}_{(b+f)}$ (0.654 ± 0.042 para “fallout” y 0.33 ± 0.01 para artefacto nuclear) cuando el americio se determinó por espectrometría alfa, y la proporción $^{241}\text{Am}_{(b-f)}/^{137}\text{Cs}_{(f)}$ (0.14 ± 0.02 para “fallout” y 0.35 ± 0.14 para artefacto nuclear) cuando fue medido por espectrometría gamma (Antón *et al.*, 1994; Romero, 1991). Los resultados obtenidos se reflejan en la Tabla 8.15.

Tabla 8.15. Porcentajes de contribución del poso radiactivo global (“fallout”) y el accidente de Palomares en el área del golfo de Vera

Estación	Inventario $^{239+240}\text{Pu}$ ($\text{Bq}\cdot\text{m}^{-2} \pm 2\sigma$)			Inventario ^{241}Am ($\text{Bq}\cdot\text{m}^{-2} \pm 2\sigma$)		
	Total	Fallout (%)	Accidente (%)	Total	Fallout (%)	Accidente (%)
05	295 ± 14	23 ± 3	76 ± 10	57 ± 6^a	23 ± 1	76 ± 5
13*	674 ± 36	11 ± 4	88 ± 32	190 ± 24^b	1.0 ± 0.2	98 ± 24
17*	1494 ± 43	5 ± 2	95 ± 40	200 ± 17^a	3.0 ± 0.5	97 ± 16
17*				1445 ± 53^b	1.0 ± 0.5	98 ± 52

* “depósito de limite inferior” ^a: espectrometría alfa ^b: espectrometría gamma

Para interpretar correctamente estos datos es imprescindible tener en cuenta que:

a.- en los testigos 13 y 17 aparecen actividades sobradamente cuantificables en el último horizonte sedimentario, por lo que el “inventario” debería considerarse un “depósito de limite inferior”. En esta sección del cañón (Figura 8.2) la acusada inclinación del fondo marino no permitió la toma de testigos más largos.

b.- en las tres estaciones consideradas han aparecido a diferentes profundidades concentraciones anómalamente elevadas de plutonio y americio, mostrando una distribución heterogénea de los mismos. Estas contribuciones particuladas, provenientes del aerosol de transuránicos dispersado accidentalmente en Palomares en 1966, tal y como han confirmado sus cocientes isotópicos, son extremadamente pequeñas. En el cálculo del inventario (que lleva implícita una distribución homogénea), la contribución de estas heterogeneidades se hace extensible a todo el peso seco de la capa de sedimento, con una sección aproximada de

0.02 m². Tanto la masa como la superficie son notablemente superiores a las correspondientes a la propia heterogeneidad (del orden de las micras), por lo que el inventario de Pu y Am está cuantificado por exceso, debiendo considerarse como un “depósito acumulado máximo”.

La acumulación de ¹³⁷Cs en las estaciones 13 y 05 coincide con la obtenida por Merino (1997) en sedimentos costeros mediterráneos (357±10 Bq/m², 1σ), sin embargo, es menor que la cuantificada en el golfo de Vera (~500 Bq/m²). La estación 17 presenta valores tres veces mayores, ya que se encuentra en una zona preferente de depósito dentro del ecosistema estudiado. Su inventario de ²¹⁰Pb en exceso (14550±838 Bq/m²) corrobora dicha hipótesis, ya que es aproximadamente el doble del valor del depósito medio en la plataforma mediterránea española (~ 7000 Bq/m², ver apartado 8.2.4), indicando que esta zona del cañón es “receptora” de material sedimentario y radionucleidos asociados.

El cálculo de la actividad total de transuránicos acumulada en el golfo de Vera requeriría delimitar la superficie exacta afectada por el accidente de 1966, para lo que se necesitaría realizar un muestreo exhaustivo en la zona. Este hecho tiene unas claras restricciones económicas (utilización del buque oceanográfico, mano de obra, etc.) que no han permitido lograr ese objetivo. Aún así, se decidió estimar la actividad acumulada máxima de transuránicos. Para ello se determinó el área del golfo de Vera con el programa Autocad (~ 1703 km²) y se utilizaron los porcentajes de contribución de las dos fuentes existentes en esta zona (Tabla 8.15). Los resultados obtenidos (Tabla 8.16) deben utilizarse con mucha prudencia si se emplean en estudios de Protección Radiológica, considerándose siempre como la actividad máxima acumulada.

Tabla 8.16. Actividad máxima total de transuránicos acumulada en el golfo de Vera (TBq* ±2σ)

Actividad	²³⁹⁻²⁴⁰ Pu	²³⁸ Pu	²⁴¹ Am (a)	²⁴¹ Am (g)	¹³⁷ Cs
“Fallout”	0.12 ±0.02	0.002 ± 0.001	0.020 ± 0.002	0.010 ± 0.001	1.20 ± 0.03
Accidente	1.28 ± 0.04	0.020 ± 0.002	0.20 ±0.02	1.58 ± 0.05	
Total	1.40 ± 0.04	0.022 ± 0.002	0.22 ± 0.02	1.39 ± 0.05	1.20 ± 0.03

* T=Tera (10¹²); a: espectrometría alfa; g: espectrometría gamma

La estación 16, situada en el talud, tiene depósitos acumulados de plutonio, americio y cesio inferiores a los del margen continental, pero superiores a los cuantificados en un testigo

recogido a una profundidad similar fuera de un cañón submarino (estación Urmensd, ver apartado 8.2.4). Delfanti y Papucci (1995) obtuvieron un inventario de Pu de $>160 \text{ Bq/m}^2$ en a 450 m de profundidad en un cañón muy activo del golfo de Taranto, en el que la penetración de este radionucleido en el sedimento superaba los 30 cm. La estación 16 se ubica también en el talud de un cañón activo, en una zona de alto depósito de material particulado, como puede deducirse de su elevado inventario de plomo en exceso ($15877 \pm 706 \text{ Bq/m}^2$).

En el caso de los testigos de la llanura abisal, es significativo que los inventarios de Pu, Am y Cs de la estación 08 sean notablemente superiores a los de las estaciones 07 y 04.

Los inventarios de plutonio en la estación 08 concuerdan con los proporcionados por Merino (1997) en el cañón de Foix a 1373 m de profundidad ($39.4 \pm 0.5 \text{ Bq/m}^2$ de $^{239+240}\text{Pu}$ y $1.35 \pm 0.05 \text{ Bq/m}^2$ de ^{238}Pu) y por Delfanti y Papucci (1995) a 1500 m en el golfo de Taranto (45 Bq/m^2). Sin embargo, el depósito de transuránicos es menor que el determinado en una zona muy próxima a la estación 08, a 1290 m de profundidad, en la que Merino (1997) ha detectado una heterogeneidad procedente de un artefacto nuclear ($109.5 \pm 1.9 \text{ Bq/m}^2$ de $^{239+240}\text{Pu}$ y $37 \pm 1 \text{ Bq/m}^2$ de ^{241}Am). La ubicación de la estación 08 (en la zona de confluencia de los cañones de las ramblas Almanzora y Aguas), sus valores de porosidad y densidad en seco, que sugerían una génesis terrígena, y su tasa de sedimentación ($0.15 \text{ g/cm}^2\text{a}$), indican que en esta área se deposita el material sedimentario de la plataforma que es transportado a través del cañón por las corrientes marinas. Su elevado depósito de plomo en exceso confirma que se sitúa en una zona que recibe un fuerte aporte de sedimentos. Sin embargo, en este testigo no existe evidencia de que transuránicos procedentes del accidente de Palomares hayan llegado al mar profundo a través del cañón; sus relaciones $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ (0.06 ± 0.02) y $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$ (0.74 ± 0.09) confirman que su origen en este sedimento es el poso radiactivo global.

Las estaciones 07 y 04 reflejan los menores inventarios de radionucleidos, tal y como corresponde a sedimentos situados en el plano abisal, que sólo incorporan radioelementos vía depósito atmosférico. Es interesante observar que la estación 04 situada a mayor profundidad que la 07 posea depósitos similares. Este hecho, que anteriormente se ha atribuido a la orografía del fondo marino, confirma dicha apreciación.

8.1.7 Asociación geoquímica de radionucleidos

La movilidad postdepósito de los radionucleidos de vida larga acumulados en los sedimentos marinos depende de ciertos parámetros (pH, E_h , término fuente, etc.) y de su asociación geoquímica. Una brusca variación de esos factores puede provocar su reincorporación a la columna de agua. El estudio de la asociación de plutonio, americio y cesio a las macrofases geoquímicas características de los sedimentos constituye, por lo tanto, una útil herramienta para predecir qué tipo de migración potencial será preferente y si será factible su biodisponibilidad.

En este trabajo se han determinado los porcentajes de asociación geoquímica de Pu, Am y Cs en dos secciones (0-1 cm y 8-9 cm) de un testigo de sedimento de plataforma (PASD13, correspondiente a la estación 13) recogido en el ecosistema marino de Palomares (dentro del cañón del río Aguas), con el objetivo de investigar la movilidad potencial de dichos radionucleidos en las condiciones medioambientales características de este medio costero (Antón *et al.*, 1994, ver apéndice).

Los resultados de concentración de actividad total de los transuránicos y el cesio y la suma de actividades obtenidas por extracción secuencial se recopilan en la Tabla 8.17.

Tabla 8.17 Concentración de actividad de Pu, Am y Cs en sedimentos del ecosistema marino de Palomares

Muestra	Radionucleido	Actividad total (Bq/kg $\pm 1\sigma$)	Σ Actividad extraída (Bq/kg $\pm 1\sigma$)
PASD13(0-1)	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	3,3 \pm 0,2	2,3 \pm 0,1
	²³⁸ Pu	0,10 \pm 0,01	0,09 \pm 0,03
	²⁴¹ Pu	-----	-----
	²⁴¹ Am	-----	0,6 \pm 0,1
	¹³⁷ Cs	4,70 \pm 0,02	4,40 \pm 0,02
PASD13(8-9)	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	5,3 \pm 0,4	11,1 \pm 0,9
	²³⁸ Pu	0,14 \pm 0,03	0,27 \pm 0,01
	²⁴¹ Pu	-----	29,5 \pm 5,5*
	²⁴¹ Am	-----	2,95 \pm 0,22
	¹³⁷ Cs	3,25 \pm 0,02	3,00 \pm 0,02

* referido a Agosto 1995; medido por centelleo líquido

En la primera sección del sedimento, PASD13(0-1 cm), las concentraciones de actividad de plutonio y cesio determinadas por ataque ácido de la muestra (actividad total) concuerdan con la suma de las actividades de ambos radioelementos obtenidas por análisis secuencial de las distintas fracciones geoquímicas. En este último caso, las actividades integradas son inferiores, ya que el tratamiento de la muestra es más largo, con un mayor número de etapas. Respecto al americio, no ha sido posible efectuar dicha comparación, ya que éste se midió por espectrometría gamma en una alícuota diferente.

En la capa más profunda, PASD13(8-9 cm), la actividad integrada de Pu del experimento de lixiviación secuencial es aproximadamente el doble del valor de actividad calculado después de la digestión completa de la muestra, sugiriendo la presencia de una heterogeneidad en el sedimento. A raíz de esta discrepancia, se analizó otra alícuota (duplicado) de esta sección, obteniéndose una actividad total de 4.8 ± 0.2 Bq/kg $\pm 1\sigma$ de $^{239+240}\text{Pu}$ y 0.12 ± 0.01 Bq/kg $\pm 1\sigma$ de ^{238}Pu . Estos datos corroboran la detección de una heterogeneidad de plutonio en la fracción de muestra tratada secuencialmente. Los resultados de cesio son, sin embargo, concordantes en ambas alícuotas.

En este testigo de sedimento, PASD13, ya se habían detectado con anterioridad otras heterogeneidades de transuránicos. Sus relaciones isotópicas (ver Tabla 8.10b) han confirmado que su origen era el aerosol dispersado accidentalmente en 1966. En la Tabla 8.18 se presentan los cocientes isotópicos del Pu calculados en las secciones estudiadas.

Tabla 8.18 Relaciones isotópicas de plutonio en el testigo de sedimento PASD13

Muestra	Relación isotópica	Pu total	Σ Pu extraído
PASD13(0-1)	$^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$	0.030 ± 0.004	0.04 ± 0.01
PASD13(8-9)	$^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$	0.03 ± 0.01	0.024 ± 0.005
	$^{241}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$	-----	$2.6 \pm 0.5^*$

*referido a Agosto 1993

La proporción $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ (0.04 ± 0.01) indica que el Pu cuantificado (extraído) en la sección (0-1 cm) proviene del poso radiactivo global; las relaciones $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ (0.024 ± 0.005) y $^{241}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ correspondientes al horizonte más profundo (8-9 cm)

sugieren una contribución mixta de fallout y armamento nuclear. La inhomogeneidad encontrada en esta capa no ha sido físicamente aislada, sino detectada al analizarse radioquímicamente 12 gramos de muestra, por lo que la contribución del poso radiactivo global es apreciable.

Los porcentajes de extracción secuencial de plutonio, americio y cesio obtenidos en la sección (0-1 cm) se muestran en la Tabla 8.19.

Tabla 8.19 Resultados de extracción secuencial en el sedimento PASD13 (0-1 cm)

Fracción	$^{239-240}\text{Pu}$ (Bq/kg $\pm 1\sigma$)	$^{239-240}\text{Pu}$ (% $\pm 1\sigma$)	^{241}Am (Bq/kg $\pm 1\sigma$)	^{241}Am (% $\pm 1\sigma$)	^{137}Cs (mBq/kg $\pm 1\sigma$)	^{137}Cs (% $\pm 1\sigma$)
Disponible	<0.02	-----	<0.03	-----	1.74 \pm 0.06	0.9 \pm 0.2
Intercambiable	0.06 \pm 0.01	3.0 \pm 0.4	0.24 \pm 0.02	40 \pm 6	42.9 \pm 0.1	23 \pm 6
As. Mat. Orgáni	1.53 \pm 0.10	66 \pm 2	0.20 \pm 0.01	33 \pm 4	9.6 \pm 0.1	5 \pm 1
As. Óxidos	0.51 \pm 0.04	22 \pm 2	0.05 \pm 0.02	8 \pm 4	8.9 \pm 0.1	5 \pm 1
Residual	0.22 \pm 0.05	9 \pm 2	0.10 \pm 0.04	17 \pm 8	113.7 \pm 0.1	66 \pm 16

En el caso del plutonio, las fracciones consideradas más móviles (disponible e intercambiable) contienen menos del 3% de dicho radionucleido. La mayoría se encuentra asociado a complejos orgánicos insolubles (66 %). Aproximadamente el 22% aparece coprecipitado con sesquióxidos (Al, Fe, Mn), y sólo el 9% está en la fase residual.

El orden de asociación de plutonio en PASD13(0-1) es:

Materia orgánica > Óxidos > Residual > Intercambiable > Disponible

Estos resultados concuerdan con las observaciones de distribución de Pu en muestras contaminadas por el poso radiactivo global (Cook *et al.*, 1984). En el ecosistema marino de Trombay, Matkar *et al.* (1992), concluyeron que la mayor parte del plutonio estaba en las fases orgánica y de óxidos; sólo el 9% se encontraba irreversiblemente unido al sedimento (fracción residual). En el ecosistema de Caithness (U.K.), Cook y sus colaboradores (1984) observaron que un 98% de plutonio aparecía unido a las fracciones orgánica y residual, siendo mayoritaria la asociación a compuestos orgánicos (ácidos húmicos y fúlvicos). En Cumbria, un equipo de investigadores de Westlake (Brown *et al.*, 1994) obtuvieron

resultados similares en sedimentos marinos utilizando la misma técnica de lixiviación secuencial.

El orden de asociación de americio en PASD13(0-1) es:

Intercambiable > Materia orgánica > Residual > Óxidos > Disponible

El americio aparece unido principalmente a las fases intercambiable (40%) y orgánica. Aproximadamente el 17% se encuentra en la fracción residual y únicamente el 8% se asocia a los sesquióxidos. Estos resultados son similares a los obtenidos por otros autores (Wilkins *et al.*, 1986) en sedimentos marinos en los que el contenido en carbonatos (especialmente CaCO₃) es importante. La semejanza en el tamaño y comportamiento químico del americio con el calcio podría favorecer el intercambio de ambos elementos, justificándose la asociación mayoritaria del americio a la fracción móvil intercambiable.

El orden de asociación de cesio en PASD13(0-1) es:

Residual > Intercambiable > Materia orgánica ≈ Óxidos > Disponible

El cesio aparece en la fase residual (66%), y en menor proporción en la fracción intercambiable. La asociación predominante del cesio a minerales arcillosos también ha sido observada por otros autores (Livens y Baxter, 1988; Cook *et al.*, 1984). Este radionucleido podría formar parte de la red cristalina de algunas arcillas ricas en potasio (ilitas), siendo difícilmente extraíble al encontrarse adsorbido en posiciones específicas ocupadas originalmente por el potasio.

Los porcentajes de extracción secuencial de plutonio, americio y cesio obtenidos en la sección (8-9 cm) se muestran en la Tabla 8.20.

Tabla 8.20 Resultados de extracción secuencial en el sedimento PASD13 (8-9 cm)

Fracción	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu (Bq/kg±1σ)	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu (%±1σ)	²⁴⁰ Pu (Bq/kg±1σ)	²⁴⁰ Pu (%±1σ)	²⁴¹ Am (Bq/kg±1σ)	²⁴¹ Am (%±1σ)	¹³⁷ Cs (mBq/kg±1σ)	¹³⁷ Cs (%±1σ)
Disponible	<0.02	-----	-----	-----	<0.03	-----	0.64±0.05	0.49±0.15
Intercamb.	0.15±0.02	1.0±0.2	<2.5	-----	0.51±0.06	17±2	28.8±0.1	22±6
Mat orgáni	0.91±0.06	8±1	1.7±0.8	6±3	0.46±0.10	16±3	6.7±0.1	5±1
As. Óxidos	0.8±0.1	7±1	1.5±0.7	5±2	0.05±0.03	2±1	10.7±0.1	8±2
Residual	9.19±0.92	83±2	26.2±5.4	89±4	1.93±0.18	65±3	83.0±0.1	64±18

En este horizonte sedimentario (8-9 cm) menos del 3% del plutonio está asociado a las fases disponible e intercambiable. El porcentaje del mismo unido a la materia orgánica es como máximo un 8 %, sensiblemente inferior al obtenido en la sección superficial (0-1 cm). El contenido (expresado en %) de carbono total, carbono asociado a la materia orgánica y carbono asociado a carbonatos se muestra en la Figura 8.14.

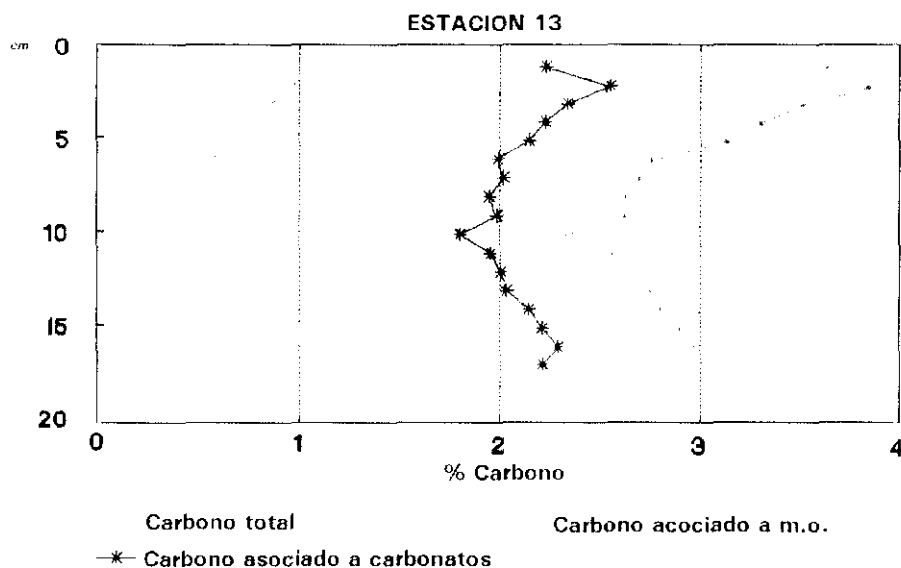


Figura 8.14 Contenido en carbono (%) del testigo de sedimento de la estación 13

Puede observarse que en la sección superficial el porcentaje de carbono orgánico es aproximadamente el doble que en la sección 8-9 cm, justificando su mayor porcentaje de asociación a los ácidos húmicos y fúlvicos. La disminución con la profundidad de la proporción de plutonio en fase orgánica ha sido también detectada por Holm *et al.* (1987) en sedimentos marinos del ecosistema de Thule.

Sin embargo, lo especialmente significativo en esta capa es que más del 80% del plutonio aparece en la fracción residual, cuando en la sección superficial su porcentaje de asociación era sólo del 9%.

El orden de asociación de plutonio en PASD13(8-9) es:

Residual > Materia orgánica > Oxidos > Intercambiable > Disponible

En el caso del americio, la fase residual presenta también el mayor porcentaje (66%) de asociación, seguido de las fracciones intercambiable y orgánica, ambas en proporción similar.

El orden de asociación de americio en PASD13(8-9) es:

Residual > Intercambiable \approx Materia orgánica > Oxidos > Disponible

El hecho de que ambos transuránicos aparezcan mayoritariamente en la fase residual sugiere que el plutonio y americio analizados en este sedimento se encuentran formando compuestos refractarios, poco solubles y difícilmente extraíbles de su matriz. Las relaciones isotópicas características de esta sección (Tabla 8.18) indican que el origen de los transuránicos presentes en la muestra es el aerosol dispersado accidentalmente durante el accidente de Palomares.

Coincidiendo con estos resultados, estudios precedentes de asociación geoquímica llevados a cabo por Holm *et al.* (1987) en sedimentos de Thule concluyeron que las heterogeneidades (partículas calientes) detectadas se encontraban también en la fracción residual. Aragón *et al.* (1992), al analizar suelos de Palomares (Almería) en los que los transuránicos procedían del aerosol accidentalmente dispersado en 1966, obtuvieron un orden de distribución de $^{239,240}\text{Pu}$ idéntico al proporcionado por este trabajo en sedimentos marinos. La elevada actividad de las muestras procesadas por dichos autores les permitió establecer la asociación geoquímica de ^{238}Pu , con la particularidad de que su porcentaje de unión a las fracciones móviles (disponible e intercambiable) era tres veces superior a la del $^{239,240}\text{Pu}$.

El orden de asociación de cesio en PASD13(8-9) es:

Residual > Intercambiable > Oxidos \approx Materia orgánica > Disponible

El cesio exhibe el mismo tipo de distribución geoquímica que en la primera capa del testigo de sedimento, estando mayoritariamente presente en la fase residual; en ambos

horizontes el término fuente del cesio es el poso radiactivo global procedente de las explosiones nucleares en la atmósfera.

La asociación geoquímica de plutonio y americio es distinta en las dos capas de sedimento estudiadas (0-1 y 8-9 cm). Las diferencias en los porcentajes de asociación pueden deberse a varios factores:

- a) a una distinta composición mineralógica de las capas
- b) al distinto término fuente de los transuránicos analizados. En la capa superficial existe una única fuente de transuránicos (poso radiactivo global) y en la sección más profunda dos (“fallout” + accidente de Palomares)

Los componentes cristalinos de ambas secciones se determinaron con un difractor de rayos X, siguiendo el método de Debye-Scherrer (ver apartado 8.2.1). El componente mayoritario en las dos capas es la α -SiO₂, seguido de la ilita; en menor proporción se encuentran la calcita (CaCO₃) y la halita (NaCl), observándose que no existen variaciones apreciables en su composición. Tampoco se detectaron cambios bruscos durante la caracterización física del sedimento (Tabla 8.1b) que hicieran pensar en posibles cambios estructurales en el sedimento con la profundidad.

Por tanto, el origen del plutonio y americio analizados se apunta como el factor determinante en su distribución geoquímica en el sedimento. En la Figura 8.15 se muestran los porcentajes de asociación atendiendo al término fuente de los transuránicos.

Los resultados de asociación geoquímica de Pu, Am y Cs indican que la movilidad postdeposición de estos radioelementos estaría regulada principalmente por la dispersión física del material sedimentario al que están unidos (efecto de las corrientes de turbidez, fenómenos de desplome, etc.). La asociación preferente del plutonio y el cesio a fases geoquímicas estables (materia orgánica, arcillas, etc.) provoca que su biodisponibilidad sea prácticamente nula. Por otra parte, el americio procedente del fallout sería más susceptible a procesos de migración/solubilización, debido a la mayor facilidad de degradación de los carbonatos presentes en los sedimentos.

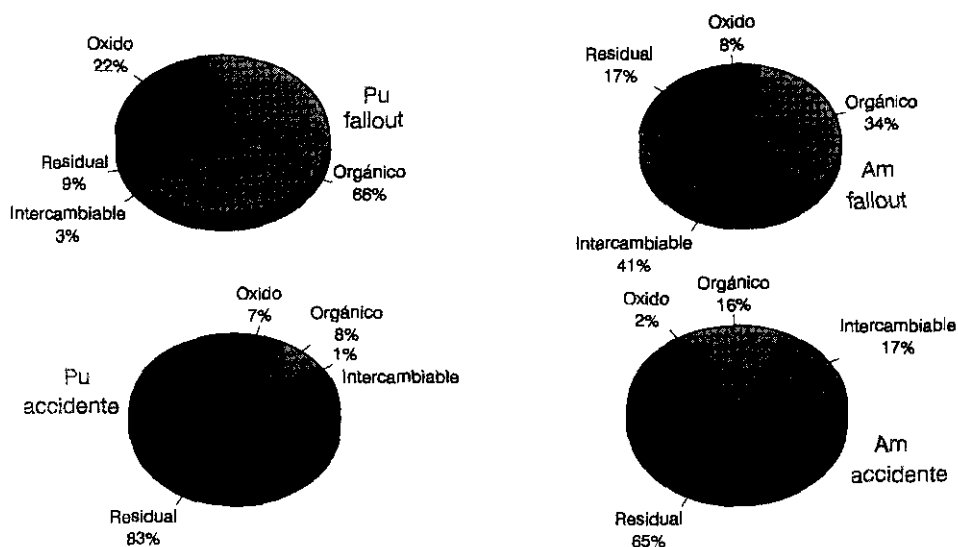


Figura 8.15 Porcentajes de asociación geoquímica de $^{239+240}\text{Pu}$ y ^{241}Am en sedimentos costeros del ecosistema marino de Palomares

8.1.8 Penetración de radionucleidos en el sedimento

El estudio de la distribución de radionucleidos en sedimentos marinos del ecosistema de Palomares ha permitido identificar su zona de acumulación preferente en la plataforma continental, situada cerca de la costa, al sur de la desembocadura de la rambla del Almanzora, dentro del cañón del río Aguas.

Para determinar la profundidad máxima de penetración de Pu, Am y Cs se intentaron recoger una serie de testigos de sedimento de 1 metro de longitud utilizando una draga "gravity-corer". (La descripción y modo de empleo de esta técnica de muestreo se refleja en el apartado 4.3.2 de esta memoria). Sin embargo, limitaciones técnicas inherentes al mecanismo utilizado (p.e. fragilidad del borde biselado de incisión) impidieron la toma de muestras en el margen costero, donde los sedimentos, como se aprecia por sus datos de porosidad y densidad en seco (Tablas 8.1), son ricos en componentes terrígenos con textura de tamaño grueso, tipo arena. Ante la imposibilidad de emplear la draga "gravity-corer" en el margen continental, se recogieron testigos del fondo a mayor profundidad, lo más cerca

posible de la plataforma. En el talud, los sedimentos son más fangosos y en ellos abundan materiales dotados de mayor plasticidad (p.e. arcillas).

La determinación de la profundidad máxima de penetración de Pu y Am en sedimentos del ecosistema marino adyacente a Palomares se ha llevado a cabo con dos testigos de 1 metro de longitud, URPASD21 y URPASD24, recogidos a 250 y 340 metros de sonda respectivamente. La estación 21 se ubica entre los valles delineados por los ríos Aguas y Alias; la estación 24 se encuentra más al norte, entre las depresiones que constituyen las prolongaciones de las ramblas del Aguas y el Almanzora.

En ambos testigos, que fueron seccionados en capas de 5 centímetros, los transuránicos se han analizado hasta que se ha alcanzado su actividad mínima detectable; los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 8.21.

La penetración máxima de los radionucleidos considerados se sitúa en torno a los 20 centímetros; las actividades más elevadas se concentran únicamente en los 10 primeros centímetros. Por debajo de esta capa, las concentraciones se acercan mucho a los niveles de actividad mínima detectable, con incertidumbres asociadas altas. Esta profundidad de penetración es inferior a la obtenida por Delfanti y Papucci (1995) a 450 m en el cañón del golfo de Taranto (>30 cm), lo que indica que los testigos analizados en este trabajo se encuentran en zonas de relativa calma sedimentaria, al estar situadas entre los canales de tránsito de sedimentos dibujados por los ríos, y no dentro de ellos.

Las relaciones isotópicas $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ y $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$ (Tabla 8.21) indican que el término fuente de los transuránicos cuantificados es el poso radiactivo generalizado.

La distribución de $^{239+240}\text{Pu}$ y ^{241}Am la profundidad se exhibe en la Figura 8.16. Los perfiles de ambos radionucleidos son claramente decrecientes, indicando la ausencia de cualquier tipo de perturbación (biota, derrumbamientos, etc.).

Tabla 8.21 Penetración de plutonio y americio en sedimentos del ecosistema marino de Palomares

Estación	Sección (cm)	$^{239+240}\text{Pu}$ (Bq/kg $\pm 1\sigma$)	^{238}Pu (Bq/kg $\pm 1\sigma$)	^{241}Am (Bq/kg $\pm 1\sigma$)	$^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ ($\pm 1\sigma$)	$^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$ ($\pm 1\sigma$)
URPASD21 (252 m)	0-5	0.53 \pm 0.04	0.02 \pm 0.01	0.32 \pm 0.02	0.04 \pm 0.02	0.60 \pm 0.05
	5-10	0.12 \pm 0.02	<0.02	0.17 \pm 0.01	-----	1.41 \pm 0.25
	10-15	<0.02	<0.02	<0.03	-----	-----
	15-20	0.04 \pm 0.02	<0.02	<0.03	-----	-----
	20-25	0.03 \pm 0.01	<0.02	<0.03	-----	-----
	25-30	<0.02	<0.02	<0.03	-----	-----
URPASD24 (340 m)	0-5	0.63 \pm 0.05	<0.02	0.30 \pm 0.02	-----	0.48 \pm 0.05
	5-10	0.14 \pm 0.02	<0.02	0.07 \pm 0.01	-----	0.50 \pm 0.10
	10-15	0.020 \pm 0.005	<0.02	<0.03	-----	-----
	15-20	<0.02	<0.02	<0.03	-----	-----
	20-25	<0.02	<0.02	<0.03	-----	-----
	25-30	<0.02	<0.02	<0.03	-----	-----

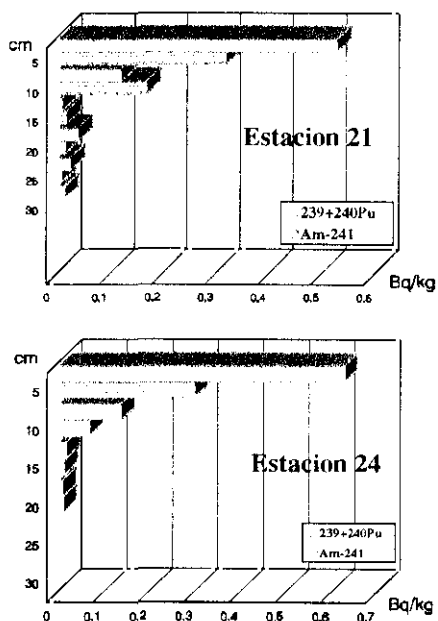


Figura 8.16 Perfiles de distribución (profundidad máxima de penetración) de $^{239+240}\text{Pu}$ y ^{241}Am en sedimentos del ecosistema marino de Palomares

8.2 SEDIMENTOS DEL LITORAL MEDITERRÁNEO ESPAÑOL

En los sedimentos costeros se produce la mayor acumulación de contaminantes convencionales y radiactivos, ya que se pueden incorporar por varias vías (atmosférica, fluvial, etc.) y sus tiempos de permanencia en la columna de agua son generalmente cortos dada la afinidad de la mayoría de ellos a asociarse a las partículas en suspensión, más abundantes en estas áreas. Es por tanto necesario conocer su distribución y establecer su nivel de fondo medioambiental con el fin de poder detectar y trazar incorporaciones adicionales de los mismos.

En este apartado se presentan los resultados obtenidos sobre la dinámica sedimentaria de plutonio, americio y cesio a lo largo del litoral mediterráneo español peninsular y balear. Se ha estudiado su distribución en profundidad y su depósito acumulado, pudiendo calcularse la contribución radiológica del litoral español a la radiactividad total existente en el fondo marino mediterráneo. La asociación de los radionucleidos a las distintas fracciones geoquímicas del sedimento ha permitido evaluar su potencial migración postdepósito. También se incluyen las tasas medias de acumulación estimadas en distintas zonas de interés.

La plataforma continental del Mediterráneo occidental donde se sitúan los estudios presentados en esta memoria ya ha sido descrita en el primer capítulo, apartado 1.1. Brevemente, se caracteriza por ser más ancha en su parte norte, recibiendo los aportes continuos de material particulado en suspensión transportado por los ríos. En su sección oriental predominan depósitos sedimentarios en forma de abanicos submarinos (Atlas, 1991). La parte meridional (cabo de Palos-Gibraltar) es más angosta y accidentada, y está surcada por cañones submarinos que recogen incorporaciones estacionales de las ramblas, a veces en forma de riada (Almarza *et al.*, 1996).

Los testigos de sedimento recogidos para llevar a cabo esta investigación (Figura 8.17) se localizan a lo largo del litoral mediterráneo peninsular y balear, abarcando las áreas de Barcelona, Tarragona, Valencia, Alicante, Málaga y Menorca. Estas zonas presentan como característica común el mismo término fuente de los transuránicos analizados, el poso radiactivo generalizado procedente de los ensayos nucleares atmosféricos. El ecosistema de

Almería (golfo de Vera), afectado por el “fallout” estratosférico y el accidente de Palomares, ha sido estudiado en los apartados 8.1.3 y 8.1.6.

Las estaciones estudiadas se localizan mayoritariamente en la plataforma continental (Urbarsd, Urtarsd, Urvalsd y Uralisd). Las estaciones de Málaga (Urmalsd) y Menorca (Urmensd) se ubican en el comienzo del talud, puesto que el carácter arenoso de los sedimentos de plataforma en estas áreas impidieron la toma de muestras costeras con la draga “box-corer”.

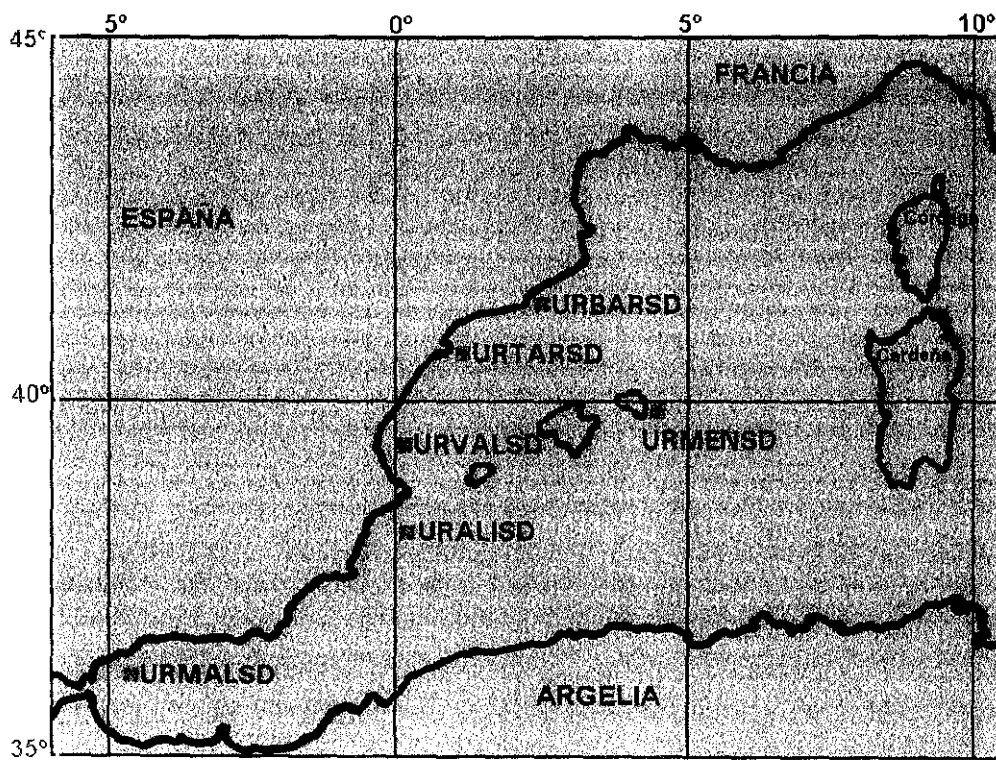


Figura 8.17 Localización de las estaciones muestreadas en el litoral mediterráneo español peninsular y balear

8.2.1 Características físico-químicas de los sedimentos

Los resultados de la caracterización física de los sedimentos del Mediterráneo occidental se presentan en las Tablas 8.22. En cada una de las secciones de los testigos

estudiados se han calculado los siguientes parámetros: peso húmedo, peso seco, contenido de agua, porosidad y densidad en seco.

Tablas 8. 22a Características físicas de las muestras de sedimento recogidas en el litoral mediterráneo español

Estación Urbarsd					
Sección	P. húmedo (g)	P. seco (g)	% agua	Porosidad	Densidad (g/cm ³)
0 - 1	486.4	243.6	49.91	0.71	1.29
1 - 2	275.6	151.1	45.20	0.67	0.80
2 - 3	249.1	141.4	43.23	0.66	0.75
3 - 4	295.9	174.6	40.99	0.63	0.93
4 - 5	321.6	196.1	39.05	0.62	1.04
5 - 6	268.4	168.3	37.29	0.60	0.89
6 - 7	314.8	191.5	39.18	0.62	1.01
7 - 8	297.2	186.7	37.20	0.60	0.99
8 - 9	285.6	183.1	35.88	0.58	0.97
9 - 10	327.7	209.5	36.06	0.59	1.11
10 - 11	323.0	211.8	34.43	0.57	1.12
11 - 12	380.3	251.2	33.94	0.56	1.33
12 - 13	299.2	200.2	33.08	0.55	1.06
13 - 14	298.7	199.5	33.20	0.55	1.06
14 - 15	319.2	214.2	32.89	0.55	1.14
15 - 16	350.7	235.3	32.90	0.55	1.25
16 - 17	359.8	241.5	32.87	0.55	1.28
17 - 18	300.3	200.2	33.33	0.56	1.06
18 - 19	329.3	224.1	31.94	0.54	1.19
19 - 20	295.6	201.9	31.70	0.54	1.07
20 - 21	328.6	226.5	31.07	0.53	1.20
21 - 22	318.5	221.4	30.48	0.52	1.17
22 - 23	321.8	226.1	29.74	0.51	1.20
23 - 24	418.2	293.9	29.72	0.51	1.56
24 - 25	319.3	223.6	29.96	0.52	1.19
25 - 26	512.4	359.8	29.78	0.51	1.91

Tablas 8. 22b Características físicas de las muestras de sedimento recogidas en el litoral mediterráneo español

Estación Urtarsd					
Sección	P. húmedo (g)	P. seco (g)	% agua	Porosidad	Densidad (g/cm ³)
0 - 1	359.1	162.9	54.61	0.75	0.84
1 - 2	208.8	103.1	50.65	0.72	0.55
2 - 3	271.5	138.6	48.94	0.71	0.73
3 - 4	279.9	147.7	47.23	0.69	0.78
4 - 5	281.1	151.1	46.22	0.68	0.80
5 - 6	277.9	154.8	44.30	0.67	0.82
6 - 7	268.1	155.9	41.85	0.64	0.83
7 - 8	271.5	160.6	40.84	0.63	0.85
8 - 9	353.1	212.9	39.68	0.62	1.13
9 - 10	357.4	220.2	38.39	0.61	1.15
10 - 11	211.8	131.1	38.10	0.61	0.70
11 - 12	382.1	237.5	37.84	0.60	1.26
12 - 13	212.1	131.6	37.94	0.60	0.69
13 - 14	417.3	260.1	37.69	0.60	1.38
14 - 15	256.4	160.1	37.56	0.60	0.85
15 - 16	293.3	182.7	37.70	0.60	0.97
16 - 17	408.4	254.3	37.73	0.60	1.35
17 - 18	204.3	126.6	38.03	0.60	0.67
18 - 19	373.7	230.8	38.24	0.61	1.22
19 - 20	262.3	161.4	38.46	0.61	0.86
20 - 21	281.8	172.6	38.74	0.61	0.92
21 - 22	525.1	345.4	34.22	0.57	1.83
22 - 23	351.8	213.8	39.22	0.62	1.13
23 - 24	322.8	194.8	39.65	0.62	1.03
24 - 25	355.8	214.6	39.66	0.62	1.13
25 - 26	400.2	239.8	40.08	0.63	1.27
26 - 27	290	172.6	40.48	0.63	0.91
27- 28	382.2	226.3	40.78	0.63	1.20
28-30	367.3	215.8	41.24	0.64	1.14

Tablas 8. 22c Características físicas de las muestras de sedimento recogidas en el litoral mediterráneo español

Estación Urvalsd					
Sección	P. húmedo (g)	P. seco (g)	% agua	Porosidad	Densidad (g/cm ³)
0 - 1	517.3	257	50.32	0.72	1.36
1 - 2	246.7	131.6	46.64	0.69	0.70
2 - 3	285.6	155.4	45.58	0.68	0.82
3 - 4	247.4	138	44.21	0.66	0.73
4 - 5	310.4	176.2	43.23	0.66	0.93
5 - 6	273.3	155.7	43.02	0.65	0.83
6 - 7	271.4	156.7	42.25	0.65	0.83
7 - 8	294.9	173.3	41.23	0.64	0.92
8 - 9	274.9	164.2	40.26	0.63	0.87
9 - 10	338.6	203.3	39.95	0.62	1.08
10 - 11	238.3	179.4	24.71	0.45	0.95
11 - 12	283.5	170.4	39.88	0.62	0.90
12 - 13	318.9	190.1	40.39	0.63	1.01
13 - 14	278.2	166.4	40.18	0.63	0.88
14 - 15	297.1	179.8	39.48	0.62	0.95
15 - 16	361.4	221.3	38.76	0.61	1.17
16 - 17	250.1	153.6	38.58	0.61	0.81
17 - 18	291.4	179.8	38.30	0.61	0.95
18 - 19	312.7	193.4	38.14	0.61	1.03
19 - 20	306.2	191.3	37.52	0.60	1.01
20 - 21	291.1	180.6	37.96	0.60	0.96
21 - 22	397.3	250.9	36.85	0.59	1.33
22 - 23	290.9	182.9	37.12	0.60	0.97
23 - 24	285.3	182.4	36.06	0.59	0.97
24 - 25	306.6	198.1	35.41	0.58	1.05
25 - 26	398.5	261.7	34.32	0.57	1.39
26 - 27	369.5	243.1	34.23	0.57	1.29
27-28	325.8	215.4	33.88	0.56	1.14
28-30	330.6	219.1	33.75	0.56	1.16

Tablas 8. 22d Características físicas de las muestras de sedimento recogidas en el litoral mediterráneo español

Estación Uralisd					
Sección	P. húmedo (g)	P. seco (g)	% agua	Porosidad	Densidad (g/cm ³)
0 - 1	431.4	223.6	48.17	0.70	1.19
1 - 2	367.1	215.2	41.36	0.64	1.14
2 - 3	291	175.5	39.69	0.62	0.93
3 - 4	305.2	188.1	38.36	0.61	1.00
4 - 5	351.1	221.8	36.80	0.59	1.18
5 - 6	352	225.6	35.91	0.58	1.20
6 - 7	263.9	169.9	35.59	0.58	0.90
7 - 8	309.4	200.7	35.12	0.58	1.06
8 - 9	349.8	235.1	32.78	0.55	1.25
9 - 10	365.6	247.3	32.35	0.54	1.31
10 - 11	354.3	240.0	32.26	0.54	1.27
11 - 12	312.4	208.8	33.16	0.55	1.11
12 - 13	331.4	224.4	32.28	0.54	1.19
13 - 14	358.8	244.4	31.88	0.54	1.30
14 - 15	416.6	287.5	30.98	0.53	1.52
15 - 16	391.6	271	30.80	0.53	1.44
16 - 17	523.4	367.7	29.75	0.51	1.95

Las estaciones situadas cerca de la costa (Urbarsd, Urtarsd, Urvalsd y Uralisd) exhiben valores de porosidad y densidad en seco similares a los obtenidos en los sedimentos del margen continental del ecosistema de Palomares (ver Tablas 8.1).

Los resultados de porosidad de los testigos afectados con intensidad desigual (en función de su proximidad a la costa), por las descargas de los ríos Besós (Urbarsd) y Ebro (Urtarsd), o por el efecto del transporte a través de abanicos submarinos (Urvalsd), son ligeramente mayores que los de Uralisd, ya que incorporan el material sedimentario (con tamaño de grano fino) transportado por los cursos fluviales.

Tablas 8. 22e Características físicas de las muestras de sedimento recogidas en el litoral mediterráneo español

Estación Urmalsd					
Sección	P. húmedo (g)	P. seco (g)	% agua	Porosidad	Densidad (g/cm ³)
0 - 1	452.7	263	36.47	0.59	1.39
1 - 2	264.2	160.9	31.25	0.53	0.85
2 - 3	326.7	206.6	30.54	0.52	1.09
3 - 4	308.8	196.3	29.91	0.52	1.04
4 - 5	307.4	195.5	29.86	0.52	1.04
5 - 6	341.3	218.9	29.93	0.52	1.16
6 - 7	296.5	192	28.79	0.50	1.02
7 - 8	337.6	217.2	29.79	0.51	1.15
8 - 9	335.1	216.8	29.44	0.51	1.15
9 - 10	290.1	189.9	28.00	0.49	1.01
10 - 11	300	198.1	27.80	0.49	1.05
11 - 12	288.8	259.6	8.19	0.18	1.38
12 - 13	305.4	203.5	27.30	0.48	1.08
13 - 14	377.9	250.4	28.68	0.50	1.33
14 - 15	274.3	184.1	26.42	0.47	0.98
15 - 16	405.7	274.1	27.86	0.49	1.45
16 - 17	238.4	160.2	25.55	0.46	0.85
17 - 18	307.6	206.1	27.05	0.48	1.09
18 - 19	410.4	276.9	27.98	0.49	1.47

En las zonas de Málaga y Menorca, los bajos valores de porosidad y los elevados resultados de densidad en seco indican el predominio de compuestos con mayor tamaño de grano. En el caso de Urmalsd puede deberse a las partículas transportadas en suspensión por los vientos procedentes del desierto del Sáhara. La estación balear incorpora material de un litoral fuertemente escarpado, que no posibilita una transferencia selectiva de partículas en función de su litología.

Tablas 8. 22f Características físicas de las muestras de sedimento recogidas en el litoral mediterráneo español

Estación Urmensd					
Sección	P. húmedo (g)	P. seco (g)	% agua	Porosidad	Densidad (g/cm ³)
0 - 1	570	304.7	17.91	0.35	1.61
1 - 2	281.9	157.3	29.96	0.52	0.83
2 - 3	289.2	165	28.82	0.50	0.87
3 - 4	279.6	166	29.00	0.51	0.88
4 - 5	280	174.2	27.90	0.49	0.92
5 - 6	316.3	201.6	25.17	0.46	1.07
6 - 7	337.2	215.1	22.21	0.42	1.14
7 - 8	301.9	192.3	26.12	0.47	1.02
8 - 9	316.5	200.6	23.58	0.44	1.06
9 - 10	326.5	204.8	24.82	0.45	1.09
10 - 11	284.2	176.6	27.27	0.48	0.94
11 - 12	336.2	209.5	24.09	0.44	1.11
12 - 13	285.6	177.6	27.18	0.48	0.94
13 - 14	327.8	204	23.28	0.43	1.08
14 - 15	339.6	212.6	23.77	0.44	1.13
15 - 16	259	162.4	29.45	0.51	0.86
16 - 17	288.7	184	26.63	0.48	0.98
17 - 18	350	222.9	22.95	0.43	1.18
18 - 19	319.6	202.6	24.74	0.45	1.07
19 - 20	275.1	174	27.83	0.49	0.92
20 - 21	322.6	205.6	24.77	0.45	1.09
21 - 22	351.5	225.6	22.87	0.43	1.20
22 - 23	295	190.8	26.16	0.47	1.01
23 - 24	336.2	217.3	23.46	0.43	1.15
24 - 25	312.3	202.5	24.97	0.45	1.07
25 - 28	563.4	369.9	15.28	0.31	1.96

La composición mineralógica de los sedimentos se determinó analizando la muestra pulverizada (con un tamaño de partícula inferior a 73 μm) con un difractómetro de rayos X siguiendo el método denominado del polvo cristalino o de Debye-Scherrer. En los

difractogramas obtenidos se localizan los picos de máxima intensidad y se identifican con las especies mineralógicas mayoritarias mediante el uso de tablas y fichas (JCPDS, 1984). Esta técnica semicuantitativa de análisis estructural no proporciona los porcentajes absolutos de contenido de los componentes cristalinos del sedimento, pero permite establecer un orden de abundancia relativa entre los diferentes compuestos (Bermúdez, 1981).

Los principales componentes cristalinos de las muestras están definidos por la naturaleza geoquímica del material costero del que proceden. Así, la estación de Barcelona es principalmente rica en sílice e ilitas (arcillas con un alto contenido en potasio). En el testigo de Tarragona abundan, en orden decreciente, la sílice, la calcita y las ilitas. En las estaciones de Valencia, Alicante y Menorca predomina la calcita (CaCO_3), mientras que en Málaga los componentes mayoritarios son la sílice y la calcita.

8.2.2 Perfiles de distribución de radionucleidos

En este apartado se muestran los perfiles de distribución de plutonio, americio y cesio en los testigos de sedimento recogidos a lo largo del litoral mediterráneo occidental para conocer la variación de su concentración con la profundidad y su penetración máxima en el sedimento. También se proporcionan los datos de ^{210}Pb en exceso, empleados para estimar las tasas medias de acumulación. La cuantificación de radionucleidos se ha realizado hasta el horizonte sedimentario en que se ha alcanzado la actividad mínima detectable (AMD) obtenida por los procedimientos radioquímicos e instrumentación de medida utilizados. Las medidas alfa (Pu, Am) y gamma (Cs, Pb) de cada sección se han realizado en diferentes alicuotas.

Los sedimentos de la plataforma recogidos a menor profundidad son los de las áreas de Barcelona (53 m) y Tarragona (90 m). Los datos de actividad de radionucleidos se presentan en la Tablas 8.23 y 8.24 respectivamente. Sus perfiles de distribución se reflejan en las Figuras 8.18 y 8.19.

Los testigos Urbarsd y Urtarsd presentan los valores de actividad de plutonio, americio y cesio más elevados de los testigos emplazados a lo largo del litoral mediterráneo

Tabla 8.23 Concentración de actividad de Pu, Am, Cs y ²¹⁰Pb exc (Bq/kg±2σ) en la estación Urbarsd

ESTACIÓN URBARSD
Coordenadas: 41° 26.02 N 02° 20.50 E. Profundidad: 53 m.

Sección	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	²³⁸ Pu	²⁴¹ Am _(α)	¹³⁷ Cs	²¹⁰ Pb exc.
0-1	0.87±0.16	<0.02	0.29±0.04	6.42±1.50	142±37
1-2	1.07±0.28	<0.02	0.30±0.04	4.25±1.08	117±27
2-3	0.84±0.12	<0.02	0.38±0.14	5.87±1.03	137±31
3-4	0.84±0.16	<0.02	0.41±0.06	5.35±1.01	106±27
4-5	1.01±0.10	0.04±0.02	0.43±0.06	5.59±0.97	106±22
5-6	0.96±0.08	0.04±0.02	0.34±0.08	5.18±0.76	98±24
6-7	1.11±0.10	0.04±0.02	0.41±0.06	5.30±0.91	102±26
7-8	1.11±0.22	0.07±0.04	0.45±0.06	5.76±0.72	92±27
8-9	0.92±0.08	<0.02	0.42±0.06	5.14±0.67	99±21
9-10	0.83±0.08	0.03±0.02	0.36±0.06	4.32±0.80	60±28
10-11	0.73±0.08	0.03±0.02	0.29±0.04	4.19±0.90	69±22
11-12	0.18±0.04	<0.02	0.09±0.02	2.50±0.54	59±16
12-13	0.25±0.04	<0.02	0.15±0.02	2.64±0.67	28±6
13-14	0.32±0.06	<0.02	0.20±0.04	1.30±0.54	22±6
14-15	0.25±0.04	<0.02	0.14±0.02	2.45±0.68	13±6
15-16	0.18±0.06	<0.02	0.08±0.02	<u>2.22±0.74</u>	18±6
16-17	0.19±0.04	<0.02	<0.03	1.48±0.40	51±12
17-18	0.20±0.04	<0.02	<0.03	1.19±0.91	25±20
18-19	-----	-----	-----	<0.98	-----
19-20	<0.02	<0.02	-----	<1.1	-----

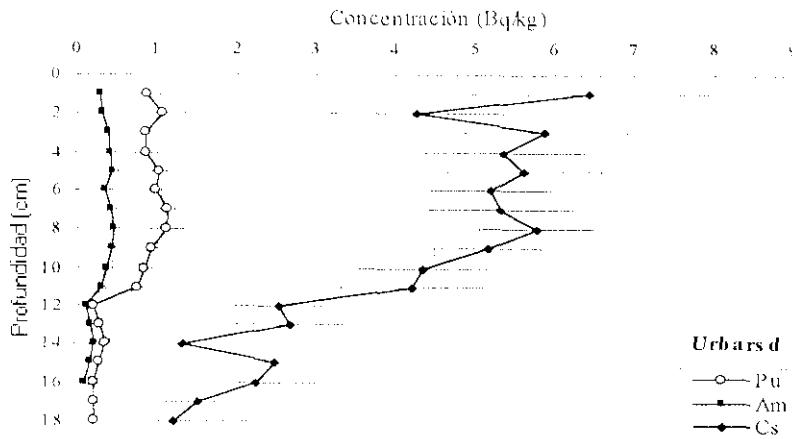


Figura 8.18 Perfiles de distribución de ²³⁹⁺²⁴⁰Pu, ²⁴¹Am y ¹³⁷Cs en la estación Urbarsd

español, como corresponde a sedimentos costeros afectados por aportes atmosféricos y descargas de origen fluvial que transportan material terrígeno particulado (y radionucleidos asociados) en suspensión. La abundancia de ílitas explica las elevadas actividades de ^{137}Cs encontradas en los testigos catalanes. Sus datos de porosidad y densidad en seco (Tablas 8.22 a y b) sugerían la presencia de partículas con un tamaño de grano pequeño, por las que los transuránicos presentan gran afinidad. En ambos casos, los datos de concentración de actividad de plutonio, americio y cesio concuerdan con los obtenidos por Molero (1992) en sedimentos costeros superficiales recogidos a lo largo del litoral del golfo de San Jorge, entre las localidades de L'Hospitalet y Gola del Norte. Dicho autor proporciona unos rangos de actividades de ^{137}Cs de 0.47 ± 0.02 - 7.52 ± 0.25 Bq/kg, de $^{239,240}\text{Pu}$ de 0.07 ± 0.02 - 0.64 ± 0.02 Bq/kg y de ^{241}Am de 0.021 ± 0.004 - 0.17 ± 0.02 Bq/kg ($\pm 1\sigma$). El sedimento muestreado en la zona de Barcelona exhibe las mayores concentraciones de los tres radionucleidos mencionados, debido a su mayor proximidad a la costa y a la menor profundidad de la columna de agua suprayacente. Su ubicación en el entorno próximo a la desembocadura del río Besòs provoca que los radionucleidos asociados a las partículas en suspensión sedimenten con mayor facilidad. En este contexto, Delfanti *et al.* (1995) encontraron actividades de $^{239,240}\text{Pu}$ de 0.2-1.28 Bq/kg en un sedimento afectado por la contribución del río Magra en el golfo de La Spezia (Italia), y de ~2 Bq/kg en otro sedimento tomado frente a la desembocadura del río Garigliano en el golfo de Gaeta, al norte de Nápoles. A su vez, Desideri *et al.* (1994) observaron concentraciones de plutonio de 0.08-1.47 Bq/kg en un testigo a 40 m de profundidad frente a la desembocadura del río Po.

La distribución de plutonio, americio y cesio en la estación Urbarsd (Figura 8.18) no muestra los picos de máxima concentración característicos del "fallout" de 1963. La distribución de ^{137}Cs en el sedimento podría considerarse homogénea (teniendo en cuenta la incertidumbre de los datos) desde el centímetro 3 al 9, siendo prácticamente constante para el $^{239,240}\text{Pu}$ y ^{241}Am desde la capa 1 a la 10. Las concentraciones de actividad de los tres radionucleidos experimentan un descenso gradual con la profundidad a partir del centímetro 9-10. Este fenómeno de homogeneización ha sido observado por otros autores en sedimentos de plataforma (Romero, 1991; Merino, 1997), aunque no con tanta intensidad. Merino (1997) expone una distribución homogénea para el cesio en los siete primeros centímetros de un sedimento a 37 m de profundidad en el golfo de San Jorge. Esta distribución evidencia la mezcla de sedimentos producida por los aportes variables de material sedimentario arrastrado

por el río Besòs, y/o la acción de remoción causada por los organismos bentónicos, aunque no suele afectar a tantos centímetros.

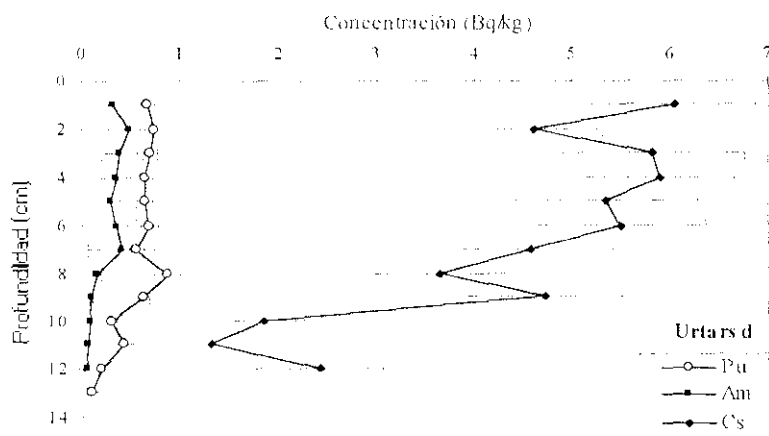
En el testigo de la estación Urbarsd es destacable la existencia de un pico de concentración para el ^{137}Cs en el primer centímetro, que no aparece para los transuránicos analizados. Podrían apuntarse varias hipótesis para justificar la aparición de dicho máximo: a) consecuencia directa de un aumento en el vertido de cesio desde la fábrica de reprocesado de combustible irradiado de Marcoule; b) efecto del “fallout” procedente de Chernóbil.

El primero de estos supuestos resulta imposible de confirmar, puesto que no se dispone de información actualizada y detallada de las operaciones de vertido recientes llevadas a cabo por dicha instalación. Sin embargo, estudios realizados por Sánchez-Cabeza *et al.* (1994) en un transecto a lo largo del cabo de Creus en 1991, indicaban la detección de máximas concentraciones de ^{137}Cs en la columna de agua que correspondían a inyecciones de agua menos salinas procedentes del Ródano, río al que vierte la fábrica de Marcoule. Otro transecto realizado en 1992 no detectó pico de concentración de cesio, esgrimiéndose varios motivos, entre ellos un posible arrastre del cesio por las partículas en suspensión, más abundantes en las zonas de estuario. La influencia del “fallout” de Chernóbil ha sido identificada en muestras de agua de la costa catalana en los años siguientes al accidente (Molero *et al.*, 1996). Sin embargo, la dilución de esa contaminación extra al mezclarse con aguas no contaminadas, y la inexistencia de la relación isotópica $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ en sedimentos no permite asegurar que el máximo de ^{137}Cs en la zona de Barcelona sea consecuencia del mismo.

En la estación Urtarsd (Figura 8.19) se ponen igualmente de manifiesto los fenómenos sedimentarios encontrados en el sedimento de Barcelona, aunque su ubicación a mayor profundidad y a mayor distancia de la costa atenúan notablemente dichos procesos. El plutonio presenta una concentración de actividad constante hasta el centímetro siete, con un máximo aparente en la capa 7-8 cm, no existente para el cesio. La concentración de americio exhibe una distribución homogénea desde el centímetro 1 al 7 y el ^{137}Cs desde el 3 al 7. La concentración de actividad de todos los radionucleidos analizados disminuye gradualmente a partir de la sección 8-9 cm, evidenciándose el efecto de los fenómenos de dinámica sedimentaria apuntados anteriormente.

Tabla 8.24. Concentración de actividad de Pu, Am, Cs y ^{210}Pb exc (Bq/kg $\pm 2\sigma$) en la estación Urtarsd

ESTACIÓN URTARSD					
Coordenadas: 40°45.11 N 01°04.92 E. Profundidad: 90 m.					
Sección	$^{239-240}\text{Pu}$	^{238}Pu	$^{241}\text{Am}_{(ex)}$	^{137}Cs	^{210}Pb exc
0-1	0.66 \pm 0.08	0.036 \pm 0.014	0.32 \pm 0.06	6.04 \pm 0.84	81 \pm 5
1-2	0.73 \pm 0.08	0.033 \pm 0.014	0.47 \pm 0.22	4.61 \pm 0.70	73 \pm 7
2-3	0.70 \pm 0.08	0.059 \pm 0.018	0.39 \pm 0.18	5.83 \pm 0.93	79 \pm 7
3-4	0.64 \pm 0.08	0.040 \pm 0.012	0.34 \pm 0.16	5.90 \pm 0.76	104 \pm 24
4-5	0.64 \pm 0.08	0.027 \pm 0.014	0.30 \pm 0.08	5.35 \pm 0.93	103 \pm 25
5-6	0.68 \pm 0.10	0.033 \pm 0.016	0.35 \pm 0.20	5.50 \pm 0.85	109 \pm 21
6-7	0.55 \pm 0.08	0.041 \pm 0.024	0.40 \pm 0.34	4.57 \pm 0.85	74 \pm 23
7-8	0.86 \pm 0.14	0.036 \pm 0.024	0.14 \pm 0.04	3.64 \pm 0.66	79 \pm 19
8-9	0.62 \pm 0.06	0.035 \pm 0.014	0.09 \pm 0.02	4.72 \pm 0.79	31 \pm 6
9-10	0.30 \pm 0.04	<0.02	0.07 \pm 0.04	1.83 \pm 0.60	23 \pm 3
10-11	0.43 \pm 0.08	<0.02	0.06 \pm 0.04	<1.3	17 \pm 3
11-12	0.18 \pm 0.04	<0.02	0.04 \pm 0.02	2.40 \pm 0.65	16 \pm 2
12-13	0.09 \pm 0.06	<0.02	<0.03	<0.84	13 \pm 3
13-14	<0.02	<0.02	<0.03	<0.97	27 \pm 12
14-15	<0.02	<0.02	<0.03	<1.2	35 \pm 14
15-16	<0.02	<0.02	<0.03	<1.5	24 \pm 16
16-17	<0.02	<0.02	<0.03	<0.80	-----

Figura 8.19 Perfiles de distribución de $^{239-240}\text{Pu}$, ^{241}Am y ^{137}Cs en la estación Urtarsd

La tendencia observada en la distribución de plutonio, americio y cesio en los testigos Urbarsd y Urtarsd podría hacerse extensiva a sedimentos de plataforma afectados por descargas terrígenas ribereñas y/o remociones (homogeneización) de sedimentos causadas por los organismos bentónicos que abundan en zonas costeras.

Los sedimentos recogidos en las áreas de Valencia y Alicante se emplazan igualmente en la plataforma continental. La estación Urvalsd se encuentra en una zona atravesada por un abanico submarino y la estación Uralisd aparece en el límite del margen continental con el talud a una profundidad de 200 metros.

Los datos de concentración de actividad de Pu, Am y Cs de las estaciones Urvalsd y Uralisd se muestran en las Tablas 8.25 y 8.26 respectivamente. Los valores de actividad de los radionucleidos analizados en Urvalsd y Uralisd son inferiores a los resultados de concentración obtenidos en las estaciones más septentrionales. Existen varios factores que explican este hecho: los sedimentos de Valencia y Alicante no están afectados de forma profusa por aportes fluviales de material particulado (y radionucleidos asociados), se encuentran a mayor profundidad así como más distantes de la línea de la costa y su naturaleza geoquímica es fundamentalmente biogénica, con abundancia de CaCO_3 .

La distribución de plutonio, americio y cesio con la profundidad muestra en la estación Urvalsd (Figura 8.20) una concentración de actividad homogénea en sus seis primeros centímetros, siendo decreciente a partir de la capa 5-6 cm. No se observan tampoco los máximos de concentración definidos por el poso radiactivo generalizado. Esta homogeneización de las concentraciones de actividad podría deberse a la propia orografía del medio (este testigo se ubica en un abanico submarino) o a fenómenos de bioturbación y/o difusión en el sedimento. Por su parte, el testigo de la estación Uralisd presenta un perfil de concentración (Figura 8.21) que decrece globalmente con la profundidad. Las actividades más elevadas de plutonio, americio y cesio aparecen concentradas en los 4 primeros centímetros del sedimento, donde se manifiesta de nuevo el efecto de la homogeneización, aunque de forma menos acentuada.

Tabla 8.25 Concentración de actividad de Pu, Am, Cs y ^{210}Pb exc (Bq/kg $\pm 2\sigma$) en la estación Urvalsd

ESTACIÓN URVALSD					
Coordenadas: 39°23.62 N 00°01.35 E. Profundidad: 135 m.					
Sección	$^{239+240}\text{Pu}$	^{238}Pu	$^{241}\text{Am}_{(ca)}$	^{137}Cs	^{210}Pb exc
0-1	0.32 \pm 0.06	<0.02	0.24 \pm 0.04	3.31 \pm 0.49	115 \pm 21
1-2	0.32 \pm 0.06	<0.02	0.23 \pm 0.04	3.54 \pm 1.57	103 \pm 40
2-3	0.37 \pm 0.06	<0.02	0.20 \pm 0.04	2.85 \pm 0.71	109 \pm 22
3-4	0.34 \pm 0.08	<0.02	0.21 \pm 0.04	3.02 \pm 0.94	90 \pm 23
4-5	0.21 \pm 0.12	<0.02	0.27 \pm 0.06	3.19 \pm 0.62	104 \pm 20
5-6	0.35 \pm 0.06	<0.02	0.14 \pm 0.12	3.19 \pm 0.65	80 \pm 18
6-7	0.23 \pm 0.06	<0.02	0.15 \pm 0.04	2.56 \pm 0.79	55 \pm 20
7-8	0.20 \pm 0.06	<0.02	0.15 \pm 0.04	2.65 \pm 0.64	62 \pm 16
8-9	<0.02	<0.02	0.09 \pm 0.03	2.26 \pm 0.78	33 \pm 18
9-10	<0.02	<0.02	<0.03	1.14 \pm 0.33	24 \pm 10
10-11	<0.02	<0.02	<0.03	<1.1	11 \pm 4
11-12	<0.02	<0.02	<0.03	1.09 \pm 0.40	----
12-13	----	----	----	<1.2	----
13-14	----	----	----	<0.81	----
14-15	----	----	----	<1.3	----
15-16	----	----	----	<0.89	----
16-17	----	----	----	<1.0	----

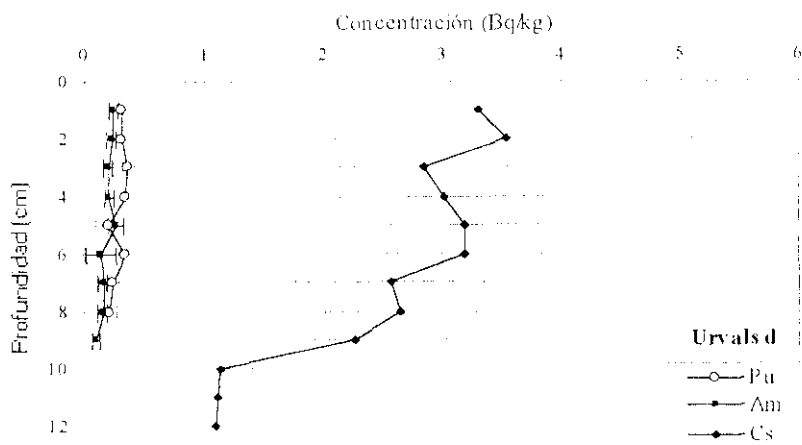
Figura 8.20 Perfiles de distribución de $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am y ^{137}Cs en la estación Urvalsd

Tabla 8.26 Concentración de actividad de Pu, Am, Cs y ²¹⁰Pb exc (Bq/kg±2σ) en la estación Uralisd

ESTACIÓN URALISD					
Coordenadas: 38° 10.64 N 00° 05.74 E. Profundidad: 200 m.					
Sección	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	²³⁸ Pu	²⁴¹ Am _(α)	¹³⁷ Cs	²¹⁰ Pb exc
0-1	0.47±0.01	0.04±0.02	0.61±0.06	4.33±0.70	177±30
1-2	0.47±0.08	<0.02	0.18±0.04	3.39±0.93	98±26
2-3	0.36±0.06	0.03±0.01	0.38±0.06	3.39±0.61	100±20
3-4	0.29±0.06	0.03±0.02	0.15±0.04	3.20±0.82	79±23
4-5	0.20±0.04	<0.02	0.14±0.04	2.60±0.84	60±24
5-6	0.10±0.02	<0.02	0.13±0.10	1.85±0.45	38±13
6-7	0.08±0.02	<0.02	0.09±0.06	0.89±0.39	24±11
7-8	0.05±0.02	<0.02	<0.03	<0.79	15±10
8-9	<0.02	<0.02	<0.03	<1.3	----
9-10	<0.02	<0.02	<0.03	<0.87	----
10-11	<0.02	<0.02	<0.03	<1.2	----
11-12	<0.02	<0.02	----	<0.83	----
12-13	<0.02	<0.02	----	<0.93	----
13-14	<0.02	<0.02	----	<1.2	----
14-15	----	----	----	<0.82	----
15-16	----	----	----	<1.2	----
16-17	----	----	----	<0.98	----

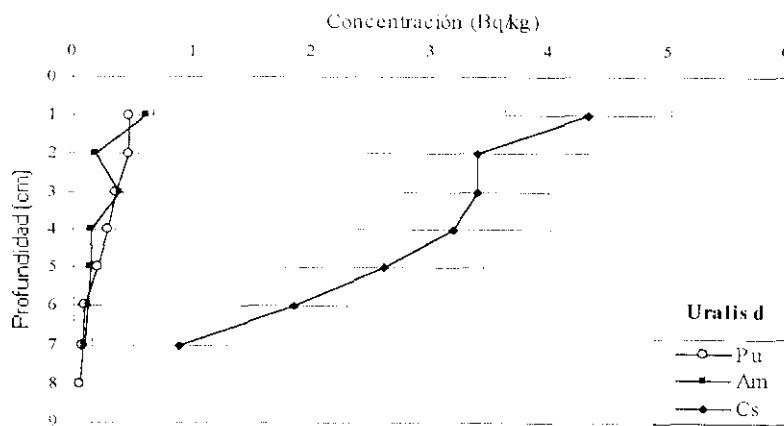


Figura 8.21 Perfiles de distribución de ²³⁹⁻²⁴⁰Pu, ²⁴¹Am y ¹³⁷Cs en la estación Uralisd

Los testigos de sedimento de las estaciones Urmalsd y Urmensd se tomaron en la zona del talud, a 360 y 553 metros de profundidad respectivamente. Como ya se mencionó, el carácter arenoso de la plataforma continental en las áreas de Málaga y Menorca impidió la obtención de muestras mediante el empleo de la draga “box-corer”.

Los datos de concentración de actividad de plutonio, americio y cesio de la estación Urmalsd se presentan en la Tabla 8.27. Dada la profundidad a la que se recogió este testigo de sedimento, es especialmente relevante que la concentración de actividad de los transuránicos sea más elevada que en las estaciones levantinas, que se ubican a menor profundidad. Este hecho podría deberse a que la estación Urmalsd está situada en una zona de fuerte pendiente donde son relativamente frecuentes los desplomes de sedimentos, estando también afectada por el viento que sopla desde el Sáhara transportando partículas en suspensión que van incorporándose al mar.

La distribución de plutonio, americio y cesio en este testigo (Figura 8.22) muestra un perfil globalmente decreciente a partir de la sección 3-4 cm. Los primeros centímetros se encuentran homogeneizados, no pudiendo identificarse los picos de máxima emisión de radionucleidos procedentes del “fallout” estratosférico.

Los resultados de actividad de radionucleidos de la zona de Menorca aparecen reflejados en la Tabla 8.28. Estos datos de concentración son los menores del litoral mediterráneo estudiado, como corresponde a sedimentos de talud recogidos a una distancia considerable de la costa y a mayor profundidad.

Los perfiles de distribución de plutonio, americio y cesio en la estación Urmensd (Figura 8.23) decrecen con la profundidad a partir del tercer centímetro, estando el sedimento removido en sus capas superiores.

Tabla 8.27 Concentración de actividad de Pu, Am, Cs y ²¹⁰Pb exc (Bq/kg±2σ) en la estación Urmalsd

ESTACIÓN URMALSD					
Coordenadas: 36°.14.50 N 05°.07.07 E. Profundidad: 360 m.					
Sección	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	²³⁸ Pu	²⁴¹ Am _(α)	¹³⁷ Cs	²¹⁰ Pb exc
0-1	0.55±0.16	<0.02	0.30±0.04	2.73±0.46	110±11
1-2	0.48±0.16	<0.02	0.33±0.12	2.82±0.45	111±11
2-3	0.41±0.10	<0.02	0.42±0.20	2.43±0.31	89±9
3-4	0.30±0.12	<0.02	0.26±0.10	2.14±0.27	81±8
4-5	0.30±0.04	<0.02	0.38±0.18	1.97±0.35	71±11
5-6	0.23±0.20	<0.02	0.25±0.08	1.36±0.30	46±9
6-7	0.16±0.04	<0.02	0.12±0.04	0.78±0.29	35±6
7-8	0.12±0.04	<0.02	0.10±0.02	<0.71	25±8
8-9	0.07±0.02	<0.02	0.08±0.02	0.78±0.26	17±7
9-10	0.06±0.02	<0.02	0.05±0.02	<0.57	18±9
10-11	<0.02	<0.02	<0.03	-----	-----

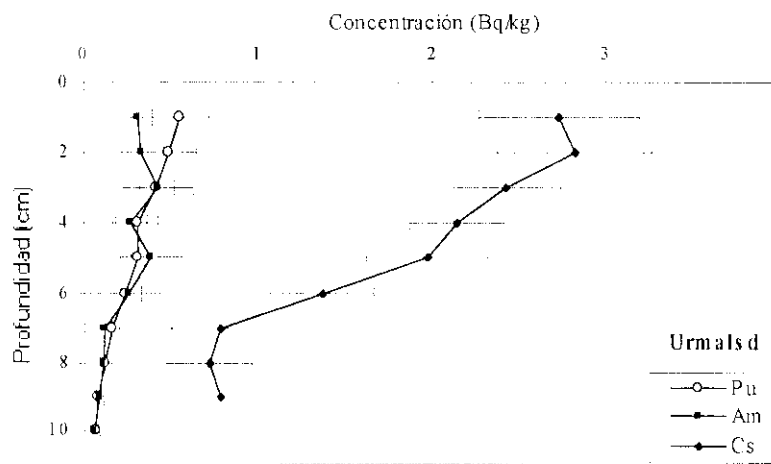
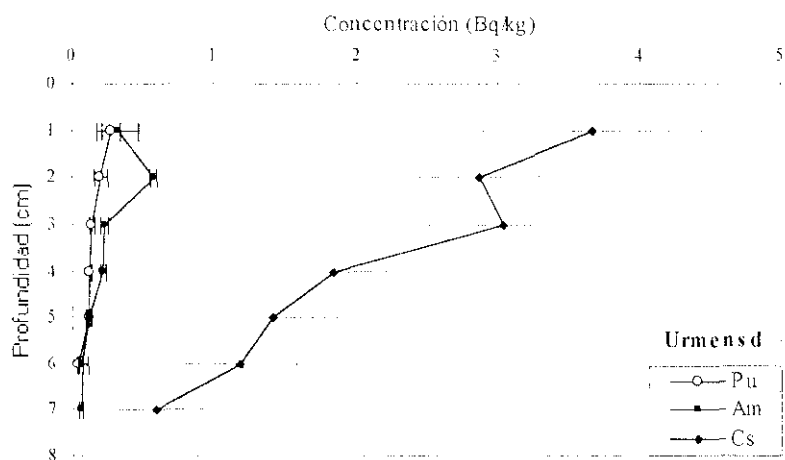


Figura 8.22 Perfiles de distribución de ²³⁹⁺²⁴⁰Pu, ²⁴¹Am y ¹³⁷Cs en la estación Urmalsd

Resumiendo, de la observación de los perfiles de distribución de plutonio, americio y cesio en las estaciones del litoral mediterráneo occidental se puede indicar que su concentración de actividad decrece al aumentar la profundidad del fondo marino.

Tabla 8.28 Concentración de actividad de Pu, Am, Cs y ^{210}Pb exc (Bq/kg $\pm 2\sigma$) en la estación Urmensd

ESTACIÓN URMENS D					
Coordenadas: 39° 51.86 N 04° 32.98 E. Profundidad: 553 m.					
Sección	$^{239-240}\text{Pu}$	^{238}Pu	$^{241}\text{Am}_{(ex)}$	^{137}Cs	^{210}Pb exc.
0-1	0.27 \pm 0.06	<0.02	0.32 \pm 0.15	3.67 \pm 0.78	103 \pm 25
1-2	0.20 \pm 0.04	<0.02	0.57 \pm 0.03	2.87 \pm 0.43	90 \pm 20
2-3	0.13 \pm 0.02	<0.02	0.22 \pm 0.03	3.04 \pm 0.54	81 \pm 16
3-4	0.12 \pm 0.02	<0.02	0.21 \pm 0.02	1.83 \pm 0.64	39 \pm 17
4-5	0.11 \pm 0.02	<0.02	0.11 \pm 0.01	1.41 \pm 0.45	34 \pm 15
5-6	0.04 \pm 0.02	<0.02	0.07 \pm 0.03	1.18 \pm 0.39	14 \pm 10
6-7	<0.02	<0.02	0.05 \pm 0.01	0.58 \pm 0.52	----
7-8	<0.02	<0.02	<0.03	<0.75	----
8-9	<0.02	<0.02	<0.03	<0.74	----
9-10	<0.02	<0.02	<0.03	----	----

**Figura 8.23** Perfiles de distribución de $^{239-240}\text{Pu}$, ^{241}Am y ^{137}Cs en la estación Urmensd

Los primeros centímetros de sedimento están removidos como consecuencia de varios fenómenos costeros: mezcla de sedimentos causada por aportes terrígenos fluviales, bioturbación, y/o desplomes de material sedimentario propiciados por la orografía submarina. Una consecuencia directa de dicha remoción consiste en la homogeneización de las concentraciones de actividad en los testigos hasta el centímetro 10 en las estaciones catalanas,

hasta el 4-6 en las levantinas y hasta el tercer centímetro en las áreas de Málaga y Menorca, no pudiendo identificarse los picos de máxima inyección de radionucleidos del “fallout” de 1963 en la atmósfera.

La mayor penetración de radionucleidos corresponde a las estaciones Urbarsd (18 cm) y Urtarsd (12 cm), debido al aporte terrígeno de los ríos. Delfanti *et al.* (1995) han observado profundidades de penetración de 17-25 cm en sedimentos de plataforma afectados por las contribuciones de diversos ríos italianos. La menor penetración es la de Menorca (6 cm), ya que se sitúa a mayor profundidad. Las estaciones levantinas tienen una penetración máxima de 9 cm (Urvalsd) y 7 cm (Uralisd), siendo peculiar el testigo Urmalsd, que a pesar de encontrarse a mayor profundidad que los sedimentos de Valencia y Alicante presenta una penetración de 10 cm, dada su localización en el talud y/o la incorporación de partículas de origen sahariano.

8.2.3 Relaciones isotópicas características

En las Tablas 8.29 se muestran las relaciones isotópicas $^{238}\text{Pu}/^{239-240}\text{Pu}$, $^{241}\text{Am}/^{239-240}\text{Pu}$ y $^{239-240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$ de los testigos de sedimentos del litoral mediterráneo español. Dichos cocientes permiten identificar el origen de los radionucleidos analizados, así como su diferente comportamiento físico-químico.

La relación $^{238}\text{Pu}/^{239-240}\text{Pu}$ varía entre 0.04 ± 0.01 y 0.08 ± 0.02 , con un valor medio de 0.057 ± 0.007 . Estos datos indican que el plutonio analizado proviene del poso radiactivo global (Livingston *et al.*, 1977).

La relación $^{241}\text{Am}/^{239-240}\text{Pu}$ varía entre 0.38 ± 0.10 y 0.90 ± 0.01 , con un valor medio de 0.654 ± 0.042 , poniendo de manifiesto que los transuránicos cuantificados provienen del “fallout” estratosférico (Livingston *et al.*, 1977). Es interesante observar que los sedimentos en los que la calcita (CaCO_3) es uno de sus principales componentes cristalinos (Urvalsd, Uralisd, Urmalsd y Urmensd), el cociente Am/Pu es más elevado que en las estaciones de Barcelona y Tarragona (con mayor contenido en SiO_2), indicando que los sedimentos ricos en calcita se encuentran enriquecidos en americio respecto a los de origen terrígeno, ya que el Am podría intercambiarse con el calcio en su estructura.

Tabla 8.29a. Relaciones isotópicas de los sedimentos del litoral mediterráneo español ($\pm 2\sigma$)

URBARSD			
Sección	$^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$	$^{211}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$	$^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$
0-1	----	0.33±0.07	0.14±0.04
1-2	----	0.28±0.07	0.25±0.10
2-3	----	0.45±0.17	0.14±0.04
3-4	----	0.49±0.17	0.16±0.04
4-5	0.04±0.02	0.43±0.07	0.18±0.04
5-6	0.04±0.02	0.35±0.05	0.19±0.04
6-7	0.04±0.02	0.37±0.06	0.21±0.04
7-8	0.06±0.03	0.41±0.09	0.19±0.04
8-9	----	0.46±0.07	0.18±0.02
9-10	<u>0.04±0.02</u>	0.43±0.08	0.19±0.04
10-11	0.04±0.02	0.40±0.07	0.17±0.04
11-12	----	0.50±0.19	0.07±0.02
12-13	----	0.60±0.13	0.09±0.02
13-14	----	0.63±0.17	0.25±0.12
14-15	----	0.56±0.12	0.10±0.04
15-16	----	0.44±0.18	0.08±0.04
16-17	----	----	0.13±0.04
17-18	----	----	----
Media (d.s.)*	0.04±0.01 (0.01)	0.45±0.02 (0.10)	0.16±0.01 (0.05)
URTARSD			
0-1	0.06±0.02	0.49±0.10	0.11±0.02
1-2	0.05±0.02	0.64±0.32	0.13±0.04
2-3	0.08±0.02	0.56±0.52	0.12±0.02
3-4	0.06±0.02	0.53±0.26	0.11±0.02
4-5	0.04±0.02	0.47±0.14	0.12±0.02
5-6	0.05±0.02	0.51±0.30	0.12±0.02
6-7	0.08±0.04	0.73±0.62	0.12±0.02
7-8	0.04±0.02	0.16±0.06	0.24±0.06
8-9	0.06±0.02	0.15±0.04	0.13±0.02
9-10	----	0.23±0.14	0.16±0.06
10-11	----	0.14±0.10	----
11-12	----	0.22±0.12	0.08±0.02
Media (d.s.)*	0.06±0.01 (0.02)	0.40±0.08 (0.21)	0.13±0.01 (0.04)

*d.s.: desviación estándar

La relación Pu/Cs varía entre 0.10 ± 0.01 y 0.16 ± 0.01 , con un valor medio de 0.13 ± 0.004 . Este cociente presenta un valor muy homogéneo en todos los testigos estudiados,

Tabla 8.29b. Relaciones isotópicas de los sedimentos del litoral mediterráneo español ($\pm 2\sigma$)

URVALSD			
Sección	$^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$	$^{211}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$	$^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$
0-1	----	0.75±0.18	0.10±0.02
1-2	----	0.72±0.18	0.09±0.04
2-3	----	0.54±0.13	0.13±0.04
3-4	----	0.62±0.18	0.11±0.04
4-5	----	1.23±0.79	0.07±0.04
5-6	----	0.40±0.35	0.11±0.03
6-7	----	0.65±0.24	0.09±0.04
7-8	----	0.75±0.30	0.06±0.03
Media (d.s.)*	----	0.71±0.13 (0.26)	0.10±0.01 (0.02)
URALISD			
0-1	0.09±0.04	1.30±0.14	0.11±0.02
1-2	----	0.38±0.11	0.14±0.04
2-3	0.08±0.04	1.06±0.24	0.11±0.03
3-4	0.10±0.06	0.52±0.17	0.09±0.03
4-5	----	0.70±0.24	0.08±0.03
5-6	----	1.30±0.10	0.05±0.03
6-7	----	1.13±0.80	0.09±0.05
7-8	----	----	----
Media (d.s.)*	0.09±0.02 (0.01)	0.90±0.08 (0.35)	0.10±0.01 (0.03)
URMALSD			
0-1	----	0.54±0.24	0.20±0.08
1-2	----	0.69±0.36	0.17±0.06
2-3	----	1.02±0.54	0.17±0.04
3-4	----	0.87±0.48	0.14±0.06
4-5	----	1.27±0.62	0.15±0.04
5-6	----	1.08±1.00	0.17±0.14
6-7	----	0.75±0.32	0.21±0.08
7-8	----	0.83±0.44	----
8-9	----	1.14±0.44	0.09±0.04
9-10	----	0.83±0.44	----
Media (d.s.)*	----	0.90±0.08 (0.21)	0.16±0.03 (0.03)
URMENS D			
0-1	----	1.19±0.58	0.07±0.02
1-2	----	2.85±0.58	0.07±0.02
2-3	----	1.69±0.34	0.04±0.01
3-4	----	1.75±0.38	0.07±0.02
4-5	----	1.0±0.2	0.08±0.03
5-6	----	1.75±1.16	0.03±0.02
Media (d.s.)*	----	1.70±0.26 (0.65)	0.06±0.01 (0.02)

*d.s.: desviación estándar

coincidiendo con la proporción media Pu/Cs obtenida por Merino (1997) en sedimentos recogidos en el plano abisal dentro de los cañones de Foix y de Palomares (0.108 ± 0.004 y 0.180 ± 0.007 respectivamente), y siendo menores que los proporcionados por otros autores (Romero, 1991) en sedimentos costeros del golfo de Vera (0.26 ± 0.03).

8.2.4 Inventario de radionucleidos

En este apartado se proporcionan los inventarios de plutonio, americio y cesio en sedimentos del litoral mediterráneo español, lo que contribuirá a estimar el nivel de fondo de la contaminación radiactiva y permitirá calcular la contribución radiológica de los sedimentos costeros occidentales a la radiactividad global del fondo marino mediterráneo. Los datos de ^{210}Pb en exceso, como se ha mencionado anteriormente, proporcionan información acerca de la mayor o menor acumulación de material sedimentario en las distintas cuencas de depósito.

Los resultados de concentración de actividad por unidad de superficie (m^2) obtenidos en los testigos de sedimento recogidos a lo largo del litoral mediterráneo de España se presentan en la Tabla 8.30.

Tabla 8.30 Inventario de Pu, Am, Cs y ^{210}Pb en exc. ($\text{Bq}/\text{m}^2 \pm 2\sigma$) en sedimentos del litoral mediterráneo español

Área	Estación	$^{239+240}\text{Pu}$	^{238}Pu	^{241}Am	^{137}Cs	^{210}Pb exc
Barcelona	Urbarsd	120 ± 6	3.0 ± 0.1	44 ± 4	727 ± 39	13690 ± 976
Tarragona	Urtarsd	59 ± 2	3.0 ± 0.6	22 ± 5	425 ± 23	7107 ± 910
Valencia	Urvalsd	21 ± 2	-----	15 ± 2	257 ± 21	7702 ± 728
Alicante	Uralisd	29 ± 2	1.7 ± 1.0	19 ± 2	213 ± 20	7254 ± 794
Málaga	Urmalsd	29 ± 2	-----	19 ± 2	163 ± 10	8729 ± 406
Menorca	Urmensd	9 ± 2	-----	15 ± 5	161 ± 17	3978 ± 728

Es interesante observar el amplio rango de valores obtenidos para un mismo radionucleido en diferentes áreas litorales. Los factores que afectan a la acumulación de radionucleidos en los sedimentos del fondo marino son varios: proximidad a la costa, profundidad de la columna de agua, influencia del aporte fluvial de material terrígeno, la composición del sedimento analizado, la orografía, etc. (Dyer, 1986; IAEA, 1985).

La estación Urbarsd presenta los inventarios más altos de radionucleidos, seguida de la estación Urtarsd. Ambos sedimentos incorporan los radioelementos a través del depósito atmosférico, estando también afectados por las descargas terrígenas de los ríos Besós y Ebro respectivamente. La mayor acumulación observada en el área de Barcelona está justificada por su gran cercanía a la costa, lo que facilita un mayor aporte fluvial, y por encontrarse a menor profundidad, presentando un menor recorrido para las partículas a las que se asocian los radionucleidos estudiados. Los datos de plomo en exceso confirman que ambas estaciones son receptoras de material sedimentario, especialmente el testigo Urbarsd, con un inventario de plomo que prácticamente duplica al acúmulo medio obtenido en sedimentos de la plataforma española ($\sim 7000 \text{ Bq/m}^2$).

Las estaciones Urvalsd, Uralisd, Urmalsd y Urmensd, se encuentran más alejadas de la costa y a mayor profundidad, mostrando inventarios de plutonio, americio y cesio marcadamente inferiores respecto a los testigos más septentrionales. Los sedimentos de Valencia, Alicante y Málaga exhiben depósitos acumulados de transuránicos similares; sin embargo, el inventario de ^{137}Cs de Urmalsd es menor. Las dos primeras muestras fueron recogidas en zonas donde predomina la sedimentación biogénica; el sedimento Urmalsd, a pesar de ser más profundo, incorpora una cantidad importante de partículas de naturaleza silícica procedentes del desierto por las que los transuránicos y el plomo en exceso presentan una gran afinidad. Este hecho no se observa en el caso del cesio, con un menor coeficiente de distribución. La estación Urmensd presenta el inventario de $^{239-240}\text{Pu}$ más bajo de todo el litoral mediterráneo y la acumulación de cesio coincide con la estación de Málaga, situada también en el talud. Resulta significativo, no obstante, que el inventario de americio presente un valor tan elevado a esta profundidad, siendo similar a los obtenidos en las zonas levantinas y en Málaga. La explicación hay que buscarla en su composición mineralógica, muy rica en calcita, por lo que el americio podría intercambiarse con el calcio en su estructura. Este hecho aparece corroborado por el enriquecimiento en americio respecto al plutonio que presenta el testigo Urmensd, como indicaba su relación isotópica Am/Pu (1.70 ± 0.26 , ver Tabla 8.29b).

En resumen, puede indicarse que el inventario de $^{239-240}\text{Pu}$ en sedimentos del margen mediterráneo occidental se encuentra entre $9\text{-}120 \text{ Bq/m}^2$, el de ^{241}Am varía entre $15\text{-}44 \text{ Bq/m}^2$ y el depósito acumulado de ^{137}Cs se sitúa entre $161\text{-}727 \text{ Bq/m}^2$. El término fuente de los radionucleidos cuantificados es el poso radiactivo generalizado (ver Tablas 8.29 a y b), como

han confirmado sus relaciones isotópicas $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ (0.057 ± 0.007 ; $n=3$) y $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$ (0.654 ± 0.042 ; $n=6$).

Los inventarios de radionucleidos en sedimentos pueden presentar grandes variaciones, siendo generalmente más elevados en la plataforma continental y cerca de las desembocaduras de los ríos y menores en ambientes abisales. El depósito acumulado de $^{239+240}\text{Pu}$ en sedimentos de plataforma puede llegar a ser 2 ó 3 veces mayor que el inventario medio debido al “fallout” estratosférico en el Mediterráneo (81 Bq/m^2 ; UNSCEAR, 1982), tal y como se indica en este trabajo y en los resultados proporcionados por otros autores (Jennings *et al.*, 1985), que obtuvieron inventarios de $70\text{-}150 \text{ Bq/m}^2$ en sedimentos de plataforma en el mar de Liguria (Italia). Sin embargo, en ambientes marinos abisales los inventarios de plutonio pueden ser de unos pocos Bq/m^2 , siendo muy similares a los proporcionados para zonas de baja productividad biogénica en el océano Atlántico ($\sim 3 \text{ Bq/m}^2$; Papucci *et al.*, 1996). En taludes y cañones submarinos se encuentran valores intermedios. Los inventarios de cesio y americio siguen la misma tendencia que el plutonio.

El inventario global de radionucleidos en el margen mediterráneo occidental (Tabla 8.31) se ha estimado hallando la media de los inventarios de plutonio, americio y cesio de las zonas de Barcelona, Tarragona, Valencia, Alicante, Málaga y Menorca (con una superficie aproximada de $2.9 \times 10^{10} \text{ m}^2$) y Almería. Esta área se obtuvo aplicando el programa Autocad sobre un mapa batimétrico elaborado por el IEO (Instituto Español de Oceanografía) a partir de información suministrada por el WHOI (*Woods Hole Oceanographic Institute*) (Atlas, 1991). En el cálculo del depósito global de radionucleidos en el litoral mediterráneo español se han considerado únicamente los provenientes del “fallout” estratosférico, por lo que en la zona de Almería (golfo de Vera), que incorpora también contribuciones extras de transuránicos procedentes del aerosol accidentalmente dispersado en 1966, se ha utilizado el inventario debido al “fallout” (ver Tabla 8.16, apartado 8.1.6)

Tabla 8.31 Inventario global ($\text{TBq} \pm 2\sigma$) de Pu, Am y Cs en sedimentos del litoral mediterráneo español

$^{239+240}\text{Pu}$	^{238}Pu	^{241}Am	^{137}Cs
1.41 ± 0.02	0.06 ± 0.01	0.7 ± 0.1	10.6 ± 0.3

* Tera = 10^{12}

La secuencia de abundancia de radionucleidos antropogénicos en el margen mediterráneo español es $^{137}\text{Cs} > ^{239-240}\text{Pu} > ^{241}\text{Am} > ^{238}\text{Pu}$, en concordancia con las cantidades de estos radioelementos introducidas en el medio marino mediterráneo como consecuencia de las detonaciones nucleares atmosféricas. UNSCEAR (1982) ha presentado una estimación de los inventarios de ciertos radionucleidos de vida larga procedentes del poso radiactivo generalizado que se han depositado en el mar Mediterráneo hasta la década de los setenta: 5.1 kBq/m^2 de ^{137}Cs , 81 Bq/m^2 de $^{239-240}\text{Pu}$ y 25 Bq/m^2 de ^{241}Am . Estas cantidades han sido corregidas para la década de los noventa por Molero *et al.* (1995), teniendo en cuenta que el periodo de semidesintegración del ^{137}Cs es de 30.2 años, y el del progenitor del ^{241}Am , el ^{241}Pu , es de 14.89 años, estimándose su inventario en 3.2 kBq/m^2 de ^{137}Cs , 81 Bq/m^2 de $^{239-240}\text{Pu}$ y 40 Bq/m^2 de ^{241}Am .

El margen mediterráneo, comprendido entre 0-500 m de profundidad, representa aproximadamente el 20% ($\sim 5.9 \times 10^{11} \text{ m}^2$) de la superficie total del Mediterráneo, estimada en $2.97 \times 10^{12} \text{ m}^2$ (IAEA, 1988), por lo que el depósito integrado (agua+sedimentos) debido al “fallout” estratosférico en el litoral continental puede estimarse en 1.8 PBq de ^{137}Cs , 0.04 PBq de $^{239-240}\text{Pu}$ y 0.02 PBq de ^{241}Am . Los porcentajes de estos radionucleidos acumulados en sedimentos pueden obtenerse indirectamente a través de su inventario en la columna de agua (Molero *et al.*, 1995), asumiendo comportamientos lineales en su distribución vertical y valores de concentración medios para cada franja de profundidad estudiada (0-100 y 100-500 m). Así, se ha calculado que un 41% de cesio, un 87% de plutonio y un 98% de americio se encuentran depositados en el fondo marino mediterráneo comprendido entre 0-500 m de profundidad, lo que equivale a unas cantidades netas de 0.74 PBq de ^{137}Cs , 0.035 PBq de $^{239-240}\text{Pu}$ y 0.02 PBq de ^{241}Am .

Considerando que el margen continental peninsular y balear español constituye un 1% de la superficie del Mediterráneo, el depósito acumulado de $^{239-240}\text{Pu}$ en el litoral español representaría un 5%, el de americio un 3.5% y el de ^{137}Cs un 1.4% del depósito global de estos radionucleidos en toda la plataforma mediterránea. Con estos datos se evidencia que los radioelementos con gran afinidad por el material particulado (p.e. plutonio, americio) se depositarían a mayor velocidad en las zonas de plataforma, debiendo tenerse en cuenta en los modelos predictivos de evolución de radionucleidos en el mar.

8.2.5 Asociación geoquímica de radionucleidos

En este apartado se presentan los porcentajes de asociación geoquímica de plutonio, americio y cesio en las estaciones de la costa mediterránea española en las que se había obtenido una mayor concentración de radionucleidos: Urbarsd, Urtarsd, Uralisd y Urmalsd, ya que en estos testigos parecía factible, a priori, determinar dichos porcentajes sin que sus incertidumbres asociadas fueran tales que impidieran emitir conclusiones.

La técnica de extracción secuencial se ha aplicado a tres zonas características: la de aporte terrígeno (Urbarsd y Urtarsd), la de marcado carácter biogénico (Uralisd) y la más alejada del litoral (Urmalsd). Las estación Urvalsd se descartó por ser similar a la de Alicante y tener menor concentración de radionucleidos en la sección más superficial, y la Urmensd por tener actividades de transuránicos extremadamente bajas. En los testigos seleccionados se han realizado los análisis de lixiviación secuencial en las capas superficiales, por ser las más susceptibles a los procesos de degradación en la interfase agua-sedimento.

Los porcentajes de extracción secuencial (%) de plutonio, americio y cesio obtenidos en la estación Urbarsd (1-2 cm) se muestran en la Tabla 8.32, indicándose también la concentración de actividad correspondiente a cada fase de extracción así como la cantidad total recuperada para cada radionucleido. Los porcentajes integrados de extracción (Σ extraído) se han calculado teniendo en cuenta sus actividades totales en el sedimento ($^{239+240}\text{Pu}$: 1.07 ± 0.14 Bq/kg; ^{241}Am : 0.30 ± 0.02 Bq/kg; $\pm 1\sigma$; ver Tabla 8.23).

Tabla 8.32 Resultados de extracción secuencial en el sedimento Urbarsd (1-2 cm)

Fracción	$^{239+240}\text{Pu}$ (Bq/kg $\pm 1\sigma$)	$^{239+240}\text{Pu}$ (% $\pm 1\sigma$)	^{241}Am (Bq/kg $\pm 1\sigma$)	^{241}Am (% $\pm 1\sigma$)	^{137}Cs (Bq $\pm 1\sigma$)	^{137}Cs (% $\pm 1\sigma$)
Disponible	<0.02	-----	<0.03	-----	-----	-----
Intercambiable	<0.02	-----	<0.03	-----	-----	-----
As. Mat. Orgáni	0.51 ± 0.03	54 ± 2	0.08 ± 0.02	24 ± 4	< 0.07	-----
As. Óxidos	<u>0.39 ± 0.03</u>	41 ± 1	0.15 ± 0.01	46 ± 4	< 0.14	-----
Residual	0.04 ± 0.01	5 ± 1	0.09 ± 0.01	29 ± 3	< 0.44	-----
Σ extraído	0.90 ± 0.04	88 ± 12	0.32 ± 0.02	106 ± 12	-----	-----

El plutonio se encuentra mayoritariamente asociado (95%) a la materia orgánica y a los sesquióxidos (Mn, Fe, Al), consideradas fases altamente estables y difíciles de degradar ambientalmente. Su presencia en la fracción residual es pequeña (5%), siendo indetectable en las fases más móviles (fácilmente disponible/intercambiable). Su porcentaje de extracción global, junto con su incertidumbre asociada ($88 \pm 12\%$) se encuentra en el rango de recuperaciones obtenidas por otros autores en sedimentos marinos (Matkar *et al.*, 1992). El americio aparece unido principalmente a la fracción de óxidos (46%) y a la materia orgánica (24%), aunque en menor proporción que el plutonio, en beneficio de la fracción residual.

Los porcentajes de extracción secuencial (%) de plutonio, americio y cesio obtenidos en la estación Urtarsd (0-1cm) se muestran en la Tabla 8.33. Los porcentajes integrados de extracción (Σ extraído) se han calculado teniendo en cuenta sus actividades totales en el sedimento ($^{239-240}\text{Pu}$: 0.66 ± 0.04 Bq/kg; ^{241}Am : 0.32 ± 0.03 Bq/kg; $\pm 1\sigma$; ver Tabla 8.24).

Tabla 8.33 Resultados de extracción secuencial en el sedimento Urtarsd (0-1cm)

Fracción	$^{239-240}\text{Pu}$ (Bq/kg $\pm 1\sigma$)	$^{239-240}\text{Pu}$ (% $\pm 1\sigma$)	^{241}Am (Bq/kg $\pm 1\sigma$)	^{241}Am (% $\pm 1\sigma$)	^{137}Cs (Bq $\pm 1\sigma$)	^{137}Cs (% $\pm 1\sigma$)
Disponible	<0.02	-----	<0.03	-----	-----	-----
Intercambiable	<0.02	-----	<0.03	-----	-----	-----
As. Mat. Orgáni	0.39 ± 0.04	56 ± 3	0.10 ± 0.02	40 ± 5	< 0.08	-----
As. Óxidos	0.24 ± 0.02	34 ± 3	0.02 ± 0.01	8 ± 3	< 0.15	-----
Residual	0.07 ± 0.02	10 ± 2	0.14 ± 0.02	53 ± 5	< 0.72	-----
Σ extraído	0.71 ± 0.05	107 ± 10	0.26 ± 0.02	170 ± 64	-----	-----

El plutonio aparece principalmente en las fases orgánica y de óxidos (90%), encontrándose en un 10% en la fracción residual y siendo indetectable en las fases más móviles (disponible e intercambiable). El americio muestra una clara tendencia de asociación a las fases residual (53%) y orgánica (40%), mostrando una tendencia general a presentarse en mayor proporción en la fracción residual.

En resumen, los porcentajes de asociación de plutonio y americio obtenidos en la estaciones Urbarsd y Urtarsd se representan en la Figura 8.24.

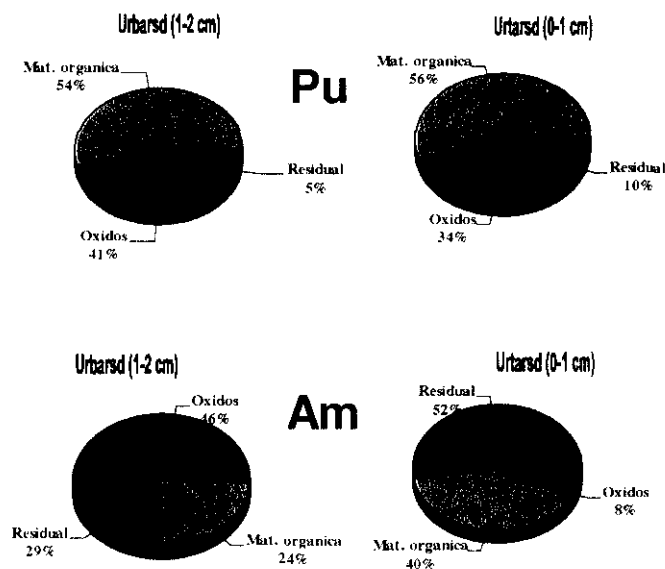


Figura 8.24 Porcentajes de asociación geoquímica de $^{239+240}\text{Pu}$ y ^{241}Am en los sedimentos Urbarsd y Urtarsd

En las zonas de Barcelona y Tarragona la asociación geoquímica del plutonio presenta una distribución similar, estando mayoritariamente unido a la materia orgánica y los óxidos. Estos resultados coinciden con los observados en sedimentos marinos en los que los transuránicos provienen del “fallout” estratosférico (Cook *et al.*, 1984; estación PASD13(0-1 cm) en este trabajo, apartado 8.1.7). Además, las estaciones Urbarsd y Urtarsd, al igual que el testigo PASD13 en el ecosistema marino de Palomares, reciben aportes terrígenos fluviales procedentes de la erosión de los suelos, en los que el plutonio se encuentra asociado a materia orgánica de naturaleza diversa, fundamentalmente ácidos húmicos y fúlvicos (Coughtrey *et al.*, 1984). En el caso del Am resulta complejo apuntar una tendencia general de asociación geoquímica, aunque los datos indican que podría acabar contenido en algún compuesto o red cristalina de difícil disolución. Esta hipótesis debe ser interpretada con suma prudencia dada la elevada incertidumbre que afecta a los resultados obtenidos.

Los porcentajes de extracción secuencial de plutonio, americio y cesio obtenidos en la estación Urtarsd (0-1cm) se muestran en la Tabla 8.34. Los porcentajes integrados de extracción (Σ extraído) se han calculado teniendo en cuenta sus actividades totales en el sedimento ($^{239+240}\text{Pu}$: 0.47 ± 0.01 Bq/kg; ^{241}Am : 0.61 ± 0.03 Bq/kg; $\pm 1\sigma$; ver Tabla 8.26).

Tabla 8.34 Resultados de extracción secuencial en el sedimento Uralisd (0-1 cm)

Fracción	²³⁹⁻²⁴⁰ Pu (Bq/kg±1σ)	²³⁹⁻²⁴⁰ Pu (%±1σ)	²⁴¹ Am (Bq/kg±1σ)	²⁴¹ Am (%±1σ)	¹³⁷ Cs (Bq±1σ)	¹³⁷ Cs (%±1σ)
Disponible	<0.02	-----	<0.03	-----	-----	-----
Intercambiable	<0.02	-----	<0.03	-----	-----	-----
As. Mat. Orgáni	0.16±0.03	37±4	0.17±0.02	39±15	< 0.13	-----
As. Óxidos	0.21±0.02	49±4	0.10±0.08	23±14	< 0.13	-----
Residual	0.06±0.01	14±4	0.17±0.02	38±14	< 0.33	-----
Σ extraído	0.43±0.04	91±8	0.43±0.16	71±28	-----	-----

El plutonio presenta una clara tendencia a asociarse a las fases más estables (sesquióxidos y materia orgánica), en las que se encuentra en un porcentaje conjunto del 86%. Su presencia en la fracción residual es bastante menor, aunque significativa (14%), y su unión a los componentes más fácilmente degradables (disponible e intercambiable) puede considerarse despreciable. Sin embargo, es destacable el aumento de la asociación del plutonio a la fase de óxidos en detrimento de la fracción orgánica si se compara con las estaciones del margen catalán. En los sedimentos marinos, la materia orgánica procede mayoritariamente de los suelos erosionados y arrastrados por los cursos fluviales y de restos de organismos (plancton, fitoplancton, etc.) que al morir se incorporan al fondo. Esta última fuente adquiere mayor importancia en ambientes sedimentarios más profundos en los que predomina la sedimentación biogénica (como en el caso del testigo Uralisd), en detrimento de los aportes de compuestos orgánicos fúlvicos y húmicos, de marcado carácter terrígeno. El hecho de que el Mediterráneo sea un mar oligotrófico, pobre en nutrientes, provoca que a estas profundidades la cantidad de materia orgánica disponible sea menor. El americio está mayoritariamente unido a la materia orgánica (39%) y a la fracción residual (38%). Las altas incertidumbres obtenidas en estos valores dificultan su interpretación, por lo que únicamente puede sugerirse una tendencia creciente a unirse a la fase residual.

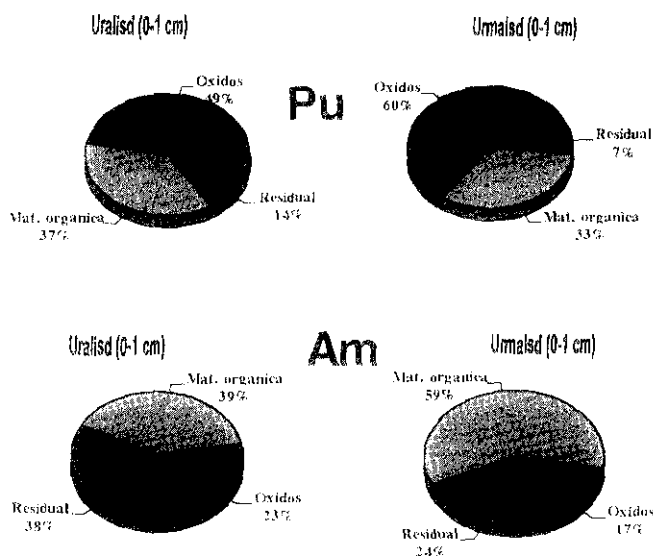
Los porcentajes de extracción secuencial de plutonio, americio y cesio obtenidos en la estación Urmalsd (0-1cm) se muestran en la Tabla 8.35. Los porcentajes integrados de extracción (Σ extraído) se han calculado teniendo en cuenta sus actividades totales en el sedimento (²³⁹⁻²⁴⁰Pu: 0.55±0.08 Bq/kg; ²⁴¹Am: 0.30±0.02 Bq/kg; ±1σ; ver Tabla 8.27).

Tabla 8.35 Resultados de extracción secuencial en el sedimento Urmalsd (0-1 cm)

Fracción	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu (Bq/kg±1σ)	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu (%±1σ)	²⁴¹ Am (Bq/kg±1σ)	²⁴¹ Am (%±1σ)	¹³⁷ Cs (Bq±1σ)	¹³⁷ Cs (%±1σ)
Disponible	<0.02	-----	<0.03	-----	-----	-----
Intercambiable	<0.02	-----	<0.03	-----	-----	-----
As. Mat. Orgáni	0.21±0.02	33±3	0.12±0.02	59±5	< 0.15	-----
As. Óxidos	0.38±0.03	60±3	0.04±0.01	17±5	< 0.12	-----
Residual	0.04±0.01	7±2	0.05±0.01	24±4	< 0.33	-----
Σ extraído	0.64±0.04	116±34	0.21±0.02	70±8	-----	-----

El plutonio se asocia preferentemente a los sesquióxidos de Fe, Mn y Al (60%) y a la materia orgánica (33%). Su unión a la fracción residual es aproximadamente del 7%, siendo nula su presencia en las fases disponible e intercambiable. El americio aparece mayoritariamente en la fase orgánica (59%), seguido de las fracciones residual (24%) y de óxidos (17%).

Los porcentajes de asociación de plutonio y americio obtenidos en las estaciones Uralisd y Urmalsd se reflejan de forma esquemática en la Figura 8.25.

Figura 8.25 Porcentajes de asociación geoquímica de ²³⁹⁺²⁴⁰Pu y ²⁴¹Am en los sedimentos Uralisd y Urmalsd

En las estaciones de Alicante y Málaga, ambas más alejadas de la costa y situadas a mayor profundidad, es relevante la asociación preferente del plutonio a la fase de óxidos en detrimento de la fracción orgánica. En estas áreas la influencia del material erosionado y transportado por los ríos, conteniendo ácidos húmicos y fúlvicos, es prácticamente nula, lo que provocaría su disminución en la fracción orgánica. Por otro lado, los compuestos orgánicos presentes en el sedimento serían primordialmente biogénicos, con abundante calcio. Este hecho justificaría la mayor tendencia del americio a unirse a esta fase, dado que su comportamiento es similar al del calcio.

En resumen, se puede apuntar que los datos de asociación geoquímica de transuránicos indican que su dinámica estará regida por procesos de evolución/degradación a largo plazo de fases medioambientalmente estables, como la materia orgánica y los óxidos. Esta tendencia ha sido también observada en los estudios de lixiviación secuencial que en la actualidad está realizando el Laboratorio de Radieología Marina con sedimentos recogidos en zonas de estuario en el Báltico y el archipiélago de Svalbard (Noruega).

En el caso del cesio, no puede apuntarse ninguna hipótesis, al estar su actividad por debajo del límite de detección proporcionado por la técnica de medida empleada.

8.2.6 Tasas medias de sedimentación

Los procesos de sedimentación son especialmente activos en los márgenes costeros, encontrándose en estas zonas las mayores tasas medias de acumulación. Sin embargo, la masa de sedimento que se acumula anualmente por unidad de superficie ha podido sufrir variaciones a lo largo del tiempo, aumentando en los años posteriores a la revolución industrial debido a la tala masiva de árboles, y disminuyendo en momentos concretos como consecuencia de las grandes obras de ingeniería hidráulica (construcción de pantanos, canalización de ríos, etc.).

En este trabajo, para calcular las tasas medias de sedimentación a lo largo del litoral mediterráneo español se ha utilizado, por la sencillez de su formulación matemática, el modelo de datación CRS (*Constant Rate of Supply*), que se basa en la hipótesis de que el flujo

de ^{210}Pb en exceso a los sedimentos se ha mantenido constante durante su formación, contemplando posibles variaciones en la tasa de sedimentación. Dicho modelo ha sido validado en escenarios lacustres y empleado en multitud de ocasiones para datar estratos recientes (~100 años) de sedimentos (Schell y Barnes, 1986; Appleby y Oldfield, 1983). También se ha empleado en la datación de testigos de sedimento marino, aunque no está exenta de polémica su aplicación a testigos costeros perturbados por efecto de la biota, fenómenos de mezcla, etc. En este caso, si lo que se persigue es establecer una edad concreta para cada horizonte sedimentario, se recomienda utilizar un modelo matemático aproximativo bastante más complejo, que parametriza la difusión en las capas afectadas, para obtener un coeficiente de mezcla que permita realizar ajustes a la curva que se obtiene al representar el perfil de ^{210}Pb en exceso frente a la masa de sedimento acumulada (expresada en g/cm^2) (Appleby, 1997). Sin embargo, el cálculo de las tasas de sedimentación prácticamente no se ve afectado por la aplicación de uno u otro modelo, ya que lo que se considera es la masa total de material particulado depositada por metro cuadrado en un tiempo determinado, que corresponde a la diferencia absoluta de edad entre capas (Appleby, 1997).

El modelo CRS se basa en la determinación de ^{210}Pb en exceso, cuyo origen es fundamentalmente atmosférico. Al no encontrarse en equilibrio con sus progenitores ($^{226}\text{Ra}/^{222}\text{Rn}$), su variación temporal está regida únicamente por su propio periodo de semidesintegración, permitiendo la datación del sedimento. El ^{210}Pb en exceso se determinó por sustracción del valor del ^{226}Ra , que indica el contenido de ^{210}Pb sustentado por su progenitor, calculado a su vez a través del ^{214}Pb y ^{214}Bi (detectados por espectrometría gamma) del valor de ^{210}Pb total, medido también por espectrometría gamma. En la Figura 8.26 se presentan los perfiles de distribución de plomo en exceso frente a la profundidad para las estaciones del litoral mediterráneo español estudiadas en esta memoria.

Todos los perfiles de distribución son globalmente decrecientes con la profundidad, sin embargo, en aquellos en los que se han puesto de manifiesto fenómenos de mezcla y/o bioturbación en la columna sedimentaria, aparecen removidos con mayor o menor intensidad (Urbarsd, Urtarsd y Urvalsd). Aquellos testigos situados en zonas de relativa calma sedimentaria (Uralisd, Urmalsd y Urmensd) presentan perfiles monótonamente decrecientes.

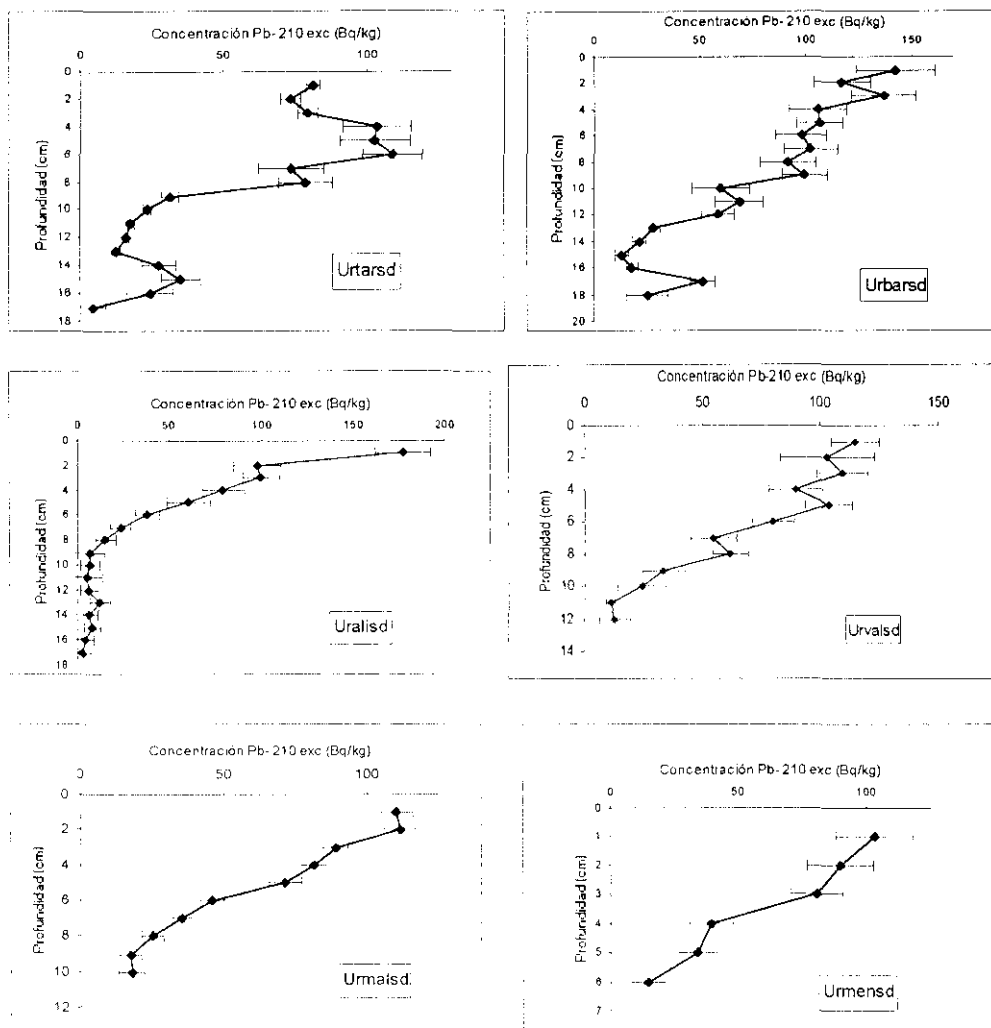


Figura 8.26 Perfiles de distribución de ^{210}Pb en exceso en sedimentos del litoral mediterráneo español

Las tasas medias de acumulación en el margen costero mediterráneo se exponen en la Tabla 8.36.

Tabla 8.36 Tasas medias de acumulación (expresadas en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$) en el litoral mediterráneo español ($\pm 2\sigma$)

Barcelona	Tarragona	Valencia	Alicante	Almería	Málaga	Menorca
0.20 ± 0.01	0.16 ± 0.02	0.12 ± 0.06	0.14 ± 0.01	----	0.13 ± 0.01	0.05 ± 0.04

Las tasas de sedimentación más elevadas corresponden a las áreas de Barcelona y Tarragona, ambas afectadas por la descarga continuada del material particulado transportado por los ríos Besòs y Ebro, respectivamente. La mayor proximidad a la costa del testigo de Barcelona le proporciona un depósito más alto de sedimentos.

Las estaciones de Valencia y Alicante presentan depósitos medios de acumulación similares e inferiores a los de las estaciones catalanas, ya que se ubican más lejos del litoral costero y a mayor profundidad, en zonas en las que predomina la producción biogénica. El sedimento de Málaga, recogido en el talud a una sonda de 360 metros, exhibe una tasa de sedimentación más alta de lo esperado para esa profundidad. Esta área del sur peninsular podría estar afectada por el material terrígeno en suspensión transportado eólicamente desde el norte de África.

Por último, la zona de Menorca presenta la menor tasa de sedimentación, ya que se ubica a mayor profundidad en un área cuya única fuente de incorporación de materia particulada es el depósito atmosférico.

Las tasas de acumulación obtenidas en el litoral costero mediterráneo proporcionan una valiosa información acerca de ciertos fenómenos de dinámica sedimentaria que afectan al depósito de radionucleidos: su velocidad de depósito y su tiempo de permanencia en la columna de agua, su mayor o menor penetración en el sedimento y su depósito acumulado. Así, en las zonas con altas tasas (Barcelona y Tarragona), la permanencia de los elementos se vería sensiblemente acortada, presentando una mayor penetración en el testigo y un inventario más elevado.

CONCLUSIONES

ECOSISTEMA MARINO DE PALOMARES

1. La distribución de plutonio, americio y cesio en sedimentos está afectada por la orografía submarina que caracteriza a este ecosistema:

- Los mayores inventarios de $^{239+240}\text{Pu}$, ^{238}Pu , ^{241}Am y ^{137}Cs aparecen en una zona de depósito preferente de la plataforma continental, en el cañón submarino delineado por el río Aguas. Los sedimentos a los que están asociados esos radionucleidos se encuentran retenidos por la pared sur del cañón, que impide su transporte hacia latitudes más meridionales por acción de las corrientes, que fluyen en esta zona en sentido N-S.

- Los perfiles de distribución de plutonio, americio y cesio en los testigos de sedimento de la plataforma se caracterizan: a) por no mostrar los picos de máxima concentración correspondientes a la época en la que se efectuaron la mayoría de las detonaciones nucleares atmosféricas, y b) por presentar, a distintas profundidades, picos de elevada concentración de transuránicos procedentes del accidente de Palomares. Esta distribución atípica podría estar causada por la remoción originada por las corrientes de turbidez, la acción de los organismos bentónicos (bioturbación) y/o los fenómenos de desplome característicos en este tipo de formaciones geológicas.

- La rama norte del cañón de Palomares actúa como un canal activo de transporte de material sedimentario y sus radionucleidos asociados desde el margen continental hacia el plano abisal. El hecho de que los testigos del talud y el plano abisal situados en dicho ramal presenten unas tasas medias de acumulación y un depósito de plutonio, americio y cesio más elevados que sedimentos de otras zonas ubicadas a la misma profundidad, pero fuera del área de influencia del cañón, confirman esta hipótesis. En este trabajo, no existe evidencia de que la contaminación procedente del accidente de Palomares haya alcanzado el mar profundo a través del cañón, al no haberse observado heterogeneidades de transuránicos en los sedimentos del plano abisal en el ramal norte del mencionado cañón.

- Se han detectado un total de nueve heterogeneidades de Pu y Am en sedimentos recogidos cerca de la costa, en el cañón del río Aguas. Estas contribuciones particuladas se encuentran distribuidas al azar en los testigos, a distintas profundidades, alcanzando una penetración máxima de 18 centímetros. Sus relaciones isotópicas: $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ (0.017 ± 0.002), $^{241}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ (5.2 ± 0.3 , referida a 17/1/1966) y $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ (4.28 ± 0.19)

permiten confirmar que su origen es el accidente de Palomares, ocurrido en 1966. Su actividad ($Bq \pm 1\sigma$) es variable (^{238}Pu : $0.0019 \pm 0.0002 - 0.060 \pm 0.004$; $^{239+240}\text{Pu}$: $0.11 \pm 0.01 - 3.45 \pm 0.12$ y $^{241}\text{Pu} \sim 3.62 \pm 0.19$). También se ha estimado su diámetro máximo teórico (suponiendo una forma esférica y una composición química de óxido, PuO_2), entre $1.89 \pm 0.02 - 6.01 \pm 0.01 \mu\text{m}$, con un valor medio de $3.24 \pm 0.03 \mu\text{m}$.

2. Los experimentos de lixiviación secuencial realizados con sedimentos de la plataforma continental adyacente a Palomares han mostrado la influencia del término fuente de los transuránicos analizados en su distribución geoquímica, y la asociación preferente del cesio a la fracción residual:

- El plutonio procedente del poso radiactivo global está principalmente unido a la materia orgánica (preferentemente ácidos húmicos/fúlvicos) y a los sesquióxidos (Fe, Mn y Al). El americio se encuentra mayoritariamente asociado a la fracción intercambiable (carbonatos), dada su semejanza en el tamaño y comportamiento químico con el calcio, y a la materia orgánica.

- Los transuránicos provenientes del accidente de Palomares aparecen predominantemente en la fase residual del sedimento, sugiriendo que se encuentran formando compuestos refractarios, poco solubles, previsiblemente en forma de partículas de óxido muy finas.

- El cesio aparece en la fase residual, y en menor proporción en la fracción intercambiable. Este radionucleido podría formar parte de la red cristalina de algunas arcillas ricas en potasio (ilitas), siendo difícilmente extraíble al encontrarse adsorbido en posiciones específicas ocupadas originalmente por el potasio.

3. La asociación preferente de plutonio, el americio procedente del accidente y el cesio a fases geoquímicas estables, con escasa reactividad química (materia orgánica, arcillas, compuestos refractarios, etc.) implica que su movilidad postdeposición estaría regulada principalmente por la dispersión física del material sedimentario al que están unidos (efecto de las corrientes de turbidez, fenómenos de desplome, bioturbación, difusión, etc.). El americio procedente del "fallout" sería más susceptible a procesos de migración/solubilización, debido a la mayor facilidad de degradación de los carbonatos presentes en los sedimentos.

LITORAL MEDITERRÁNEO ESPAÑOL

4. Los perfiles de distribución de plutonio, americio y cesio en las estaciones del litoral mediterráneo occidental se caracterizan: a) por no mostrar los picos de máxima concentración del “fallout” atmosférico, y b) por presentar concentraciones homogéneas en las capas superiores del sedimento (hasta el centímetro 10 en las estaciones catalanas, hasta el seis en las levantinas y hasta el tercer centímetro en las áreas de Málaga y Menorca), decreciendo a partir de dichas secciones. Esta distribución podría deberse a los aportes terrígenos transportados por los cursos fluviales de caudal variable que provocan mezclas de sedimentos, a la bioturbación, y/o desplomes de material sedimentario propiciados por la orografía submarina.
5. La acumulación de radionucleidos en el fondo marino depende, entre otros factores, de las características de la cuenca de depósito: cercanía a la costa, profundidad de la columna de agua, existencia de aportes terrígenos fluviales y/o aéreos, orografía submarina, naturaleza geoquímica del sedimento, etc. Así, las áreas más próximas a la costa, y afectadas por un importante aporte terrígeno fluvial (Barcelona y Tarragona) presentan las actividades de plutonio, americio y cesio más altas, y la mayor penetración de radionucleidos. Los testigos de Valencia y Alicante, más alejados de la costa, y característicos de zonas de predominante depósito biogénico, muestran menores concentraciones y penetración de radionucleidos. El sedimento de Menorca, situado a mayor profundidad, tiene las menores concentraciones de actividad y penetración de radionucleidos. La estación de Málaga, ubicada en el talud, exhibe concentraciones de actividad y una penetración de transuránicos y cesio mayores de lo esperado a esa profundidad, debido probablemente a una sedimentación preferente por orografía y/o a la incorporación de partículas transportadas por el viento desde el Sáhara.
6. El inventario global de radionucleidos en el litoral mediterráneo occidental se ha estimado en 1.41 ± 0.02 TBq de $^{239+240}\text{Pu}$, 0.06 ± 0.01 TBq de ^{238}Pu , 0.7 ± 0.1 TBq de ^{241}Am y 10.6 ± 0.3 TBq de ^{137}Cs . La plataforma española, que constituye aproximadamente un 1% de la superficie total del Mediterráneo, contiene, sin embargo, un 5% del $^{239+240}\text{Pu}$, un 3.5% del ^{241}Am y un 1.4% del ^{137}Cs del depósito total existente en el fondo marino mediterráneo comprendido entre 0-500 m de profundidad. Estos datos evidencian la mayor tendencia de los márgenes continentales a acumular radioclementos con gran

afinidad por el material particulado (plutonio y americio), frente a los de marcado carácter conservativo (cesio).

7. Los experimentos de lixiviación secuencial realizados con sedimentos del litoral mediterráneo han mostrado:

- En los testigos afectados por descargas fluviales (Urbarsd y Urtarsd), el Pu se asocia mayoritariamente a la materia orgánica (ácidos húmicos/fúlvicos procedentes de la erosión del suelo) y óxidos. En los testigos más alejados de la costa (Uralisd y Urmalsd), de carácter biogénico, el plutonio aparece fundamentalmente en la fase de sesquióxidos (Fe, Al, Mn) y asociado a la materia orgánica.

- En los sedimentos analizados el americio presenta una asociación geoquímica difícil de interpretar, apuntándose una tendencia a unirse a algún compuesto o red cristalina de difícil disolución (fracción residual) en mayor proporción que el plutonio.

- La asociación mayoritaria de los transuránicos a fases geoquímicamente estables y de difícil degradación medioambiental (materia orgánica y los óxidos) limitaría su movilidad postdeposición a la dispersión física del material sedimentario al que están unidos.

8. Las tasas de acumulación obtenidas en el litoral mediterráneo están comprendidas entre 0.05 ± 0.04 y 0.20 ± 0.01 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$. Estos resultados proporcionan una valiosa información acerca de ciertos fenómenos de dinámica sedimentaria que afectan a la acumulación de radionucleidos:

- En las zonas con las tasas más altas (Barcelona y Tarragona), se evidencia la existencia de dos vías de aporte (atmosférica y fluvial). El tiempo de permanencia del plutonio y americio en la columna de agua se acortaría sensiblemente, ya que al aumentar la cantidad de partículas en suspensión se potencia el fenómeno de "scavenging" o arrastre (principal mecanismo de incorporación de radionucleidos al sedimento), presentando una mayor penetración en el testigo y un inventario más elevado.

- En el área de Menorca, la baja tasa de acumulación indica que la incorporación de radionucleidos es a través de una vía única (atmosférica), por lo que los radionucleidos presentan menores inventarios y una menor penetración en el sedimento.

BIBLIOGRAFÍA

- Aarkrog A. (1971). "Radioecological investigations of plutonium in an Arctic marine environment". *Health Physics* 20, 31-47.
- Aarkrog A. (1975). "Radiochemical determination of plutonium in marine samples by ion exchange and solvent extraction". *International Atomic Energy Agency*, 91-96.
- Almarza C., López J.A., Flores C. (1996). "Homogeneidad y variabilidad de los registros históricos de precipitación de España". Instituto de Meteorología, Madrid (España).
- Anguita F., Moreno F. (1980). "Geología: procesos externos". Edelvives Ed., Zaragoza.
- Antón M.P., Gascó C., Sánchez-Cabeza J.A., Pujol Ll. (1994). "Geochemical association of plutonium in marine sediments from Palomares (Spain)". *Radiochimica Acta* 66/67, 443-446.
- Antón M.P., Gascó C., Romero L. (1994). "Global inventory of radionuclides along the Mediterranean continental shelf of Spain". En: *The Radiological Exposure of the Population of the European Community to Radioactivity in the Mediterranean Sea. Marina-Med Project*. ISBN 92-826-8398-2, 469-85.
- Antón M.P., Gascó C., Pozuelo, M. (1995). "Chemical partitioning of plutonium and americium in sediments from the Palomares marine ecosystem". En: *Rapp. Comm. Int. Mer Med.* 34, 223.
- Appleby P.G., Oldfield F. (1983). "The assessment of ^{210}Pb data from sites with varying sediment accumulation rates". *Hydrobiologia* 103, 29-35.
- Appleby, P.G. (1997). Comunicación personal
- Aragón A. (1996). Comunicación personal.
- Aragón A., Espinosa A., Iranzo C.E., Bellido A., Gutiérrez J. (1992). "Study of the specificity in the sequential leaching of Pu and Am in low contaminated soils". En: *Proceedings of the International Symposium of Radioecology. Chemical Speciation of particles. Znojmo (Checoslovaquia)*.
- Arnaud M., Charmasson S., Delfanti R., Papucci C. (1995). "Caesium inventories in sediment cores in areas under the influence of the Po river (Italy) and the Rhone river (France). *Rapp. Comm. Int. Mer Med.*, 34, 223.
- Aston S.R., Duursma E.K. (1973). "Concentration effects on Cs-137, Zn-65, Co-60 and Ru-106 sorption by marine sediments with geochemical implications". *Netherlands Journal of Sea Research* 6, 225-240.
- Aston S.R., Avogadro A., Murray C.N., Stanners D.A. (1980). "Theoretical and practical problems in the evaluation of physico-chemical forms of transuranics in the marine environment". IAEA-SM-248/116, 143-154, Vienna (Austria).
- Atlas Nacional de España (1991). Dirección General del Instituto Geográfico Nacional. Ministerio de Obras Públicas y Transportes. Madrid (España).
- Ballestra S. (1980). "Radioactivité artificielle et environnement marin. Etude relative aux transuraniens Pu-238, Pu-239,240, Pu-241 et Am-241 en Méditerranée". These Doctorat d'Etat. Université de Nice (France).
- Ballestra S., Bojanowski R., Fukai R., Vas D. (1984). "Behaviour of selected radionuclides in the northwestern Mediterranean influenced by river discharge". En: *International Symposium on the*

Behaviour of Long-lived Radionuclides in the Marine Environment. Cigna & Myttenaere Eds. EUR 9214, C.E.C., Luxembourg, 215-232.

Ballestra S., Holm E., Walton A., Whitehead N.E. (1987). "Fallout deposition at Monaco following the Chernobyl accident". *Journal of Environmental Radioactivity*, 5, 391-400.

Bermúdez Polonio, J. (1981). "Métodos de difracción de rayos-X". Ed. Pirámide, Madrid (España).

Berne A. (1992). *Environmental Measurements Laboratory Procedures Manual*, HASL-300, Nueva York, (EEUU).

Bojanowski R., Livingston H.D., Schneider D.L., Mann D.R. (1975) "A procedure for analysis of americium in marine environmental samples". *International Atomic Energy Agency*, 77-86, Vienna (Austria).

Bondicetti E.A. *et al.* (1978). "Actinide elements in aquatic and terrestrial environments". Oak Ridge National Laboratory Progress Report. ORNL-5365.

Bowen V.T., Livingston H.D., Burke J.C. (1976). "Distribution of transuranium nuclides in sediment and biota of North Atlantic ocean". En: *Transuranium Nuclides in the Environment*, IAEA, 107-120, Vienna (Austria).

Brown, J.E., McDonald, P., Parker, A., Rae, J.E. (1997). "Discharge patterns of radionuclides and the influence of early diagenesis in saltmarsh of the Ribble estuary, NW England", *Radioprotection Colloques* 32, C2, 245-249.

Bryden H.L., Candela J., Kinder T.H. (1994). "Exchange through the Strait of Gibraltar". *Prog. Oceanog.* 33, 201-248.

Budnitz R.J. (1973). "Plutonium, a review of measurement techniques for environmental monitoring". *Transuranides Nuclides Science* 21, 430-37.

Calmet D., Charmasson S., Fernandez J.M., Gontier G. (1992). "The impact of the fallout from the Chernobyl accident on the distribution of anthropogenic radionuclides of the north west Mediterranean basin". *Rapport CEA/R/5584*. (Francia).

Calmet D., Fernandez J.M., Maunier P., Baron Y. (1988). "Espatial and temporal variations in the levels of caesium in the north western Mediterranean sea water (1985-1986)". En: *Radionuclides: a Tool for Oceanography*. Guary J.C., Guegueniat P. & Pentreath R.J. Eds. Elsevier Applied Science, 217-226.

Canberra (1996). "Alpha PIPS detectors. Properties and applications". *Canberra Technical Notes*, Canberra Industries Inc., IL (EEUU).

Canberra (1996). "Laboratory manual for nuclear sciences". *Canberra Technical Notes*, Canberra Industries Inc., IL (EEUU).

Carpenter R., Peterson M.L., Bennet J.T. (1982). "²¹⁰Pb-derived sediment accumulation and mixing rates for the Washington continental slope". *Marine Geology* 48, 135-64.

Carter, T.G., Flanagan J.P., Jones C.R., Marchant F.L., Murchison R.R., Rebman J.A., Sylvester J.C., Whitmey J.C. (1972). "A new bathymetric chart and physiography of the Mediterranean Sea". En: *The Mediterranean Sea: a Natural Sedimentation Laboratory*. Stanley D.J., Dowden, Hutchinson & Ross. Stroudsburg, 1-23.

Cheng H., Hamaguchi H. (1968). "The adsorption of radioisotopes on marine sediments. Role of exchangeable cations on the adsorption of cesium and exchange equilibria". *Health Physics* 14(4), 353-363.

CIEMAT (1989). "Evaluación radiológica de la industria de fosfatos de Huelva". CIEMAT/PRIMA/UCRE/11/89.

Clayton J.R., Sibley T.H., Schell W.R. (1981). "Distribution coefficients for radionuclides in aquatic environments. Effects of dissolved organic compounds on the distribution coefficients of Co-57, Ru-106, Cs-137 y Am-241". NUREG/CR-1853, vol. 1. College of Fisheries, University of Washington, (EEUU).

Consejo de Seguridad Nuclear (1993). "Las centrales nucleares españolas". ISBN 84-87275-55-9.

Cook G.T., Baxter M.S., Duncan H.J., Toole J. (1984). "Geochemical association of plutonium in the Caithness environment". *Nuclear Instruments in Physics Research*, 223, 517.

Cook G.T., Baxter M.S., Duncan H.J., Malcolmson R. (1984). "Geochemical associations of Pu and gamma-emitting radionuclides in Caithness soils and marine particulates". *Journal of Environmental Radioactivity* 119-131.

Coughtrey P.J., Jackson D., Jones C.H., Kane P., Thorne M.C. (1984). "Radionuclide distribution and transport in terrestrial and aquatic ecosystems: A critical review of data". Vol. I a V. Balkema A.A. Ed., Rotterdam.

Currie L.A. (1968). "Limits for qualitative detection and quantitative determination". *Analytical Chemistry* 40, 586-593.

De Andrés, J. (1992). Comunicación personal.

Delfanti R., Papucci C. (1988). "Characteristics of Chernobyl fallout in the Italian coastal marine environment". En: *Proceedings of the 1st International Conference on Environmental Radioactivity in the Mediterranean Area*, Barcelona, 489-502.

Delfanti R., Papucci C., Testa C., Desideri D., Meli M.A., Roselli C. (1994). "Distribuzione verticale ed inventari de Pu-239,240 in sedimenti di mare profondo del Mediterraneo (Bacino Algerino, Mar Ionio)". En: *Atti del Convegno "La radioattività ambientale nell'area del Mar Mediterraneo"*, 97-105.

Delfanti R., Papucci C., Vives i Battle J., Downes A.B., Mitchell P.I. (1994). "Distribution of ¹³⁷Cs and transuranics elements in seawater of the western Mediterranean sea (Algerian basin, Balearic sea)". En: *The Radiological Exposure of the Population of the European Community to Radioactivity in the Mediterranean sea. Marina-Med Project*. ISBN 92-826-8398-2, 415-440.

Delfanti R., Desideri D., Martinotti W., Assunta M., Papucci C., Queirazza G., Testa C., Triulzi C. (1995). "Plutonium concentration in sediment cores collected in the Mediterranean sea". *The Science of the Total Environment* 173/174, 187-193.

Delfanti R., Papucci C. (1995). "Inventories of ^{239,240}Pu in slope and deep-sea sediments from the Ionian and the Algerian basins". *Rapp. Comm. Int. Mer Med.*, 34, 225.

Desideri D., Meli M.A., Nonnis Marzano F., Roselli C., Testa C., Triulzi C., Vaghi M. (1994). "Isotopi radioattivi dello stronzio, del cesio e del plutonio in sedimenti dell'Alto Adriatico". En: *Atti del Convegno "La radioattività ambientale nell'area del Mar Mediterraneo"*, 105-111.

- Duursma E.K., Gross M.G. (1971). "Theoretical, experimental and field studies concerning diffusion of radioisotopes in sediments and suspended solid particles of the sea. Methods and experiments" Netherlands Journal Sea Research, 4, 395.
- Dyer K.R. (1986). "Coastal and estuarine sediment dynamics". John Wiley Eds., Chichester, U.K.
- ECT (1982). "Encyclopedia of Chemical Technology", vol. 18, John Wiley & Sons Eds., EEUU.
- Edgington D.N. (1981). "A review of the persistence of long-lived radionuclides in the Marine Environment-Sediment/Water Interactions". En: Impacts of Radionuclides Releases into the Marine Environment. IAEA-SM-248/125, Vienna, 67-91.
- Egorov V.N., Polikarpov G.G., Stokozov N.A., Kulebakina L.G., Kulev Yu. D. (1993). "Distribution of artificial radionuclides in the Black sea and assessment of ^{137}Cs to the seas of the Mediterranean basin through the Bosphorous". Marina-Med Meeting of the EC Experts, Toulon (France).
- Eichrom Industries, Inc. (1993). "Material Safety Data Sheet". Darien, IL, (EEUU).
- Emelyanov E.M. (1972). "Principal types of recent bottom sediments in the Mediterranean sea: their mineralogy and geochemistry". In: The Mediterranean Sea: a Natural Sedimentation Laboratory. Stanley D.J., Dowden, Hutchinson & Ross Eds. Stroudsburg, 355-386.
- Emery K.O., Heezen B.C., Allan T.D. (1966). "Bathymetry of the Eastern Mediterranean". Deep Sea Research, 13, 173-192.
- Florou H., Chauloulou C., Trabidou G., Zafropoulou A., Lykomitrou C., Michaelas S. (1994). "The ^{137}Cs inventory in the Aegean sea". En: The Radiological Exposure of the Population of the European Community to Radioactivity in the Mediterranean sea. Marina-Med Project. ISBN 92-826-8398-2, 393-401.
- Font J. (1987). "Nuevos aspectos del estudio de la circulación marina en el Mediterráneo noroccidental". Informes Técnicos de Investigación Pesquera, 141. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Barcelona, 3-28.
- Fowler S.W., Noshkin V.E., Gastaud V.E., La Rosa J. (1994). "Vertical transport and inventories of plutonium and americium in the northwestern Mediterranean sea". En: Proceedings of the Seminar on Environmental Radioactivity in the Area of the Mediterranean Sea. Triulzi & Marzano Eds., Isola del Giglio, Italia.
- Fukai R., Ballestra S., Vas D. (1980). "Distribution of ^{137}Cs in the Mediterranean sea". En: Management of the Environment. Wiley Eastern Ltd., New Delhi-Bombay, 353-360.
- Fukai R., Holm E., Ballestra S. (1979). "A note on vertical distribution of plutonium and americium in the Mediterranean sea". Oceanologica Acta 2, 129-132.
- Gadner W.D. (1989). "Baltimore canyon as a modern conduit of sediment to the deep sea". Deep Sea Research, 36, 323-358.
- García-Toraño E. (1996). "A comparative study of minimization methods in the fitting of alpha-particle spectra". Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 369, 608.
- Gascó C. (1988). "Procedimiento para la determinación de Pu en muestras de sedimento". CIEMAT/MA-17.

- Gascó C. (1990). "Estudio de la distribución de plutonio en el ecosistema marino de Palomares después de una descarga accidental de un aerosol de transuránidos". Colección de la Universidad Complutense de Madrid. Tesis Doctoral 104/91. M-11189-1991.
- Gascó C. (1994). "Procedimiento para determinación radioquímica de Am-241 en sedimentos (nivel de actividad poseso radiactivo) utilizando extracción cromatográfica". CIEMAT-PR-X3-06.
- Gascó C. (1995). "Procedimiento para determinación indirecta de Pu-241 en muestras ambientales". CIEMAT-PR-X3-09.
- Gascó C., Antón M.P. (1995). "Cálculo de la incertidumbre asociada al recuento en medidas de radioactividad ambiental y funciones basadas en ella. Procedimiento práctico". Informe Técnico CIEMAT 775.
- Gascó C., Antón M.P. (1996). "Revisión de los criterios para la determinación de la concentración de la actividad mínima detectable (AMD) de radionucleidos alfa en muestras ambientales". Informe Técnico CIEMAT 808.
- Gascó C., Antón M.P., Álvarez A., Navarro N., Salvador S. (1994). "Método analítico para la determinación de Am-241 en muestras biológicas y sedimentos marinos mediante uso de una columna con extractante orgánico". Report CIEMAT 745, ISSN 0214-087X.
- Gascó C., Antón M.P., Espinosa A., Aragón A., Alvarez A., Navarro N., Garcia-Torano E. (1997). "Procedures to define Pu isotopic ratios characterizing a contaminated area in Palomares (Spain)". Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 222, No. 1-2. 81-86.
- Gascó C., Antón M.P., Romero L. (1994). "Radiocología de transuránidos en el Mediterráneo español". Radioprotección 1. 21-29.
- Gascó C., Antón M.P., Rivas P. (1995). "Man-made radioactivity in the Almanzora gulch and beach-edge of Palomares, Spain". Radiation Protection Dosimetry. 58(4), 301.
- Gascó C., Irazo E., Romero L. (1992). "Transuranics transfer in a Spanish marine ecosystem". Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 156 (1), 151-163.
- Gascó C., Romero L., Mingarro E., Lobo A.M. (1992). "Geochemical aspects and distribution of long-lived radionuclides in marine sediments from Palomares". Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 161 (2), 389-400.
- González, J.A. (1995). "Criterios estadísticos para la presentación de resultados". En: Curso de Medidas de Radionucleidos en CCNN. CIEMAT, Madrid.
- Hallstadius L. (1984). "A method for the electrodeposition of actinides". Nuclear Instruments and Methods in Physics Research 223, 266-267.
- Hardy E.P., Krey P.W., Volchok H.L. (1973). "Global inventory and distribution of fallout plutonium". Nature 241. 444-445.
- Hetherington J.A. (1978). "The uptake of plutonium nuclides by marine sediments". Marine Science Communication. 4, 239-274.
- Higgo J.W., Rees L.V., Cronan D.S. (1983). "Sorption of americium and neptunium by deep sea sediments". Radioactive Waste Management and the Nuclear Fuel Cycle. 4, 73-102.

- Holm E., Ballestra S., Fukai R. (1979). "A method for ion-exchange separation of low levels of americium in environmental materials". *Talanta* 26, 791-94.
- Holm E., Ballestra S., Fukai R., Beasley T.M. (1980). "Particulate plutonium and americium in Mediterranean surface waters". *Oceanologica Acta*, vol. 3, No. 2, 157-160.
- Holm E., Gastaud J., Oregioni B. (1987). "Chemical partitioning of plutonium and americium in sediments from the Thule region (Greenland)". En: *Radionuclides: a Tool for Oceanography*. Elsevier Applied Science Publishers, U.K.
- Horwitz E.P. (1992). "New chromatographic materials for determinations of actinides, strontium and technetium in environmental, bioassay and nuclear waste samples". Department of Energy, USA.
- IAEA-TECDOC (1970). "Reference methods for marine radioactivity studies I. No. 118. International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria.
- IAEA-TECDOC (1975). "Reference methods for marine radioactivity studies II. No. 169. International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria.
- IAEA-MEL (1974). "Progress report on the intercalibration of analytical methods on marine environmental samples". International Atomic Energy Agency, Marine Environmental Laboratory Monaco.
- IAEA-TECDOC (1985). "The behaviour of radionuclides released into coastal waters". No. 329. International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria.
- IAEA (1986). "Summary report on the post-accident review meeting on the Chernobyl accident". Safety Series No. 75, INSAG-1. Vienna.
- IAEA-TECDOC (1988). "Inventory of selected radionuclides in the oceans". No. 481 International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria.
- IGME (1982). "Mapa geológico de la plataforma continental española y zonas adyacentes: Almería-Garrucha y Chella-Los Genoveses". Servicio de Publicaciones del Ministerio de Industria y Energía, Madrid.
- Iranzo E., Salvador S., Iranzo C.E. (1987). "Air concentrations of ^{239}Pu and ^{240}Pu and potential radiations doses to persons living near Pu-contaminated areas in Palomares, Spain". *Health Physics* 52 (4), 453-461.
- Iu K.L., Pulford I.D., Duncan H.J. (1981). "Influence of waterlogging and lime or organic matter on the distribution of trace metals in an acid soil". *Plant and Soil* 59, 317-326.
- Jeandel C., Martin J.M., Thomas A.J. (1981). "Les radionuclides artificiels dans les estuaires français". En: *Impacts of Radionuclide Releases into the Marine Environment*. IAEA-SM-248/123, Vienna, 15-32.
- Jennings C.D., Delfanti R., Papucci C. (1985). "The distribution and inventory of fallout plutonium in sediments of the Ligurian sea near La Spezia, Italy". *Journal of Environmental Radioactivity* 2, 293-310.
- JCPDS (1984). "Powder Diffraction Files" Hanawalt Method Inorganic. Swarthmore Eds., PA, EEUU.

- Kathren R.L. (1984). "Radioactivity in the environment: sources, distribution and surveillance". Harwood Academic Publishers. ISBN 3-7186-0203-2.
- Keller G.H., Lambert D.N. (1972). "Geotechnical properties of submarine sediments, Mediterranean sea". En: *The Mediterranean Sea: a Natural Sedimentation Laboratory*. Stanley D.J., Dowden, Hutchinson & Ross Eds., Stroudsburg, 401-415.
- Kressin I.K., Moss W.D., Campbell E.E., Schulte H.F. (1975). "Plutonium-242 vs. Plutonium-236 as an analytical tracer". *Health Physics* 28, 41-47.
- Lacombe, H., Tchernia P. (1972). "Caractères Hydrologiques et Circulation des Eaux en Méditerranée". In: *The Mediterranean Sea: a Natural Sedimentation Laboratory*. Stanley D.J., Dowden, Hutchinson & Ross Ed., Stroudsburg, 25-36.
- Langham W.H. (1970). "Technical and laboratory support". *USAF Nuclear Safety* 65, 36.
- Levy F., CClech A., Giordani J.M., Mistral J.P. (1993). "Control and discharge of radioactive liquid effluents from the Marcoule complex". En: *Proceedings of Seminar on Environmental Impacts of Nuclear Installations*, Fribourg, France.
- Livens F.R., Baxter M.S. (1988). "Chemical associations of artificial radionuclides in Cumbrian soils". *Journal of Environmental Radioactivity* 7, 75-86.
- Livens F.R., Baxter M.S., Allen S.E. (1987). "Association of plutonium with soil organic matter". *Soil Science*, vol. 144, No. 1, 24-28.
- Livingston H.D., Bowen V.T., Mann D.R. (1974). "Analytical procedures for transuranic elements in sea water and marine sediments". *Am. Chem. Soc. Symp. Anal. Methods in Oceanography*.
- Livingston H.D., Bowen V.T. (1976). "Americium in the marine environment, relationships to plutonium". En: *Environmental Toxicity of Aquatic Radionuclides: Models and Mechanisms*. Miller M.W. & Stannard J.N. Eds, 107-130.
- Livingston H.D., Bowen V.T., Burke J.C. (1977). "Fallout radionuclides in Mediterranean sediments". C.I.E.S.M., Split, Yugoslavia.
- Livingston H.D., Casso S.A., Bowen V.T., Burke J.C. (1978). "Soluble and particle-associated fallout radionuclides in Mediterranean water and sediments". CONF-7811149-1.
- Livingston H.D. y Buessler K.O. (1988). "Characteristics of Chernobyl fallout in the southern Black sea". En: *Radionuclides: a Tool for Oceanography*. Elsevier Applied Science. ISBN 1-85166-2987.
- Maldonado A. (1972). "El delta del Ebro: estudio sedimentológico y estratigráfico". *Boletín de Estratigrafía*, 1, 486.
- Margalef, R. (1985). "Introduction to the Mediterranean". In: *Western Mediterranean: Key Environments*. Ed. R. Margalef. Universidad de Barcelona, 1-17.
- MARINA-MED (1994). *Radiation Protection* 70. "The radiological exposure of the population on the European Community to radioactivity in the Mediterranean sea". Report EUR 15564 EN.
- Martin J.M., Nirel P., Thomas A.J. (1987). "Sequential extraction techniques: promises and problems". *Marine Chemistry* 22, 313-341.

- Martin J.M., Thomas A.J. (1990). "Origins, concentrations and distributions of artificial radionuclides discharged by the Rhone river to the Mediterranean sea". *Journal of Environmental Radioactivity* 11, 105-139.
- Martínez A., Romero L., Palomares J. (1991). "Calibración de un detector coaxial de germanio tipo N y aplicación a la datación de sedimentos marinos". *Anales de Física serie-B No. 84/90F*.
- Martínez-Aguirre A., García-León M. (1994). "Identification of anthropogenic emissions of U and Th on the composition of sediments in a river/estuarine system in Southern Spain". *Journal of Environmental Radioactivity* 23, 231-248.
- Mathew E., Matkar V.M., Pillai K.C. (1981). "Determination of plutonium, americium and curium in environmental materials". *Journal of Radioanalytical Chemistry*, vol. 62, No. 1-2, 267-78.
- Matkar V.M., Narayanan U., Bhat I.S., Pillai K.C. (1992). "Geochemical association of plutonium in sediments in the Trombay coastal environment". *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 156, 119.
- McKay W.A., Baxter M.S. (1985). "The partitioning of Sellafield-derived radiocaesium in Scottish coastal sediments". *Journal of Environmental Radioactivity* 2, 93-114.
- McLaren R.G., Crawford D.V. (1973). "Studies in soil copper: the fractionation of copper in soils". *Journal of Soil Science* 24, No. 2, 172-181.
- Med '91 Cruise Report (1991). Delfanti R. y Papucci C. Eds. ENEA- La Spezia (Italia)
- Med '92 Cruise Report (1992). Delfanti y Papucci Eds. ENEA- La Spezia (Italia)
- Merino J. (1997). "Estudios sobre el ciclo del plutonio en ecosistemas acuáticos". Tesis Doctoral. Colección de la Universidad Autónoma de Barcelona.
- Mitchell P.I., Vives i Battle J., Downes A.B., Sanchez-Cabeza J.A., Merino Pareja J., Delfanti R., Papucci C. (1994). "Chemical speciation and colloidal association of plutonium in the western Mediterranean water column and the Palomares area". En: *The Radiological Exposure of the Population of the European Community to Radioactivity in the Mediterranean sea*. Marina-Med Project. ISBN 92-826-8398-2, 441-454.
- Molero J. (1992). "Comportamiento y distribución de los radionucleidos de vida larga en ecosistemas marinos. Estudio relativo a radiocesio y a los transuránidos plutonio y americio en el entorno ambiental de la costa mediterránea española". Tesis Doctoral. Colección de la Universidad Autónoma de Barcelona.
- Molero J., Sanchez-Cabeza J.A., Merino J., Pujol Ll., Mitchell P.I., Vidal-Quadras A. (1995). "Vertical Distribution of radiocaesium, plutonium and americium in the Catalan sea (Northwestern Mediterranean)". *Journal of Environmental Radioactivity* 26, No. 3, 205-216.
- Molero J., Sanchez-Cabeza J.A., Merino J., Vives i Battle J., Mitchell P.I., Vidal-Quadras A. (1995). "Particulate distribution of plutonium and americium in surface waters from the Spanish Mediterranean coast". *Journal of Environmental Radioactivity* 28, No. 3, 271-283.
- Molero J., Sánchez-Cabeza J.A., Merino J. (1996). "Impacto del accidente de Chernobyl en el Mediterráneo noroccidental: alteración de los niveles de ^{137}Cs y ^{134}Cs en la costa mediterránea española". *Radioprotección: Comunicaciones del VI Congreso de la Sociedad Española de Protección Radiológica*, 103-105.

- Moreno A., Navarro E., Senet F. (1989). "Gamma radioactivity in the Júcar river sediments during the period 1981-1985". En: Proceedings of the 1st. International Conference on Environmental Radioactivity in the Mediterranean Area. Barcelona, 359-369.
- Murray C.N. y Fukai R. (1975). "Adsorption-desorption characteristics of plutonium and americium with sediment particles in the marine environment. Studies using Pu-237 and Am-241". En: Impacts of Radionuclide Releases into the Marine Environment. IAEA-SM-198/25, Vienna.
- Murray C.N., Fukai R. (1978). "Measurement of $^{239,240}\text{Pu}$ in the north western Mediterranean". Estuary Coastal Marine Science 6, 145-151.
- Nelson D.M., Lovett M.B. (1981). "Measurements of the oxidation state and concentration of plutonium in interstitial waters of the Irish Sea". En: Impacts of Radionuclide Releases into the Marine Environment. IAEA-SM-248/145, Vienna, 105-118.
- Nelson D.M., Carey A.E., Bowen V.T. (1984). "Plutonium oxidation state distribution in the Pacific ocean during 1980-1981". Earth and Planetary Science Letters 68, 422-430.
- Nikitin A.I., Medinitsev I., Chumichev V.N. (1989). "Radioactive pollution of the Black sea as a consequence of the Chernobyl NPP accident on the state of October 1986". Atomnaya Energiya 65 (2), 134-137.
- Noshkin V.E. (1980). "Transuranium radionuclides in components of the benthic environment of Enewetak atoll". En: Transuranics Elements in the Environment. W.C. Hanson Eds. DOE/TIC 22800.
- Onishi Y., Serne R.J., Arnold E.M., Cowan C.E., Thompson F.L. (1981). "Critical review: radionuclide transport, sediment transport and water quality mathematical modelling and radionuclide adsorption/desorption mechanisms". NUREG/CR-1322. PNL-2901, Washington, EEUU.
- Osterberg C.L. (1982). "Why not in the Ocean". IAEA Bulletin 24 (2), 30.
- Palanques A. (1987). "Dinámica sedimentaria, mineralogía y microcontaminantes inorgánicos de las suspensiones y de los sedimentos superficiales en el margen continental del Ebro". Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Cataluña.
- Palanques A., Drake D.E. (1990). "Distribution and Dispersal of Suspended Particulate Matter on the Ebro Continental Shelf, Northwestern Mediterranean Sea". Marine Geology, 95. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 193-206.
- Palanques A., Maldonado A. (1985). "Sedimentología y evolución del valle-abanico de Valencia (Mediterráneo noroccidental)". Acta Geológica Hispánica. 20 (1), 1-19.
- Palomares J. (1996). "Espectrometría gamma. Medidas ambientales". En: Curso de Medida de la Radiactividad en Muestras Ambientales. Instituto de Estudios de la Energía. CIEMAT, Madrid.
- Papucci C., Jennings C.D., Lavarello O. (1986). "A modified box-corer and extruder for marine pollution studies". Continental Shelf Research 6, 671-75.
- Papucci C., Charmasson S., Delfanti R., Gascó C., Mitchell P., Sánchez-Cabeza J.A. (1996). "Time evolution and levels of man-made radioactivity in the Mediterranean sea". En: Radionuclides in the Oceans. Inputs and Inventories. Guéguéniat, Germain & Métivier Eds, 177-197.
- Parrilla G., Kinder T.H., Preller R.H. (1986). "Deep and intermediate water in the western Alborcan sea". Deep-Sea Research vol. 33, 1, 55-88.

- Pentreath R.J. (1988). "Sources of artificial radionuclides in the marine environment". En: Radionuclides: a Tool for Oceanography. Elsevier Applied Science. ISBN 1-85166-2987.
- Perkins R.W., Thomas C.W. (1980). "Worldwide fallout". En: Transuranic Elements in the Environment. DOE-TIC-22800. U.S. Department of Energy, 53-82.
- Pillai K.C. (1975). "Determination of plutonium in the marine environment". IAEA, 97-105.
- Polikarpov G.G. (1973). "Radioecology of marine plants and animals". En: Radiocology. Klechkovskii V.M., Polikarpov G.G. y Aleksakhin R.M. Eds. Wiley, NY.
- Residuos Radiactivos (1989). Empresa Nacional de Residuos Radiactivos. Unidades Temáticas Ambientales de la Dirección General de Medio Ambiente. ISBN 84-7433-608-2.
- Rodríguez J. (1982). "Origen, circulación y evolución histórica de las masas de agua mediterráneas". En: Oceanografía del mar Mediterráneo. Ed. Pirámide, Madrid, 41-67.
- Romero L. (1988). "Procedimiento para determinación de Am-241 en muestras ambientales de sedimento". CIEMAT-PR-X3-01.
- Romero L. (1990). "Procedimiento para determinación indirecta de Pu-241". CIEMAT-PR-X3-02.
- Romero L. (1991). "Estudio del transporte tierra-mar de elementos transuránicos. Aplicación al accidente de Palomares (Almería) de 1966". Tesis Doctoral. Colección de la Universidad Complutense de Madrid.
- Romero L., Lobo A.M., Holm E. (1992). "New aspects on the transuranics transfer in the Palomares marine environment". Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 161 (2), 489-494.
- Romero L., Lobo A.M., Holm E., Sánchez J.A. (1992). "Transuranics contribution off Palomares coast: tracing history and routes to the marine environment". En: Radionuclides in the Study of Marine Processes. Elsevier Science Publishers, U.K. ISBN 1-85166-707-5, 245-253.
- Salat J., Font J. (1985). "Masses d'aigua i circulació a la Mediterrània". En: Quaderns d'ecologia aplicada. L'oceanografia: Introducció a l'ecologia marina mediterrània. Diputació de Barcelona, Servei del Medi Ambient, 61-98.
- Sanchez A.L., Schell W.R., Sibley T.H. (1981). "Distribution coefficients for radionuclides in aquatic environments". NUREG/CR-1852, vol. 5. College of Fisheries, University of Washington.
- Sánchez-Cabeza J.A., Merino J., Molero J., Pujol LL, Mitchell P.J. (1994). "On the use of ^{137}Cs as a tracer of the Liguro-Provençal-Catalan current". En: The Radiological Exposure of the Population of the European Community to Radioactivity in the Mediterranean sea. Marina-Med Project. ISBN 92-826-8398-2, 597-610.
- Santschi P., Li Y., Adler D.M., Amdurer M., Bell J., Nyffeler U.P. (1983). "The relative mobility of natural (Th, Pb and Po) and fallout (Pu, Am, Cs) radionuclides in the coastal marine environment: results from model ecosystems (MERL) and Narragansett Bay". Geochimica Cosmochimica Acta 47, 201-210.
- Schell W.R. (1982). "Dating recent (200 years) events in sediments from lakes, estuaries and deep ocean environments using lead-210". En: Nuclear and Chemical dating techniques: interpreting the environmental record. Lloyd A. Currie Ed., NY.

- Schell W.R., Barnes R.S. (1986). "Environmental isotope and anthropogenic tracers of recent lake sedimentation". En: Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, vol. 2. Elsevier Science, Amsterdam, 169-206.
- Schell W.R., Lowman F.G., Marshall R.P. (1980). "Geochemistry of transuranic elements at Bikini atoll". En: Transuranic Elements in the Environment. W.C. Hanson Ed. DOE/TIC-22800.
- Schell W.R., Sanchez A., Sibley T.H., Clayton J.R. Jr. (1980). "Distribution coefficients for radionuclides in aquatic environments. Adsorption and desorption studies of Ru-106, Cs-137, Am-241, Sr-85, Pu-237 in marine freshwater systems". NUREG/CR-0803. College of Fisheries, University of Washington.
- SCOPE (1992). "Radioecology after Chernobyl: biogeochemical pathways of artificial radionuclides". Sir Frederick Warner & Roy M. Harrison Eds. ISBN 0-471-93168-3.
- Scott M.R., Salter P.F. (1988). "Distribution of actinide elements in sediments: leaching studies". DOE/ORO-3852-39, 15-37.
- Seaborg G.T., Katz J.J., Manning W.M. (1949). "The Transuranium elements". McGraw-Hill Ed., New York, USA.
- Singh N.P. (1986). "Radiochemical procedures for the determination of actinides in biological and environmental samples". Personal communication.
- Singh N.P., Linsalata P., Gentry R., Wrenn M.E. (1979). Analytical Chimica Acta 111, 265-74.
- Sill C.W. (1975). "Some problems in measuring plutonium in the environment". Health Physics, 29, 619-26.
- Smith L.L., Crain J.S., Yaeger J.S., Horwitz E.P., Diamond H., Chiarizia R. (1995). "Improved separation method for determining actinides in soil samples". Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, vol. 194, No. 1, 151-156.
- Stanners D.A., Aston S.R. (1981). "Factors controlling the interactions of Cs-137 with suspended and deposited sediments in estuarine and coastal environments". En: Impacts of Radionuclide Releases into the Marine Environment. IAEA-SM-248/141, Vienna, 131-141.
- Talvitie N.A. (1971). "Radiochemical determination of plutonium in environmental and biological samples by ion exchange". Analytical Chemistry, vol. 43, No. 13, 1827-30.
- Talvitie N.A. (1972). "Electrodeposition of actinides for alpha spectrometric determination". Analytical Chemistry vol. 44, No. 2, 280-283.
- Tanarro A. (1986). "Radiaciones ionizantes. Instalaciones radiactivas y de rayos-X". Ediciones Junta de Energía Nuclear, Madrid. ISBN 84-505-4127-1.
- Travesí A. (1996). "Espectrometría gamma. Fundamentos". En: Curso de Medida de la Radiactividad en Muestras Ambientales. Instituto de Estudios de la Energía, CIEMAT, Madrid.
- Travesí A., Gascó C., Pozuelo M., Palomares J., García M.R., Villar L.P. (1997). "Distribution of natural radioactivity within an estuary affected by releases from the phosphate industry". En: Fresh Water and Estuarine Radioecology. Desmet *et al.* Eds, Elsevier Science 279-291.
- UNSCEAR (1982). "Ionizing radiation: sources and biological effects". United Nations, N.Y.

- UNSCEAR (1988). "Sources, effects and risks of ionizing radiation". United Nations, N.Y.
- UNSCEAR (1993). "Sources and effects of ionizing radiation". United Nations, N.Y.
- Walters R.L., Edgington D.N., Hakanson T.E., Hanson W.C., Smith M.H., Whicker F.W., Wildung R.E. (1980). "Synthesis of the research literature". En: *Transuranic Elements in the Environment*. Hanson W.C. Eds. DOE/TIC-22800.
- Wilkins B.T., Green N., Stewart S.P., Major R.O. (1986). "Factors that affect the association of radionuclides with soil phases". En: *Speciation of Fission and Activation Products in the Environment*. Ed. R.A. Bulman and J.R. Cooper, Elsevier Applied Science, Oxford. 101-113.
- Wong K.M. (1971). "Radiochemical determination of plutonium in sea water, sediments and marine organisms". *Analitica Chimica Acta* 56, 355-64.
- Wong K.M., Noshkin V.E., Bowen V.T. (1970). "Radiochemical procedures for the analysis of strontium, antimony, rare earths, cesium and plutonium in sea water samples". IAEA, 119-27.
- Yamamoto M., Momura K., Sakanoue M. (1981). *Radiochemistry Acta* 29, 205.
- Yamato A. (1982). "An anion exchange method for the determination of ^{241}Am and plutonium in environmental and biological samples". *Journal of Radioanalytical Chemistry*, vol. 75, No. 1-2, 265-273.
- Zorc-Armanda M. (1963). "Les masses d'eau de la mer Adriatique". *Acta Adriatica*, 10(3), 1-93.

APÉNDICE

PUBLICACIONES RELATIVAS A ESTA MEMORIA

Geochemical Association of Plutonium in Marine Sediments from Palomares (Spain)

By M. P. Antón*, C. Gascó*, J. A. Sánchez-Cabeza** and L. Pujol**

* Departamento de Geoquímica e Impacto Ambiental, CIEMAT, Avda. Complutense 22, 28040 Madrid, Spain

** Departamento de Física, Universidad Autónoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Barcelona, Spain

Plutonium / Marine environment / Marine sediments / Sequential leaching / Palomares accident

Abstract

The geochemical association of plutonium in sediments from the marine ecosystem of Palomares has been studied. A sequential leaching technique using selective extractants has been employed to determine the percentages of Pu in the following forms: (a) readily available, (b) exchangeable and adsorbed to specific sites, (c) associated with organic matter, (d) sesquioxides, (e) residual. Plutonium was found to be associated mainly with phases (c), (d) and (e), and therefore, appears to be relatively immobile and not readily available to bottom feeding biota. The effect of different source terms on Pu distribution is also discussed.

Introduction

The behavior of transuranics in the marine ecosystem is strongly affected, among other environmental parameters, by their source term: nuclear reprocessing plants, fallout from Chernobyl, fallout from nuclear weapons detonations, or nuclear device accidents [1]. Laboratory and field observations indicate that less than 4% of the plutonium entering the water column remains in solution, exhibiting a pronounced affinity for sediments [2, 3]. The ultimate fate of the plutonium incorporated into the sediments depends on a number of variables, such as pH, Eh, salinity, inorganic and organic ligands. This radionuclide could suffer post-depositional migration, remobilization back to the water column, or get involved in certain biogeochemical reactions [4, 5].

A deeper knowledge of its distribution among the different geochemical phases within the sediment would be very helpful in predicting its possible mobility and might also provide useful information about the mechanisms governing remobilization and bio-availability to organisms.

This paper presents the first results on studies of the geochemical association of plutonium in sediments from the marine ecosystem of Palomares (southeastern Spain). This area became the focus for studies of the behavior and distribution of transuranics after the crash of two USAF aircraft, in 1966.

The non-nuclear explosion of two of the four thermonuclear bombs, released during the accident over the coastal village of Palomares, resulted in the disper-

sal of an aerosol enriched in transuranics. An area of 2.3 km² was contaminated [6]. Later studies carried out in the adjacent marine environment detected particulate contributions from the impact, mostly in the form of hot particles. The pathways and transfer processes from land to the Mediterranean Sea of the contamination have been published in the literature [7-9].

The main objective of the following work is to define the degree of association of plutonium with the major geochemical components of the sediments from Palomares, to assess the potential plutonium mobility under the environmental conditions of this particular area. Further studies will focus on the geochemical behavior of other radionuclides, such as americium and caesium.

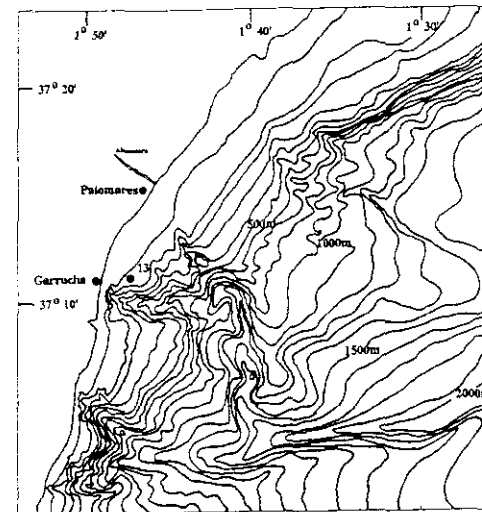
Materials and methods

Sediments from the marine ecosystem of Palomares were collected with a newly designed box-corer [10] while on board the O/V Bannock in July 1991. The cores were sliced into 1 cm thick sections, discarding the outer 1 cm ring to prevent contamination from the sections above. The sediments were dried at 60°C, ball-milled for homogenization and sieved through 1 mm mesh.

For this study, two sections from Station 13 (50 m depth; 37° 11' 21" N 1° 47' 1" W) were selected: PASD13(01) corresponds to the first cm of the core; PASD13(09) is a deeper sector, and it corresponds to the 8-9 cm section. Station 13 is situated South of the Almanzora river mouth and within the Continental Shelf (see map), in an area where enhanced concentrations of transuranics have been found [7].

An aliquot of 10 g was used for the determination of total ^{239,240}Pu and ²⁴¹Pu. This technique [11] involves extraction with a mixture of HNO₃/HF/HF₂, addition of ²⁴²Pu (used to calculate the chemical recovery), separation on anion exchange resins and electrodeposition onto stainless steel discs for alpha counting.

Chemical partitioning of ^{239,240}Pu and ²⁴¹Pu was performed applying a sequential leaching method developed by Cook *et al.* [12] and employed in studies of Pu, Am and Np in a wide range of samples and environments [13, 14]. Briefly, 12 g subsamples were



Map. Location of sampling station 13.

Table 1. Scheme of the leaching of Pu from marine sediments [12]

Fraction	Reagent	Volume (ml/g)
Readily available	CuCl ₂ 0.05 M	20
Exchangeable and specifically adsorbed	CH ₃ -COOH 0.05 M	20
Organically bound	Na ₂ P ₂ O ₇ 0.1 M	100
Oxide bound	NH ₂ CO ₂ H 0.175 M/C ₂ O ₄ H ₂ 0.1 M	75
Residual	HNO ₃ /HF/HCl	75

stirred for 18 h with the appropriate amount of extractant, as shown in Table 1. The supernatant was filtered through a Whatman GF/C filter paper and ²⁴²Pu was added as an internal tracer. Plutonium was then analyzed. The sequential leaching experiments were performed twice on PASD13 (01) and once on PASD13(09).

²⁴¹Pu measurements were carried out with a low background liquid scintillation detection system using pulse-shape discrimination to separate ²⁴¹Pu beta events from alpha events produced by decay of other plutonium isotopes [15].

Quality control was achieved analyzing certified plutonium samples and participating in annual intercalibration exercises organized by IAEA.

Results and discussion

The results of plutonium in total samples and the sum of plutonium extracted by the sequential leaching experiments are shown in Table 2. In Table 3, plutonium isotopic ratios for the two sections analyzed are presented.

In the first section of the core, PASD13(01), the activity of plutonium in the total sample is in reasonably good agreement with the sum of extracted plutonium. The ratio ²³⁹Pu/²⁴⁰Pu (Table 3) clearly indicates the fallout origin of the plutonium, as stated by other authors [16, 17]. The activities found in this section are slightly higher than the average fallout activity calculated for this zone of the Mediterranean Continental Shelf (1.30 ± 0.26 Bq/kg = 1σ) [18]. This increase might be due to an additional input from the fallout deposited on the Almanzora river bed [18].

However, the integrated plutonium activity from the sequential leaching experiment on PASD13(09), is about double of that obtained from total digestion, indicating the presence of an inhomogeneity (Table 2).

In this delimited zone, south of the Almanzora river mouth, a certain number of heterogeneities for Pu and Am have previously been found by Romero *et al.* [9] in the form of "hot spots". The isotopic ratios ²³⁹Pu/²⁴⁰Pu (0.0199 ± 0.003; 0.028 ± 0.037; 0.018 ± 0.021) and ²⁴¹Pu/²³⁹⁺²⁴⁰Pu (1.42 ± 0.46, referred to 1989) confirmed the nuclear device impact as the source term of the extra inputs of transuranics.

Table 2. Pu activity in marine sediments from Palomares expressed in Bq/kg $\pm 1\sigma$.

Sample	Total plutonium		Σ Extracted plutonium		
	^{239}Pu	^{240}Pu	^{239}Pu	^{240}Pu	^{241}Pu
PASD13(01)	3.1 \pm 0.2	0.05 \pm 0.01	2.2 \pm 0.1	0.09 \pm 0.03	BDL
PASD13(09)	5.3 \pm 0.4	0.14 \pm 0.03	1.1 \pm 0.09	0.27 \pm 0.05	29.5 \pm 5.5*

BDL: below detection limit

* activity referred to August 1993.

Table 3. Pu isotopic ratios in marine sediments from Palomares. Uncertainties are $\pm 1\sigma$.

Sample	Total plutonium	Σ Extracted plutonium	
	$^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$	$^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$	$^{239}\text{Pu}/^{241}\text{Pu}$
PASD13(01)	0.2 \pm 0.003	0.04 \pm 0.01	
PASD13(09)	0.03 \pm 0.005	0.024 \pm 0.005	1.6 \pm 0.5*

* ^{241}Pu activity referred to August 1993.Table 4. Sequential plutonium leaching from PASD13(01). Uncertainties are $\pm 1\sigma$.

Fraction	Percentage ^{239}Pu content	Percentage ^{240}Pu content
Readily available	BDL*	BDL*
Exchangeable/adsorbed specific sites	2.5 \pm 0.4	BDL
Organically bound	66.0 \pm 2.3	53.2 \pm 1.0
Oxide bound	22.0 \pm 1.7	22.2 \pm 0.9
Residual	4.4 \pm 2.0	14.4 \pm 16.4

* Below detection limit ^{239}Pu : 0.015 Bq/kg; ^{240}Pu : 0.014 Bq/kg.

In PASD13(09), the heterogeneity found can not be assumed as typical from fallout distribution. As shown in Table 3, the ratio $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ (0.024 \pm 0.005) falls within the range of weapon grade plutonium values and agrees with those obtained for this specific area in former studies [9]. The $^{239}\text{Pu}/^{241}\text{Pu}$ ratio shows a discrepancy from both fallout and nuclear device ratios. However, it suggests a mixed contribution from the two sources mentioned above, since this inhomogeneity has not been physically isolated, but detected after the radiochemical analysis of 12 g of sample.

The sequential leaching percentages obtained for PASD13(01) are listed in Table 4.

Due to the uncertainty of the ^{241}Pu data, our discussion will be based on ^{239}Pu values. The fractions considered most mobile (readily available, exchangeable/adsorbed to specific sites) contain less than 3% of the plutonium. The majority is associated with insoluble organic chelated complexes (66%). Approximately 22% is occluded or co-precipitated with sesqui-

Table 5. Sequential plutonium leaching from PASD13(09). Uncertainties are $\pm 1\sigma$.

Fraction	Percentage ^{239}Pu content	Percentage ^{240}Pu content	Percentage ^{241}Pu content
Readily available	0.09 \pm 0.05	BDL*	2.9
Exchangeable/adsorbed specific sites	3.6 \pm 0.21	3.7 \pm 1.9	2.0
Organically bound	8.23 \pm 0.85	BDL*	8.6 \pm 2.6
Oxide bound	7.23 \pm 0.71	1.7 \pm 1.9	5.1 \pm 2.4
Residual	83.1 \pm 1.52	92.0 \pm 2.7	89.3 \pm 3.6

* Below detection limit ^{241}Pu : 0.044 Bq/kg.

oxides (Al, Mn, Fe), and only 9% appears in the residual fraction (i.e. largely irreversibly held).

The order of association in PASD13(01) is:

Organic > Oxide > Residual > Exchangeable/adsorbed > readily available.

These results are in agreement with observations on "aged" fallout plutonium distribution in samples contaminated by weapons testing [12].

Matkar *et al.* [19] observed that most of the plutonium in the Trombay coastal environment was in the organic and oxide fractions, and only 9% in the residual fraction. In the Cauthess environment, Cook *et al.* [12] observed that 98% of the Pu was associated with organic matter and residual, the majority being with the organic matter.

The results of the sequential extraction performed on PASD13(09) are presented in Table 5. The order of association for this section is:

Residual > Organic > Oxide > Exchangeable/adsorbed > Readily available.

In this deeper section less than 3% of the plutonium is linked with the readily available and exchangeable/specifically adsorption sites fractions. The percentage of Pu organically bound is 8.23%, much lower than the obtained for PASD13(01), which is a surface layer. A decreasing percentage of plutonium associated with organic matter has also been detected by Hofm *et al.* [20] while studying the chemical partitioning of Pu and Am in sediments from Thule.

It is noteworthy, however, that more than 80% of the plutonium extracted in PASD13(09) is in the residual fraction, while in PASD13(01) it was just 9%.

The fact that most of the plutonium appears in the residual fraction leads to suggest that the plutonium found is very refractory, like the one from the aerosol dispersed during the accident, in consistency with our observations. Earlier studies surveying Thule showed that all the heterogeneities (hot particles) detected were in the residual fraction [20].

Conclusions

Sequential leaching experiments performed on sediments from the Palomares marine environment have shown:

- the effect of different source terms on Pu geochemical distribution: fallout plutonium is mainly associated with organic matter and sesquioxides; refractory plutonium from the accident appears in the residual fraction.

- Pu seems to be relatively immobile and not readily available to bottom feeding biota. Therefore, plutonium mobility is restricted to physical dispersion caused by marine currents or slumping phenomena.

Acknowledgements

The authors would like to express their appreciation for the advice and helpful discussions to Dr. Andrew Horseshouse at Paisley College of Technology, as well as to the technician of CIEMAT Mr. Alberto González. This work was supported by E. C. contract FI3PCT920046 ENRESA (Empresa Nacional de Residuos Radiactivos, S.A.) and CICYT (Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología).

References

- Edgington, D. N. Characterization of transuranic elements of environmental levels. In: *Techniques for Identifying Transuranic Speciation in Aquatic Environments* International Atomic Energy Agency, Vienna 193, 1985, p. 3.
- Heinenberger, J. A. The uptake of plutonium nuclides by marine sediments. *Marine Science Communication* 4, 239 (1976).
- Hedbergsson, J. A., Jørgensen, D. R., Lovett, M. B. Some investigations into the behaviour of plutonium in the marine environment. In: *Impact of Nuclear Residues into the Aquatic Environment*. International Atomic Energy Agency, Vienna, STI/PUB/406, 1975, p. 193.
- Walters, R. L., Edgington, D. N., Hakanson, W. C., Hanson, M. H., Smith, F. W., Wheeler, Wildung, R. E. Synthesis of the research literature. In: *Transuranic Elements in the*

- Environment. W. C. Hanson, Ed. Technical Information Center, U.S. D.O.E. 1980.
- Noshkin, V. E. Ecological aspects of plutonium dissemination in aquatic environments. *Health Physics* 22 537 (1972).
- Irizaro, E., Salvador, S., Izquierdo, J. F. An concentrations of ^{239}Pu and ^{240}Pu and potential radiation doses to persons living near Pu-contaminated areas in Palomares, Spain. *Health Physics* 52, 453 (1987).
- García, C., Irizaro, S., Romero, L. Transuranic nuclides in a Spanish marine ecosystem. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 156, 151 (1992).
- Romero, L., Lobo, A. M., Hofm, E. New aspects in the transuranic transfer in the Palomares marine environment. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 161, 489 (1992).
- Romero, L., Lobo, A. M., Hofm, E., Sánchez, J. A. Transuranic contamination of Palomares coast: tracing history and routes to the marine environment. In: *Radiochemicals in the Study of Marine Processes*. Elsevier Science, 2 Publishers of U.K. 1992, p. 245.
- Papoušek, C. *et al.* A modified ^{239}Pu and ^{240}Pu tracer for marine pollution studies. *Cont. Shelf Res.* 6 71 (1986).
- Wong, K. M. Radiochemical determination of plutonium in sea water, sediments and marine organisms. *Acta Chim. Acta* 56, 355 (1971).
- Cook, G. T., Baxter, M. S., Duncan, H. J., Toole, J., Macdonald, R. Geochemical association of plutonium in the Cauthess environment. *Nucl. Instrum. Phys. Rev.* 323, 517 (1984).
- Horseshouse, A. S., Baxter, M. S., Livens, F. R., Duncan, H. J. Transfer of Sellafield-Derived ^{239}Pu and other the Terrestrial Environment. *J. Environ. Radioact.* 14, 147 (1991).
- Livens, F. R., Baxter, M. S. Chemical associations of vertical radionuclides in Cambrian soils. *J. Environ. Radioact.* 7, 75 (1988).
- Riva, T. P., Mitchell, P. L., Vives, J., Balle, J., Sanchez-Cabeza, J. A., McGarry, A. Low-level ^{239}Pu analysis by supported disc liquid scintillation counting. In: *23rd International Symposium*. Eds: Nougay, J. E., Polach, H. A. and Schönhofer, P. Radiocarbon, 1993 in press.
- Perkins, R. W., Thomas, C. W. Worldwide fallout in the Transuranic element in the Environment. Ed. W. C. Hanson 1980.
- Bowen, V. T., Noshkin, V. E., Livingston, H. D., Wiersma, H. L. Fallout radionuclides in the Pacific Ocean: vertical and horizontal distributions, largely from GLOBEC stations. *Earth Planet. Sci. Lett.* 49, 411 (1980).
- Romero, L. Estudio del transporte terráqueo de elementos transuránicos. Aplicación al accidente de Palomares. Tesis doctoral de 1986. PhD Thesis. Ed. Universidad Complutense de Madrid 1991.
- Maitav, V. M., Nagarajan, G., Bhat, J. S., Pillai, K. C. Geochemical association of plutonium in sediments of the Trombay coastal environment. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 156, 119 (1992).
- Hofm, E., Gustaf, J., Oregón, B. Chemical partitioning of plutonium and americium in sediments from the Thule region (Greenland). In: *Radiochemicals in the Study of Marine Processes*. Elsevier Applied Science Publishers, 1992, p. 151.



INTRODUCCIÓN

La incorporación masiva de radionucleidos artificiales (transuránicos y productos de fisión) al medio ambiente se debe a las numerosas detonaciones nucleares en la atmósfera llevadas a cabo durante los años cincuenta y sesenta. Estas explosiones han dado origen a una distribución estratosférica de radionucleidos que se van depositando lentamente en la superficie del planeta. Este tipo de ensayos fue suspendido definitivamente en el año 1980 (1).

Los océanos que cubren el 71% de la superficie del planeta fueron contaminados como consecuencia de estas detonaciones con radiactividad artificial denominada genéricamente como radiactiva

o fallout. Otras fuentes adicionales de radionucleidos son las descargas controladas de instalaciones nucleares (Sellafield, Reino Unido; Marcoule y La Hague, Francia; Trombay, India; CNN en diversos países, etc.) los vertidos enera conocidos de residuos radiactivos realizados por la ex-URSS en los mares de Kara y Barents y las incorporaciones de oridas a accidentes a escala mundial (satélite SNAP 9A) y Oca-1 (Turía, Girona); Palomares, España; Chernobyl, ex-URSS y países afectados por su lluvia radiactiva;

la radiactividad artificial existente en el Mediterráneo proviene del poco rad activo global debido a las explosiones nucleares de los vertidos de las plantas de reprocesado de combustible

irradiado y de las instalaciones nucleares, del transporte tierra-mar del depósito de radionucleidos en los países ribereños afectados por el accidente de Chernobyl de 1986 y del aporte local del accidente de Palomares ocurrido en 1966.

El accidente de Palomares produjo un aerosol de transuránicos que contaminó una extensión de 2,5 Km² (2). El área fue descontaminada mediante la aplicación de una serie de medidas correctoras entre las cuales se destaca la retirada de los 10 primeros centímetros de suelo. En la actualidad, existe una concentración residual de estos elementos en su ecosistema terrestre que si bien no tiene gran importancia desde el punto de vista radiológico permite el estudio de su comportamiento en un medio natural (2).

El transporte al mar de los transuránicos constituyentes del aerosol formado durante la explosión, su arrastre por el oleaje y la continua incorporación por las lluvias del material resuspendido no se había estudiado hasta el año 1985, fecha en la que se inicia el estudio radiológico del medio marino adyacente al lugar del accidente (3).

La radiología de transuránicos en el mar Mediterráneo adquiere especial interés ya que su comportamiento puede ser singular en las condiciones de salinidad, temperatura y productividad biológica de una cuenca semi-cerrada, muy diferentes a las de los océanos, que han sido más estudiados (4).

RADIOECOLOGÍA MARINA

El factor más importante que condiciona la evolución de gran parte de los radionucleidos incorporados al mar es la extensión de la columna de agua de partición y la suspensión de diverso origen de los radionucleidos en ella a altas por una cantidad no insignificante, permitiendo la continuación e incrementando el depósito del fondo marino. Investigaciones llevadas a cabo en diversos años siempre han demostrado que el 4% de los transuránicos que se han incorporado al mar permanecen en él so sólo, permaneciendo principalmente en los sedimentos (5).

El estudio del comportamiento de los radionucleidos en los sedimentos naturales de estos radionucleidos en los sedimentos del fondo marino nos muestra la gran importancia desde el punto de vista radiológico del estudio de su comportamiento en el medio natural (6).

En el presente trabajo se resumen los resultados de la investigación de los radionucleidos en los sedimentos marinos y se comentan algunas características de la contaminación de estos sedimentos. Se presentan también los factores de concentración y coeficiente de transferencia que relaciona el nivel de contaminación de la columna de agua y el nivel de contaminación de los sedimentos (7).

La contaminación química de este medio de estudio, un aspecto de la contaminación de la radiología de transuránicos en el mar Mediterráneo.

METODOLOGÍA

El estudio de la distribución de transuránicos en un ecosistema requiere una clasificación homogénea. El diseño y

establecimiento de una red de muestreo y la utilización de técnicas de muestreo ultrasensibles, sensibles a un estricto control de calidad son requisitos de las investigaciones que deben ser llevadas

Muestreo

La investigación en el ecosistema marino de Palomares ha involucrado en sus últimos campañas de muestreo en la

zona primera a norte del oleaje y en el ancladero de Puerto de Gata (ver Fig. 1) en el verano de 1985. En el muestreo se utilizaron técnicas de muestreo en el fondo de la zona de muestreo por el oleaje y de muestreo en la columna de agua por medio de un dispositivo de transuránicos. Las muestras en la columna de agua se obtienen con un dispositivo de muestreo de tipo "Cobra" (8). En el fondo de Gata se obtienen muestras a diversos niveles de profundidad (estación de muestreo "1" ver Fig. 1).

La segunda campaña de muestreo se

llevó a cabo en San Roque (ver Fig. 1) en el mes de julio de 1985. En este muestreo se estableció un lugar donde puede ser recuperada la máxima concentración de transuránicos. Se muestra el nivel de la estación de muestreo en la columna de agua y en el fondo marino. El sistema de muestreo que utilizamos en esta zona de muestreo también muestra en el fondo de Gata (ver Fig. 1).

La zona de muestreo en el fondo de Gata se estableció en una zona de muestreo en el fondo de Gata (ver Fig. 1) en el verano de 1985. En el muestreo se utilizaron técnicas de muestreo en el fondo de la zona de muestreo por el oleaje y de muestreo en la columna de agua por medio de un dispositivo de transuránicos. Las muestras en la columna de agua se obtienen con un dispositivo de muestreo de tipo "Cobra" (8). En el fondo de Gata se obtienen muestras a diversos niveles de profundidad (estación de muestreo "1" ver Fig. 1).

El muestreo se llevó a cabo en San Roque (ver Fig. 1) en el mes de julio de 1985.

TABLA I. INVENTARIO DE TRANSURANIDOS EN SEDIMENTOS DEL ECOSISTEMA MARINO DE PALOMARES (Bq/m³)

Plataforma Contenedora	Zona de muestreo (Zona de muestreo)	Bq/m ³	
		1985	1986
260 m	1a	100	150
	200 m	100	150
Plataforma	1a	100	150
	200 m	100	150
900 m	1a	100	150
	200 m	100	150

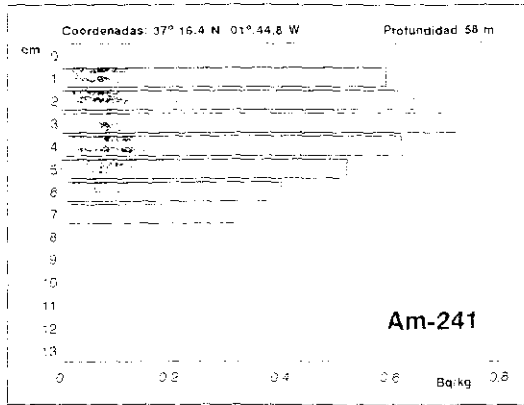


Figura 1. Perfil de concentración de actividades de ^{241}Am en un sedimento de la plataforma continental cercana a Palomares. La contribución de transuránidos se debe exclusivamente a ^{241}Pu .

diadas y en la zona de máxima concentración de partículas en suspensión.

METODOLOGÍA ANALÍTICA

Pretratamiento

Los sedimentos fueron secados a 60°C hasta peso constante. Su homogeneización se realizó molrándolos en un molidor de bolas. Una alícuota de 15 g se separó para el análisis radioquímico de plutonio y americio y el resto para su medida por espectrometría gamma.

El agua de mar fue filtrada a través de un filtro de acetato de celulosa (ϕ 45 μm) y los transuránidos fueron preconcentrados en un papel fúrrico como portador y

precipitando hidróxidos en medio básico. Las muestras biológicas (peces y crustáceos) fueron diseccionadas. Se seleccionó la parte comestible procediéndose posteriormente a su liofilización. El producto liofilizado fue secado hasta peso constante y calcinado a 500°C. Los transuránidos se analizaron en las cenizas resultantes.

Análisis

La determinación de los transuránidos se llevó a cabo mediante extracción secuencial con procedimientos normalizados del CEMATE (10,11) en un litro aproximado de 600 muestras. La medida se realizó mediante espectrometría alfa con detectores semiconductores de barrera de silicio.

La determinación de americio en las

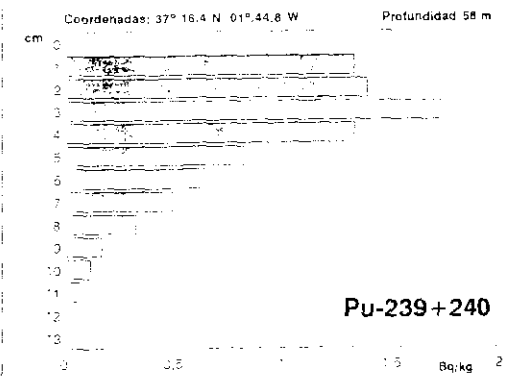


Figura 2. Perfil de concentración de actividades de ^{241}Am en un sedimento de la plataforma continental cercana a Palomares. La contribución de transuránidos se debe exclusivamente al ^{241}Pu radiactivo.

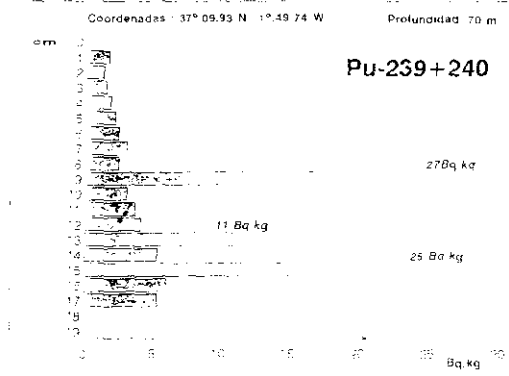


Figura 3. Perfil de concentración de actividades de $^{239}\text{Pu}+^{240}\text{Pu}$ en un sedimento de la plataforma continental cercana a Palomares. La contribución de ^{239}Pu es mayor.

muestras de mayor concentración se aplicó el método de espectrometría gamma con el sistema para lóntanos de PALOMARES (LEPS).

Para los productos de fisión se empleó el método de espesado y el estándar de ^{241}Am en cantidad equivalente al número de muestras por el método de alícuotas. Este método se aplicó en el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA).

RESULTADOS

Los resultados de la concentración de actínidos, los transuránidos por unidad de superficie en la plataforma continental y el agua dulce del ecosistema marino de Palomares se recogen en la Tabla

1. En el estudio de los sedimentos se observó una gran actividad de ^{239}Pu en la primera explotación nuclear, que disminuyó con las sucesivas explotaciones de sedimentos. En esta zona se observó una actividad de ^{239}Pu de 270 Bq/kg a 10 cm de profundidad y 11 Bq/kg a 12 cm de profundidad.

La actividad de americio en el sedimento de la plataforma continental y el agua dulce del ecosistema marino de Palomares se recogen en la Tabla

2. Como actividad por ^{239}Pu se observó una gran actividad de americio en la primera explotación nuclear, que disminuyó con las sucesivas explotaciones. En esta zona se observó una actividad de americio de 25 Bq/kg a 14 cm de profundidad.

Las Figuras 1, 2 y 3 muestran el perfil de concentración de actividades de ^{241}Am en un sedimento de la plataforma continental cercana a Palomares. En la zona de máxima concentración de americio se observó una actividad de ^{241}Am de 0,8 Bq/kg a 2 cm de profundidad y 0,2 Bq/kg a 13 cm de profundidad.

El perfil de concentración de $^{239}\text{Pu}+^{240}\text{Pu}$ en un sedimento de la plataforma continental y el agua dulce del ecosistema marino de Palomares se recogen en la Tabla 3. En esta zona se observó una actividad de $^{239}\text{Pu}+^{240}\text{Pu}$ de 270 Bq/kg a 10 cm de profundidad y 11 Bq/kg a 12 cm de profundidad.

En los estudios de los transuránidos en el agua dulce del ecosistema marino de Palomares se observó una actividad de americio de 0,2 Bq/kg a 13 cm de profundidad y 0,8 Bq/kg a 2 cm de profundidad.

TABLA II. RELACIONES ISOTÓPICAS EN SEDIMENTOS DE LA PLATAFORMA CONTINENTAL CERCANA A PALOMARES

		Peso corporal g/total	Actividad Bq/organismo
Pu	Pa	0,64	0,15
Am	Pa	0,40	0,50



crustáceos (60-100 l/kg), agua bebas (50-100 l/kg) y el cociente de transferencia agua-sedimento ($K_{ds}=10^4-10^6$ l/kg) concuerdan con los recogidos en la bibliografía (17-18) y muestran claramente los bajos factores de concentración que tienen las especies más consumidas por los habitantes de la zona (Figura 7).

CONCLUSIONES

Del estudio detallado de toda la zona marina adyacente a Palomares se puede concluir que:

- Se ha confirmado el transporte tierra-mar de elementos transuránicos después del accidente de Palomares con una distribución inhomogénea en las zonas marítimas de la plataforma continental "afectada". Las rutas de transferencia más probables han sido el transporte por arrastre de los suelos de Palomares debido a las mareas altas en la zona, y el depósito directo del aerosol en el mar en el momento del impacto.
- Los inventarios globales de Pu y Am en la zona de la plataforma no afectada por el accidente son comparables a los de otras áreas del Mediterráneo y decrecientes con la profundidad. Al sur de la desembocadura del río Almanzora se obtienen los inventarios más elevados debido a la contribu-

ción adicional de transuránicos procedentes del accidente ocurrido en 1966.

- Se estima de manera aproximada, que el aporte de transuránicos en la zona sur de la desembocadura del río Almanzora debido a este accidente es unas tres veces mayor que el producido por el peso radiactivo de las pruebas de armamento nuclear.

- Los transuránicos se encuentran en aguas costanas a la costa en una concentración más elevada que en aguas profundas (un factor $\times 2$) y mayoritariamente en suspensión, observándose un porcentaje asociado a partículas en suspensión entre un 1%-6%. Las relaciones isotópicas confirman que el origen del plutonio encontrado en el agua y las partículas es debido al peso radiactivo global. La mayor parte del plutonio y americio transferido al mar procedente del accidente se encuentra ya depositado en los sedimentos porque no se encuentran nichos en la columna de agua en la cual está de acuerdo con los valores experimentales deducidos para el factor de transferencia agua-sedimento. Los sedimentos han actuado en esta zona como sumidero de contaminación vertida.

- La cadena trófica agua ----> partículas en suspensión ----> biota marítima es sencilla pero resiste

a principal vía de transferencia a hombre.

Los niveles de transuránicos hallados en las estaciones superiores de la cadena alimentaria, no difieren de los niveles encontrados en otras zonas del Mediterráneo y proceden del peso radiactivo de carácter global.

En consecuencia, y desde el punto de vista de protección radiológica, la concentración de actividad de Pu y Am encontrada en la zona, permite afirmar que no existe ningún riesgo significativo para la población que pudiera consumir productos marinos procedentes de Palomares.

AGRADECIMIENTOS

Las autoras agradecen al I.F.O. (Instituto Español de Oceanografía) y a la ENCSA (Ente Nacional para las Energías Alternativas) la colaboración prestada en esta investigación, así como a las tripulaciones de los B.O. Barrack y Coprite de Saavedra. Desearían dejar constancia de la magnífica tarea analítica desarrollada por J. Meral y A. González. También quieren expresar su gratitud a J. Gutiérrez por sus sugerencias y, en especial, a D. Carrizo por sus consejos y acertadas observaciones.

Asimismo, desean mencionar la ayuda económica recibida por las Instituciones FNRESA (CICY) y CE, sin la cual esta investigación no hubiera podido llevarse a cabo.

RADIECOLOGÍA MARINA

BIBLIOGRAFÍA

1. IAEA (1979) "Environmental Contamination of the Sea by Radioactive Substances". IAEA, Vienna, 1979, 110 pp.
2. IAEA (1980) "Environmental Contamination of the Sea by Radioactive Substances". IAEA, Vienna, 1980, 110 pp.
3. IAEA (1981) "Environmental Contamination of the Sea by Radioactive Substances". IAEA, Vienna, 1981, 110 pp.
4. IAEA (1982) "Environmental Contamination of the Sea by Radioactive Substances". IAEA, Vienna, 1982, 110 pp.
5. IAEA (1983) "Environmental Contamination of the Sea by Radioactive Substances". IAEA, Vienna, 1983, 110 pp.
6. IAEA (1984) "Environmental Contamination of the Sea by Radioactive Substances". IAEA, Vienna, 1984, 110 pp.
7. IAEA (1985) "Environmental Contamination of the Sea by Radioactive Substances". IAEA, Vienna, 1985, 110 pp.
8. IAEA (1986) "Environmental Contamination of the Sea by Radioactive Substances". IAEA, Vienna, 1986, 110 pp.
9. IAEA (1987) "Environmental Contamination of the Sea by Radioactive Substances". IAEA, Vienna, 1987, 110 pp.
10. IAEA (1988) "Environmental Contamination of the Sea by Radioactive Substances". IAEA, Vienna, 1988, 110 pp.
11. IAEA (1989) "Environmental Contamination of the Sea by Radioactive Substances". IAEA, Vienna, 1989, 110 pp.
12. IAEA (1990) "Environmental Contamination of the Sea by Radioactive Substances". IAEA, Vienna, 1990, 110 pp.
13. IAEA (1991) "Environmental Contamination of the Sea by Radioactive Substances". IAEA, Vienna, 1991, 110 pp.
14. IAEA (1992) "Environmental Contamination of the Sea by Radioactive Substances". IAEA, Vienna, 1992, 110 pp.
15. IAEA (1993) "Environmental Contamination of the Sea by Radioactive Substances". IAEA, Vienna, 1993, 110 pp.
16. IAEA (1994) "Environmental Contamination of the Sea by Radioactive Substances". IAEA, Vienna, 1994, 110 pp.
17. IAEA (1995) "Environmental Contamination of the Sea by Radioactive Substances". IAEA, Vienna, 1995, 110 pp.
18. IAEA (1996) "Environmental Contamination of the Sea by Radioactive Substances". IAEA, Vienna, 1996, 110 pp.
19. IAEA (1997) "Environmental Contamination of the Sea by Radioactive Substances". IAEA, Vienna, 1997, 110 pp.
20. IAEA (1998) "Environmental Contamination of the Sea by Radioactive Substances". IAEA, Vienna, 1998, 110 pp.
21. IAEA (1999) "Environmental Contamination of the Sea by Radioactive Substances". IAEA, Vienna, 1999, 110 pp.
22. IAEA (2000) "Environmental Contamination of the Sea by Radioactive Substances". IAEA, Vienna, 2000, 110 pp.
23. IAEA (2001) "Environmental Contamination of the Sea by Radioactive Substances". IAEA, Vienna, 2001, 110 pp.
24. IAEA (2002) "Environmental Contamination of the Sea by Radioactive Substances". IAEA, Vienna, 2002, 110 pp.
25. IAEA (2003) "Environmental Contamination of the Sea by Radioactive Substances". IAEA, Vienna, 2003, 110 pp.
26. IAEA (2004) "Environmental Contamination of the Sea by Radioactive Substances". IAEA, Vienna, 2004, 110 pp.
27. IAEA (2005) "Environmental Contamination of the Sea by Radioactive Substances". IAEA, Vienna, 2005, 110 pp.
28. IAEA (2006) "Environmental Contamination of the Sea by Radioactive Substances". IAEA, Vienna, 2006, 110 pp.
29. IAEA (2007) "Environmental Contamination of the Sea by Radioactive Substances". IAEA, Vienna, 2007, 110 pp.
30. IAEA (2008) "Environmental Contamination of the Sea by Radioactive Substances". IAEA, Vienna, 2008, 110 pp.
31. IAEA (2009) "Environmental Contamination of the Sea by Radioactive Substances". IAEA, Vienna, 2009, 110 pp.
32. IAEA (2010) "Environmental Contamination of the Sea by Radioactive Substances". IAEA, Vienna, 2010, 110 pp.
33. IAEA (2011) "Environmental Contamination of the Sea by Radioactive Substances". IAEA, Vienna, 2011, 110 pp.
34. IAEA (2012) "Environmental Contamination of the Sea by Radioactive Substances". IAEA, Vienna, 2012, 110 pp.
35. IAEA (2013) "Environmental Contamination of the Sea by Radioactive Substances". IAEA, Vienna, 2013, 110 pp.
36. IAEA (2014) "Environmental Contamination of the Sea by Radioactive Substances". IAEA, Vienna, 2014, 110 pp.
37. IAEA (2015) "Environmental Contamination of the Sea by Radioactive Substances". IAEA, Vienna, 2015, 110 pp.
38. IAEA (2016) "Environmental Contamination of the Sea by Radioactive Substances". IAEA, Vienna, 2016, 110 pp.
39. IAEA (2017) "Environmental Contamination of the Sea by Radioactive Substances". IAEA, Vienna, 2017, 110 pp.
40. IAEA (2018) "Environmental Contamination of the Sea by Radioactive Substances". IAEA, Vienna, 2018, 110 pp.
41. IAEA (2019) "Environmental Contamination of the Sea by Radioactive Substances". IAEA, Vienna, 2019, 110 pp.
42. IAEA (2020) "Environmental Contamination of the Sea by Radioactive Substances". IAEA, Vienna, 2020, 110 pp.
43. IAEA (2021) "Environmental Contamination of the Sea by Radioactive Substances". IAEA, Vienna, 2021, 110 pp.
44. IAEA (2022) "Environmental Contamination of the Sea by Radioactive Substances". IAEA, Vienna, 2022, 110 pp.
45. IAEA (2023) "Environmental Contamination of the Sea by Radioactive Substances". IAEA, Vienna, 2023, 110 pp.
46. IAEA (2024) "Environmental Contamination of the Sea by Radioactive Substances". IAEA, Vienna, 2024, 110 pp.
47. IAEA (2025) "Environmental Contamination of the Sea by Radioactive Substances". IAEA, Vienna, 2025, 110 pp.

Método analítico para la determinación de ^{241}Am en muestras biológicas y sedimentos marinos mediante uso de una columna con extractante orgánico

Gascó, C.*
Paz Antón, M.
Álvarez, A.**
Navarro, N.
Salvador, S.

* Unidad de Geoquímica e Impacto Ambiental.
** Unidad de Protección Radiológica.

CENTRO DE INVESTIGACIONES
ENERGÉTICAS, MEDIOAMBIENTALES Y TECNOLÓGICAS

1. INTRODUCCIÓN

La determinación analítica cuantitativa de TU a bajos niveles de concentración se realiza en dos laboratorios diferentes del CIEMAT (Laboratorio de Bioeliminación y Laboratorio de Radioecología Marina), aplicándose a muestras de origen diverso: muestras biológicas y sedimentos marinos.

La determinación de TU en muestras biológicas tiene un extraordinario interés desde el punto de vista de Dosimetría, dada la ausencia de métodos de medida directos en el caso de producirse una contaminación con este tipo de radionucleidos. Las medidas en muestras de orina y heces representan el único dato para la realización, a través del correspondiente modelo metabólico, del cálculo de las dosis. Asimismo, el conocimiento de la concentración de estos radionucleidos en muestras ambientales es el dato fundamental para realizar hipótesis sobre su comportamiento en los diversos ecosistemas.

En la mayoría de las muestras a analizar los radionucleidos suelen encontrarse en microcantidades. El problema analítico consiste, por un lado, en concentrar la cantidad suficiente de radionucleido a determinar y por otro lado de disponer de instrumentación sensible, capaz de evaluar las actividades de los radionucleidos. Ambos factores hacen que las técnicas analíticas sean altamente especializadas y complejas. Estas técnicas incluyen: Adición de trazadores, concentración del elemento, eliminación de interferencias químicas y radioquímicas y preparación de microdepósitos superficiales que permitan la determinación de la actividad. En el ANEXO I se ha realizado una recopilación bibliográfica de distintos esquemas de análisis de este tipo.

La determinación analítica de Pu y Am en distintas matrices, una vez realizado el pretratamiento correspondiente a cada muestra, consiste básicamente en la separación secuencial del plutonio en una resina de intercambio aniónica, en la que se fija y eluye selectivamente. El líquido de carga y lavado posterior de esta columna es el punto de partida para el aislamiento del Am. Este aislamiento se realiza utilizando dos columnas con resinas intercambiadoras de iones. Sin embargo se ha observado que este método de análisis no era efectivo en todos los tipos de muestra por pérdida de rendimiento químico.

Recientemente ha aparecido en el ámbito científico un nuevo compuesto aplicable a la realización de este tipo de determinaciones, que combina la técnica del intercambio iónico con la de la extracción orgánica. Se trata de las columnas suministradas por la firma americana Elchrom, denominadas TRU.Spec.

Se decidió aunar la capacidad técnica de los laboratorios de Bioeliminación y Radioecología Marina para realizar el desarrollo de nuevos métodos de determinación de TU mediante aplicación de este nuevo material.

En esta publicación se han realizado una serie de ensayos experimentales para verificar las condiciones óptimas de uso de este nuevo extractante tanto en el caso de muestras biológicas (heces y orinas) como en el de sedimentos. Las experiencias realizadas incluyen desde el estudio de la elución de los distintos elementos químicos que forman parte de las matrices analizadas, a la elución del americio utilizando ^{241}Am como trazador. Una vez establecidas las condiciones óptimas de empleo de las columnas se han realizado los

análisis utilizando ^{241}Am , que es el trazador habitual en la realización de estos análisis, incluyendo la preparación de las fuentes alfa mediante electrodeposición. Los resultados aquí expuestos serán utilizados para una nueva versión de los procedimientos normalizados.

2. RESUMEN DE LOS MÉTODOS ANALÍTICOS DE SEPARACIÓN DE TU

La elección del método para la determinación de TU depende fundamentalmente de las interferencias que los iones mayoritarios producen en los procesos de extracción y precipitación. Un resumen de los métodos de separación para diversidad de muestras y concentración de actividades se presenta en las tablas 1 a 16.

3. EXPERIMENTAL : RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La parte experimental desarrolla el método analítico para la determinación de Am en la matriz resultante de la separación secuencial del Plutonio, estudiando por una parte las interferencias químicas y por otra, el rendimiento químico y la resolución en los espectros alfa de los diferentes tipos de muestras analizadas.

La determinación analítica de TU en sedimentos marinos consiste en una separación secuencial de ambos radionucleidos a partir de la matriz de sedimentos tratada con una mezcla ácida ($\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{HCl}$) capaz de extraer y disolver el plutonio procedente del peso radiactivo y el origen refractario que pudiera haber en la muestra. El método seleccionado para la extracción secuencial es el denominado método 1, que ha sido sometido al control de garantía de calidad correspondiente. Una síntesis de este método se presenta en la fig. 1 (A). Este método, aún siendo tedioso para el plutonio, tiene la ventaja de proporcionar unos electrodepositos excelentes sin pérdida de resolución en los espectros alfa. La aplicación del método para la determinación de americio no es válida para ciertas muestras, encontrando que tras un largo proceso analítico de separación, que incluye el empleo de dos columnas de intercambio, los rendimientos químicos no son los esperados, con la consiguiente pérdida de tiempo y reactivos.

El método de determinación en muestras biológicas se esquematiza en la fig. 1 (B), y difiere del anterior en la preconcentración de los TU. Estos se precipitan como fosfatos en medio básico, disolviéndose el precipitado con HNO_3 8N. La disolución resultante se pasa por una columna con resina AG 1X8, donde en estas condiciones se fija el plutonio y se eluye el americio. Cuando la muestra biológica es sólida como las heces, éstas se someten a un secado e incineración hasta obtención de cenizas blancas, disolviéndose con HNO_3 8N y realizando ataques adicionales con ácido fluorhídrico si permanece un residuo de sílice.

En ambas matrices (sedimentos y muestras biológicas) el aislamiento del americio se consigue mediante la columna de intercambio empleada para la purificación del plutonio, recogiendo el líquido de carga (HNO_3 8N) y el primer lavado ácido de la columna.

Los ensayos experimentales se realizaron a partiendo de esta fracción, para investigar el comportamiento del Americio en la resina TRU.Spec. en presencia de los cationes interferentes que, procedentes de la matriz, no se han eliminado todavía. Estas columnas contienen óxido de Octyl(fenil)-N,N-diisobutil carboilmilfosfina en un 13% y tributil fosfato, todo ello adsorbido en un ester acrílico polimérico no iónico. El método se basó en los trabajos de Horwitz y los correspondientes realizados por la casa comercial, con cambios en estos procedimientos introducidos en base a nuestra experiencia analítica.

El estudio experimental realizado se ha dividido en tres apartados :

- Comportamiento de distintos elementos metálicos (interferentes químicos del análisis) que componen la matriz más complicada.
- Comportamiento del americio en la columna en presencia de los interferentes químicos constituyentes de la matriz, utilizando ^{241}Am como trazador.
- Estudio de los rendimientos químicos totales con ^{241}Am para los distintos análisis realizados.

3.1 Curvas experimentales de elución de elementos metálicos

La diferencia entre los distintos tipos de muestras es debida a la diversidad de concentraciones de los elementos químicos mayoritarios que componen la matriz original. Estos elementos pueden causar anomalías en la fijación y posterior elución del americio en la columna.

Se han realizado una serie de ensayos experimentales con el propósito de estudiar el comportamiento en la columna de varios interferentes, seleccionándose la matriz de sedimento para la obtención de las curvas de elución. La hipótesis de partida es que la concentración de elementos metálicos interferentes en los sedimentos es la más compleja desde el punto de vista cuantitativo y cualitativo.

El procedimiento seguido para realizar este ensayo fue el siguiente:

Se determinó el contenido total de elementos metálicos existentes en los sedimentos mediante el ataque de una alícuota de 1 g de sedimento hasta disolución total. El resultado de su composición química se muestra en la segunda columna de la Tabla 17 y expresa la cantidad total de elementos metálicos existentes en 10 g de sedimento, con el fin de comparar la curva de elución de los estudios posteriores.

Otra alícuota de 10 g del mismo sedimento fue atacada con una mezcla de $\text{HF}/\text{HCl}/\text{HNO}_3$ y sometida al proceso de extracción de plutonio. La fracción eluida por la columna del plutonio correspondiente al lavado con nítrico (fracción que contiene el Am) se llevó a sequedad en un vaso de precipitados. Se lavó el vaso con HNO_3 2N y se llevó a 25 ml en matraz aforado con el mismo ácido. Una alícuota de 1 ml de la disolución fue analizada mediante plasma de Inducción Acoplada para determinar su contenido en elementos metálicos. El propósito de este análisis era la determinación de los interferentes químicos reales que acompañan al americio después del proceso de extracción del plutonio. El

contenido existente en 25 ml aparece en la tercera columna de la tabla 17. Este contenido es el denominado 100% de elemento interferente.

El resto de la disolución existente en el matraz (24 ml) fue sometida al proceso de extracción del americio.

a) Esta disolución se pasó a través de la columna TRU.Spec. recogiendo esta primera fracción en distintas alícuotas.

b) Se lavó la columna con 26 ml de HNO₃ 2N, obteniéndose otra serie de alícuotas. El conjunto de las alícuotas obtenidas en los apartados a) y b) se denominó líquido de carga en la fig. 2.

c) Se lavó la columna con 100 ml de HNO₃ 2N (solución de lavado).

d) Se eluyó por último la fracción teórica de Am, empleando 10 ml de HNO₃ 0.05N (elución).

Las curvas experimentales de elución de Mn, Pb, Sr, Ti, V, Zn, Al, B, Ba, Ca, Co, Cu, Fe, Mg y Ce, La e Y expresadas en porcentaje por volumen de columna eluido (2ml = 1 volumen de columna) se representan en la fig. 2 (A y B), y corresponden a las alícuotas del líquido de carga, líquido de lavado HNO₃ 2N y elución en HNO₃ 0.05N.

Se observa en la fig.2 que el Mn, Pb, Sr, Ti, V, Zn, Al, B, Ba, Ca, Co, Cu, Fe y Mg se eluyen en su totalidad (100%) en el líquido de carga no produciendo interferencia en la determinación de Am.

En la fig. 2 (C), se presentan las curvas de elución de dos cationes interferentes en el electrodeposición: Cerio y Lantano. Estos elementos se eluyen en una amplia banda con HNO₃ 2N, completándose su elución a los 30 ml de lavado con HNO₃ 2N para el La, y a los 100 ml para el Ce. El volumen óptimo para la eliminación de estos interferentes en HNO₃ 2N es por lo tanto de 100 ml.

Estos datos experimentales no son suministrados por la casa comercial y son esenciales según observamos en el apartado 3.3.1.

3.2. Curvas experimentales de elución con ²⁴¹Am

El estudio del comportamiento del americio en la columna TRU.Spec en las distintas etapas de los métodos de análisis se realizó utilizando ²⁴¹Am como trazador, debido a la facilidad de su medida mediante espectrometría gamma.

El procedimiento consistió (en cada uno de los ensayos) en añadir al comienzo del análisis una actividad conocida de dicho trazador, midiéndose luego los líquidos procedentes de las distintas etapas. La actividad de ²⁴¹Am de estas fracciones fue determinada cuantitativamente por espectrometría gamma a partir de la emisión del pico de 59.54 keV, utilizando un

detector de Ge(i) Canberra y su sistema electrónico asociado.

La comparación entre la medida de un patrón de ²⁴¹Am (preparado en la misma geometría en la que se recogen las fracciones) y las fracciones resultantes de cada elución indica el porcentaje de Americio recuperado en cada alícuota.

3.2.1 Ensayo Muestra "blanco"

Se realizó un primer ensayo experimental de elución con una muestra denominada "blanco" de ²⁴¹Am en 25 ml de HNO₃ 2N.

Se siguió el procedimiento sugerido por la casa comercial:

a) La disolución "blanco" se pasó por la columna TRU.Spec previamente acondicionada con HNO₃ 2N. Se recogió la fracción eluida y se lavó la columna con 25 ml de HNO₃ 2N. Estas fracciones se denominaron líquido de carga.

b) Se lavó la columna con un volumen total de 100 ml de HNO₃ 2N (líquido de lavado)

c) Se eluyó el americio con 10 ml de HNO₃ 0.05 N (se recogen dos fracciones de 1 ml y ocho de 0.5 ml hasta completa elución del americio).

Los resultados obtenidos se representan en la fig. 3 (A y B). Se observa que sólo el 45.3 % de Americio se eluye en la fracción de HNO₃ 0.05N, mientras que hay una pérdida del 62.5% en el líquido de lavado.

Este resultado no se ajusta a lo predicho por la casa comercial, según la cual es posible lavar con HNO₃ 2N hasta un volumen total de 160ml (80 volúmenes de columna) sin pérdida de americio, recuperándose el 100% en una estrecha banda con HNO₃ 0.05N.

La elución del La y Ce según se menciona en el apartado 3.1 se produce después del lavado con 100 ml de HNO₃ 2N, siendo éste el volumen óptimo. Sin embargo se aprecia una pérdida de americio del 62 %. La rapidez del método compensaría esta pérdida de rendimiento.

3.2.2 Muestras de sedimentos

Se procedió a realizar el mismo ensayo pero con los interferentes químicos de la matriz de sedimento, por sí su presencia, junto con una mayor fuerza iónica del medio, modificasen la retención del americio por este tipo de columnas.

Una muestra de sedimento marino de 10 g fue atacada con una mezcla de HF/ HCl/ HNO₃, analizándose según el procedimiento esquematizado en la fig. 1 (A), hasta obtener la fracción de Americio.

a) Se añadió ²⁴¹Am a la fracción de americio.

b) Se llevó a sequedad.

c) Se añadieron 25 ml de HNO₃ 2N.

d) Se pasó la disolución c) por la columna Elchrom TRU.Spec. recogiendo las fracciones eluidas. Se lavó la columna con 25 ml de HNO₃ 2N. Las alícuotas resultantes se denominaron líquido de carga en la fig. 4.

e) Se lavó la columna con 100 ml de NO₃ 2N. Las fracciones se denominaron líquido de lavado

f) Se eluyó el americio con 10 ml de HNO₃ 0.05 N.

Los resultados se muestran en la fig. 4. El 100% de americio se pierde en el líquido de lavado.

3.2.3 Muestras de orina

Un ensayo experimental similar a los anteriores fue realizado con una muestra de orina real, siguiéndose todas las etapas del método de análisis de plutonio hasta obtener la solución nítrica que contiene, junto con el americio, todos los elementos químicos mayoritarios de esta matriz.

El procedimiento para la determinación de americio fue el siguiente:

a) Se llevó a sequedad la fracción procedente de la purificación del plutonio según el esquema de la fig. 1 (B).

b) Se disolvió el residuo en 15 ml de HNO₃ 2N. Esta solución es el líquido de carga de la columna, a la que se añadió una actividad conocida de ²⁴¹Am, que se toma en las representaciones gráficas de las curvas de elución como 100%.

c) Se pasó esta disolución por la columna (líquido de carga).

d) Se lavó la columna con 50 ml de HNO₃ 2N (líquido de lavado).

e) Se eluyó el americio con 10 ml de HNO₃ 0.05N, recogiendo fracciones de 1 ml.

En la fig. 5. se ha representado la curva de elución del ²⁴¹Am. Se representa el porcentaje de actividad eluida en cada fracción en función del volumen total pasado por la columna expresado en ml. Según se observa en la figura, hay una pérdida de un 5% del ²⁴¹Am en el líquido de lavado.

Según el estudio de elución de elementos químicos recogido en el apartado 3.1 y según la composición química media de la orina, sería óptimo un lavado con 25 ml de HNO₃ 2N, evitando de esta manera la pérdida de rendimiento.

Se repitió el experimento anterior variando únicamente el volumen de lavado. Según se

observa en la fig. 6. todo el americio añadido aparece en la elución con HNO₃ 0.05N.

3.3 Método de análisis con trazador ²⁴³Am

El cálculo del rendimiento de la separación radioquímica se realiza utilizando Am-243 como trazador interno. El procedimiento consiste en añadir a la muestra una actividad conocida de este radionucleido, realizar el proceso completo de análisis (incluyendo la preparación de la fuente) y medir finalmente mediante espectrometría alfa. A partir del espectro obtenido se calcula la actividad encontrada de Am-243, y por tanto el rendimiento químico global de la separación. Este proceso ha sido realizado para cada tipo de muestra tal y como se describe en los apartados siguientes.

3.3.1 Sedimentos

Se seleccionaron tres sedimentos procedentes de Tarragona, denominados URTAR 01,02 y 03, para la determinación secuencial del plutonio y americio.

Se añadieron los trazadores (²⁴²Pu y ²⁴¹Am) a muestras de 10 g atacadas con HF/HNO₃/HCl, efectuándose posteriormente la separación analítica de los dos radionucleidos según el esquema de la fig. 1 (A). La fracción de americio en HNO₃ 3N se llevó a sequedad, procediéndose como se indica a continuación:

a) Se disolvió el residuo en 10 ml de HNO₃ 2N. Se calentó sobre placa calefactora lentamente. Se espera un día a la desaparición de la coloración roja debida al hierro.

b) El vaso del apartado a) se lavó con 10 ml de HNO₃ 2N, que se añadieron a la columna.

c) Se lavó la columna con 30 ml de HNO₃ 2N.

d) Se eluyó el Am (desechando las 50 primeras gotas) con 8 ml de HNO₃ 0.05 N.

e) Se electrodepositó el americio sobre un disco de acero inoxidable en medio H₂SO₄/SO₄²⁻, a una intensidad de corriente de 1.2 A y con un ánodo de Pt espiral (ver método normalizado).

f) Al desmontar la célula, se observó en las tres muestras un depósito superficial blanquecino, que podría deberse al La o Ce.

Las muestras fueron medidas en un espectrómetro alfa con detectores de Si implantado (450 mm² de área activa) y con una resolución para muestra electrodepositada de Am de 17 KeV, en la misma geometría que las muestras (discos de 2.5 cm de diámetro).

Los resultados del análisis espectral se muestran en la fig. 7 (B, C y D). El rendimiento químico es muy bajo, entre el 5% y 8%. Lo que indica un electrodeposito no cuantitativo y la presencia de algún interferente químico. El análisis de este interferente químico fue realizado mediante microscopía de electrones sobre el disco de acero, y posterior

por este procedimiento muestran dos zonas perfectamente definidas: una zona clara donde se ha identificado como posible elemento Si, P, o Pt, y una zona oscura cuyo elemento constituyente es el Sc. En la fig. 9 (A,B,C y D) se representan los espectros del acero de la plancheta: A. de la zona negra; B. de la zona blanca; C y D de la totalidad suma de las dos zonas. Se ha identificado como Sc el interferente principal. El Sc es parte constituyente de los sedimentos y podría seguir al Am en todo el proceso de separación.

3.3.2 Muestras Biológicas

Una vez establecidas las condiciones óptimas de elución del americio para el tipo de muestras descrito en el apartado 3.2.2, se realizó una determinación conjunta de Pu y Am en muestras de orina y heces. En este caso se añadió a las muestras una actividad conocida de ^{241}Am .

Tras el paso por columna de las muestras (de acuerdo con lo descrito en el apartado 3.2.2) el eluido se llevó a sequedad, electrodepositando según el método del $\text{SO}_4\text{H}_2/\text{SO}_4^{2-}$ durante una hora a una intensidad de corriente de 1.2 A. Como ánodo se empleó un electrodo de Pt tipo espiral y una célula de teflón.

Una vez preparada, la fuente se midió en un equipo de espectrometría alfa (cuyos detectores se describieron en el apartado anterior). El espectro obtenido se muestra en la fig. 10 y corresponde a una recuperación del trazador del 78%. En el caso de las muestras de heces el resultado fue igualmente satisfactorio.

4. METODOS PROPUESTOS

4.1 Métodos propuestos para sedimentos

En este tipo de análisis, la cantidad de muestra a tomar viene determinada por la actividad de ^{241}Am presente en la misma; si la actividad de este radionucleido oscila entre 0.3 y 3 Bq, es necesario tomar muestras de 10 g, mientras que actividades más elevadas, entre 5 y 50 Bq, permiten trabajar con cantidades de muestra más pequeñas, entre 1 y 2 g.

Según lo descrito en el apartado 3.3.1, dos constituyentes naturales de los sedimentos como el Sc y el La, constituirían un grave inconveniente a la hora de trabajar con muestras de 10 g, puesto que su proporción es suficiente para inhibir la electrodeposición del americio. La solución en este tipo de situaciones consistiría en emplear una segunda columna para aislar estos elementos, tal y como se describe en el apartado 4.1.1.

Este problema no se plantea sin embargo en el caso de muestras con una actividad de Am-241 entre 5 y 50 Bq, siendo posible trabajar con cantidades de muestra mucho más pequeñas, del orden de 1 ó 2 g, y aplicar el método que se intentaba desarrollar, como se recoge en el apartado 4.2.2.

4.1.1 Método para muestras con actividad de Americio entre 0.5 y 3 Bq/Kg

- Se toman 10 g de sedimento y se someten al tratamiento químico de separación del plutonio y americio y se realizan los pasos b) al h) del apartado anterior
- Disolver el residuo en 2 ml de HCl 12N y evaporar a sequedad
- Añadir 4 ml de NH_4SCN 6M, neutralizar el ácido con adición de NH_4OH 1M hasta que el color rosa desaparezca. Restaurar el color con adición de HCl 0.2N (Ligeramente ácido pH entre 1 y 2) No debe haber hidróxido de hierro precipitado. No se debe exceder de 5 ml.
- Transferir la solución a la columna (preparada según se describe en la nota 1). No esparcir la muestra por las paredes. Hacerlo con pipeta en pequeñas porciones. Debe dejarse decantar antes de añadir la siguiente alícuota.
- Añadir 3 porciones sucesivas de 2 ml de NH_4SCN 2M
- Eluir los lanánidos con 130 ml de NH_4SCN 2M. (Velocidad de flujo: 0.7-1.2 ml/min). Desechar esta fracción.
- Eluir el Am con 70 ml de HCl 4M.
- Recoger y añadir 10 ml de HNO_3 16N a un vaso con agitador magnético en placa calefactora. Evaporar hasta humos de H_2SO_4 . Esta operación se ha de hacer en vitrina ya que se desprende NO_2^* muy corrosivo.
- El residuo se electrodeposita de la manera habitual.

Nota 1: La columna mide 1 cm de diámetro y 20 de longitud, contiene una resina AG 1x8, de 100-200 mallas en forma Cf, y se acondiciona con 200 ml de HCl 4M, 100 ml de HCl 0.01M y 50 ml de NH_4SCN 2M.

* Ver espectro fig. 11 (C), correspondiente a una muestra real de sedimento denominada PASD08.

4.2.2 Método para muestras con actividad de Americio entre 5 y 50 Bq/Kg

- Se toman de 1 a 2 g de sedimento y se someten al tratamiento químico de los normalizados. El líquido efluente de la columna en medio NO_3H 8N que contiene Am se lleva a sequedad.
- Se disuelve el residuo obtenido en el apartado a) en 10 ml de NO_3H 2N.
- La disolución resultante se pasa por una columna de 2 ml TRU.Spec. previamente acondicionada con 5 ml de NO_3H 2N.
- Se lava el vaso con porciones sucesivas de NO_3H 2N hasta un total de 10 ml.
- Se lava la columna TRU.Spec con 30 ml de HNO_3 2N.

- f) Se eluye el Am con 6 ml de HNO₃ 0.05N (desechando las 50 primeras gotas).
- g) Se lleva sequedad el líquido de elución del apartado f).
- h) Se trata con HNO₃ cc varias veces hasta la desaparición de la materia orgánica.
- i) Se electrodeposita en planchetas de acero según el procedimiento normalizado.
- j) Se mide por espectrometría alfa.

4.2 Método propuesto para muestras biológicas

- a) La fracción de la columna que contiene el americio (en medio NO₃H 8N) se lleva a sequedad.
- b) El residuo se disuelve en 10-15 ml de NO₃H 2N.
- c) Se pasa por una columna previamente acondicionada con NO₃H 2N.
- d) Se lava con 25 ml de HNO₃ 2N.
- e) Se eluye el Am con 10 ml de HNO₃ 0.05 N
- f) Se lleva a sequedad esta última fracción.
- g) Se trata con HNO₃ cc varias veces, hasta la desaparición de la materia orgánica.
- h) Se electrodeposita en planchetas de acero según procedimiento.
- i) Se mide por espectrometría alfa.

5. CONTROL DE CALIDAD ANALÍTICO

Para verificar que el procedimiento aplicado es válido para la determinación analítica del americio en sedimentos, se aplicó el procedimiento a dos muestras patrón IAEA-368 y NBS-4353 con actividad certificada de americio, realizándose el análisis sobre 1 y 10 g respectivamente.

El rendimiento químico obtenido fue bajo y por tanto alta la incertidumbre asociada al valor final. Sin embargo, en el espectro alfa obtenido (fig.11 A y B) no se aprecia la existencia de ningún interferente espectrográfico, con una concordancia entre resultados aceptable, según se muestra en la tabla 18.

Por otra parte, se realizó asimismo el análisis de dos muestras de intercomparación cuyos espectros se representan en la fig.11 (D). Los valores correspondientes a la actividad de

²⁴¹Am encontrada se recogen en la tabla 19. Los resultados de esta intercomparación no se conocerán hasta finales de año.

En el caso de muestras biológicas, se efectuó el análisis de muestras de heces correspondientes al ejercicio de Intercomparación Radiotoxicológica del año 1993 organizado por CEA-COGEMA. La muestra analizada correspondía a una solución ácida de 3 g de cenizas de heces conteniendo ²³⁹⁻²⁴¹Pu, ²⁴³Pu y ²⁴¹Am. El resultado del Laboratorio de Bioeliminación junto con el valor medio (de un total de 20 laboratorios europeos participantes) y error asociado para el resultado de ²⁴¹Am aparece en la tabla 20.

6. CONCLUSIONES

El método con columna de intercambio Eiechrom se puede utilizar con buenos rendimientos, resolución y ausencia de interferentes para muestras biológicas, no siendo aconsejable el uso para sedimentos marinos a no ser que la actividad se halle comprendida en el rango de 5 a 50 Bq/Kg (orientativo) y se analice 1 g de muestra. En el caso de no ser así sería necesaria una segunda columna de eliminación de lantánidos para obtener buenos rendimientos y una pérdida de resolución compatible con el análisis de ²⁴¹Am.

7. AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Ana Lancha del departamento de Metalurgia del CIEMAT por sus comentarios y realización de la microscopía electrónica de las planchetas de acero y su análisis cualitativo. Al Dr. Alberto Quejido del departamento de Química de la División de Tecnología Nuclear por su aportación del análisis de cationes de la muestra.

BIBLIOGRAFIA

A procedure for analysis of Americium in marine environmental samples

R.Bojanowski et al. On Reference Methods for Marine Radioactivity Studies II.pag 77. IAEA Vienna 1975.

Methods for radiochemical analysis of Pu,Am and Cm. Holm, E.Ballestra, S.

Measurements of Radionuclides in Food and the Environment. IAEA. Pag 105 Vienna 1989.

Método para la determinación de ^{241}Am en sedimentos marinos.Normalizado CIEMAT.MA2.L.Romero 1990.

Bentley,G.E.Daniels W.R (1971) LA-4756.Alamos National Laboratory.US.Dept of Energy.

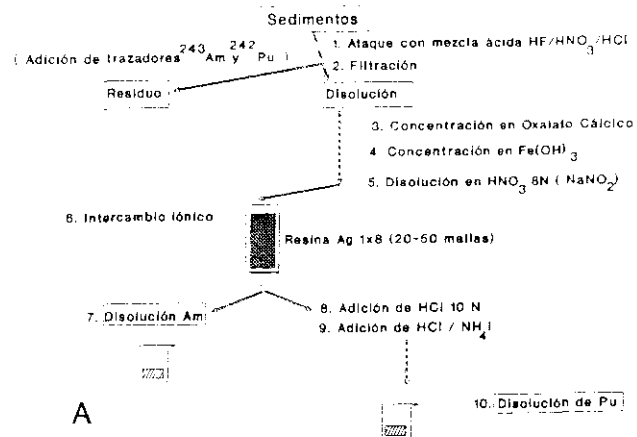
Mathew,E et al. J.Radioanalytical Chem 62,267-278.

Mayor,W.J et al. NVO-153 (1975) UC-2 NEvada Applied Ecology Group. Las Vegas Nevada.

Hodge,V.F et al. (1974) Anal Chem 46,1334-1336

Extraction Chromatographic Material for Rapid Separation of the Transuranic elements.Elchrom.Industries.Not authors.8. BIBLIOGRAFÍA

Método de separación del Plutonio y Americio



Muestras Biológicas

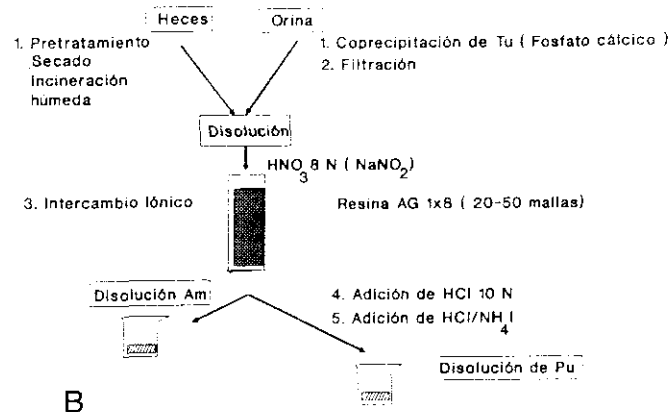
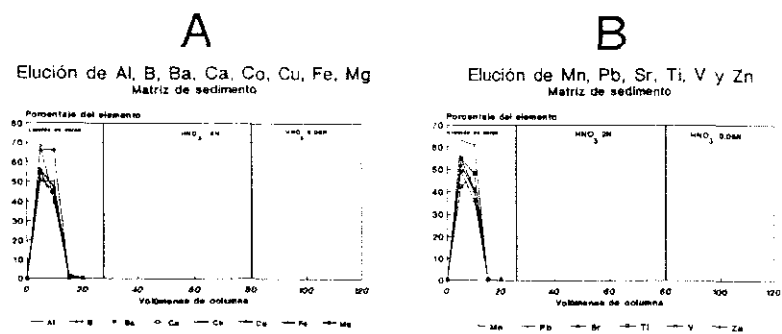


Fig. 1

Esquemas de los métodos de separación de Pu y Am utilizados en este trabajo (A) Sedimentos marinos (B) Muestras biológicas



C
Elución de Ce, La e Y
Matriz de sedimento

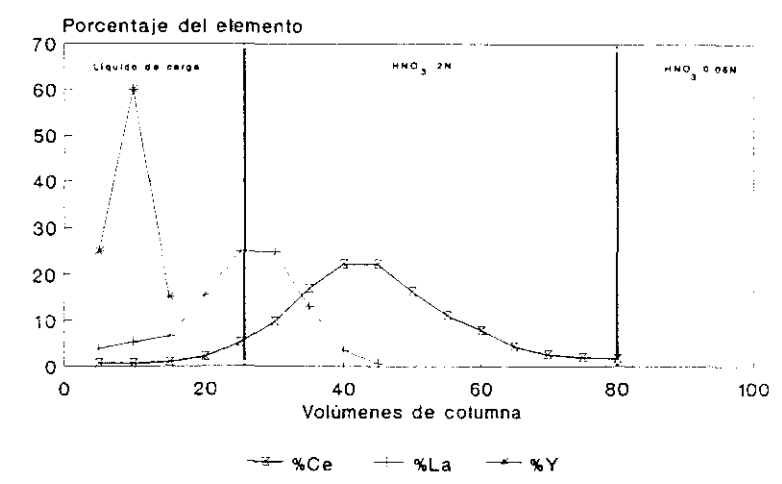
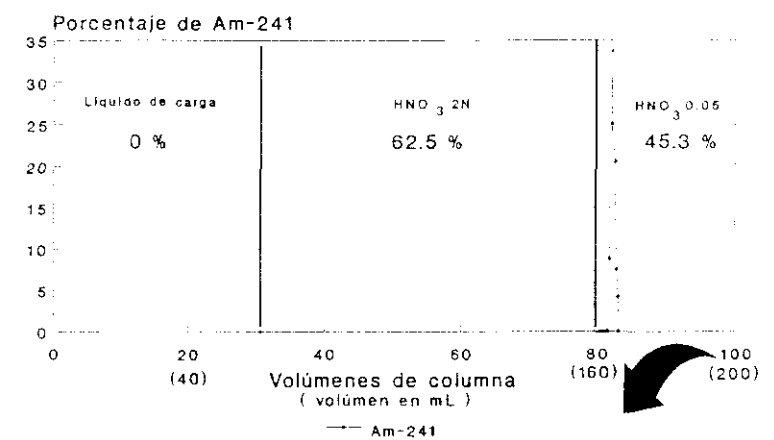


Fig. 2

Curva de elución de elementos metálicos interferentes contenidos en la fracción de Am expresada en porcentaje de elemento eluido (A) Al, B, Ba, Ca, Co, Cu, Fe y Mg

A Curva de elución de Am241 en función de volúmenes de columna



B Curva de elución en HNO3 0.05N

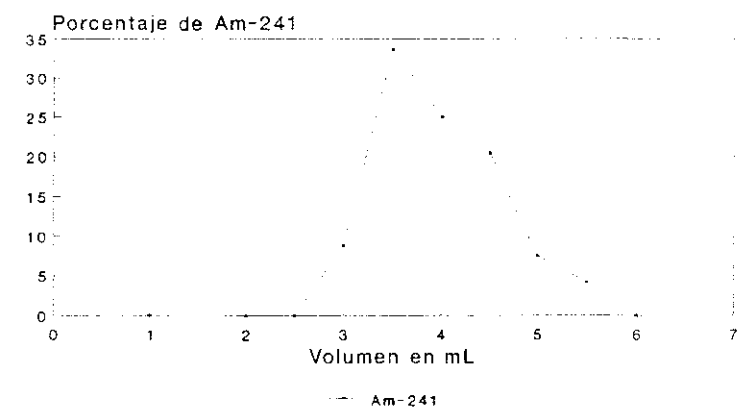


Fig. 3

Elución de ²⁴¹Am en una muestra en blanco (A) En todas las fracciones (B) Elución de ²⁴¹Am en HNO₃ 0.05N. Porcentaje según el total recogido en dicha fracción

Curva de elución de Am-241

en matriz de sedimento

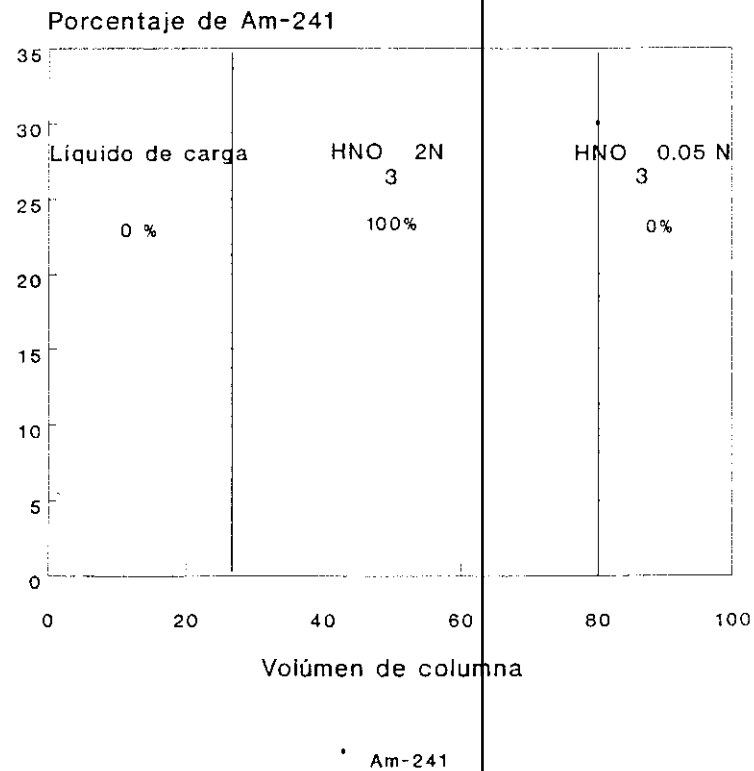


Fig. 4

Esquema de elución de ²⁴¹Am en una muestra con la matriz de sedimento

Curva de elución de Am-241

(matriz de orina)

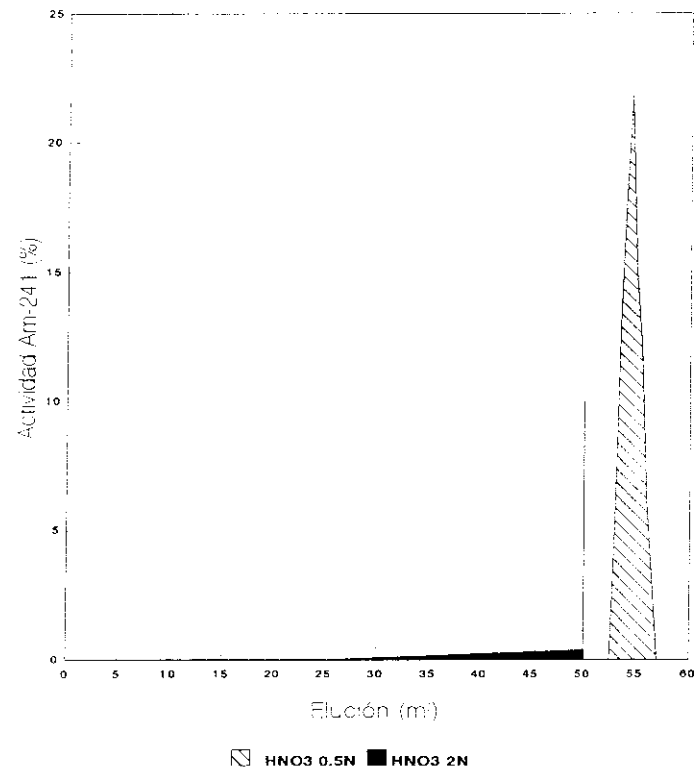


Fig. 5

Curva de elución de ²⁴¹Am en la matriz de orina optimizada lavando con 50 ml. de HNO₃ 2N la columna que retiene el americio

Curva de elución de Am-241 (matriz de orina)

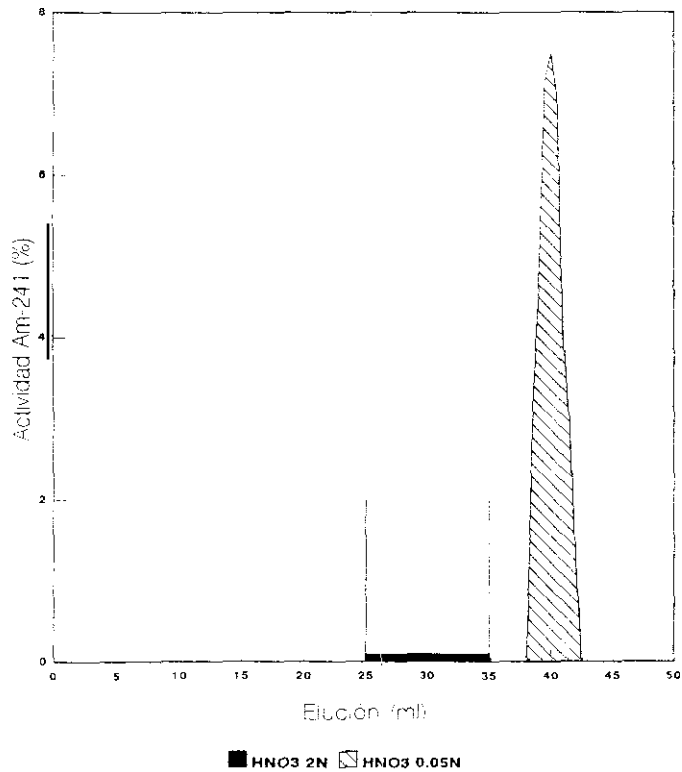
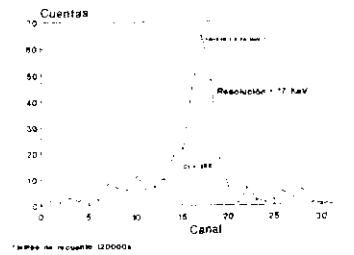


Fig. 6

Curva de elución de ²⁴¹Am en la matriz de orina optimizada lavando con 35 mL de HNO₃ 2N la columna que retiene el americio

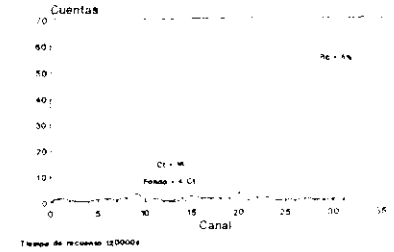
A

Espectro alfa de Am-243 Electrodeposito (16.3 mBq)



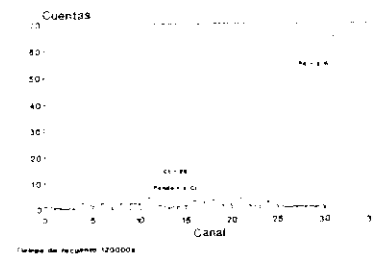
B

Espectro del sedimento URTAR01 Electrodeposito Am-243 16.3 mBq



C

Espectro del sedimento URTAR02 Electrodeposito Am-243 16.3 mBq



D

Espectro del sedimento URTAR03 Electrodeposito Am-243 16.3 mBq

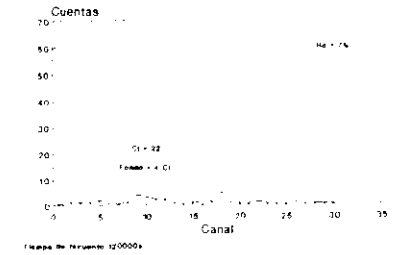


Fig. 7

Espectros α correspondientes a: (A) Patrón electrodepositado en la misma geometría y con la misma actividad de trazador añadida a los sedimentos (B) Sedimento marino 1 (C) Sedimento marino 2 (D) Sedimento marino 3



Fig. 8

Fotografía obtenida del barrido electrónico del disco de acero de la muestra de sedimento que contiene electrodepositado el Americo

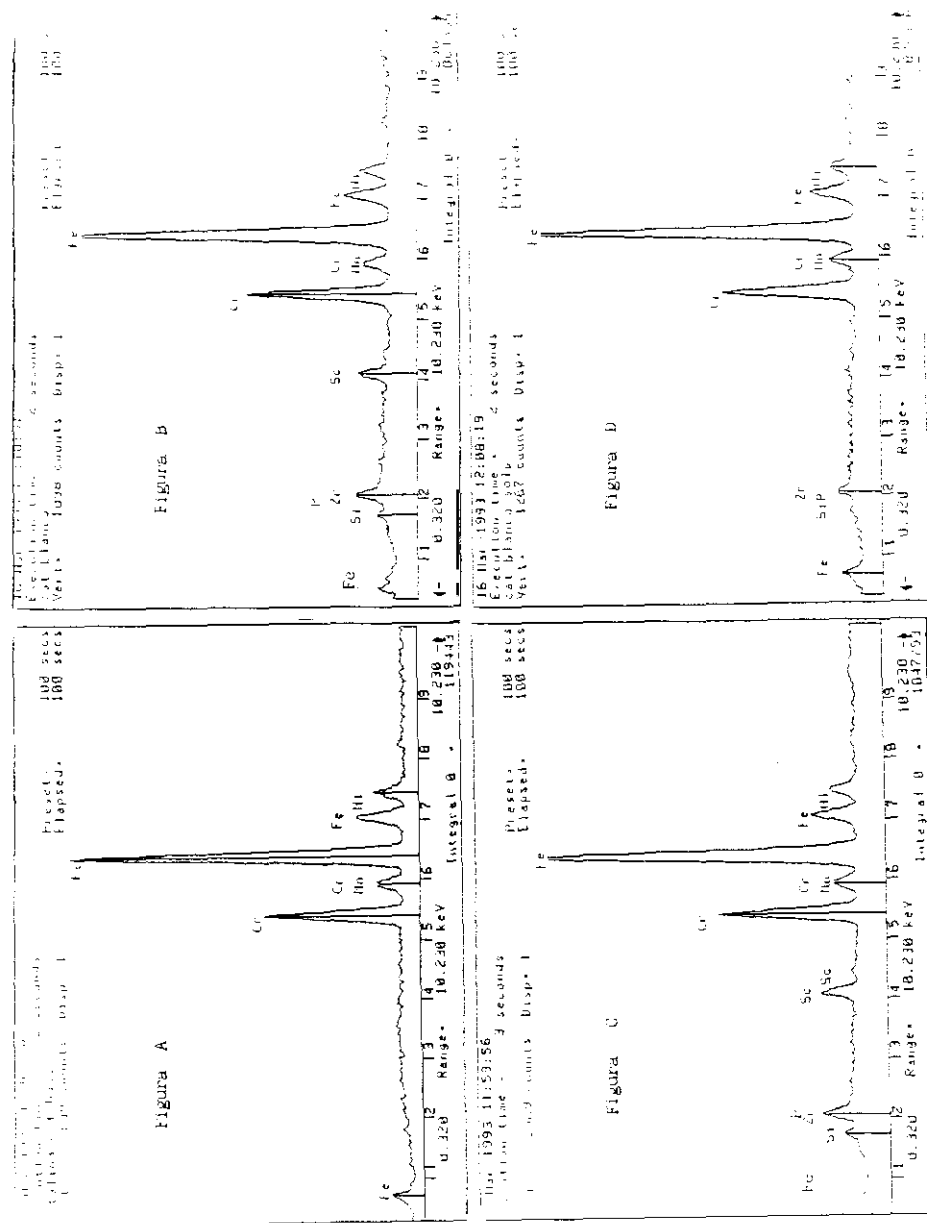


Fig. 9

Espectros de rayos X correspondientes al disco de acero de la muestra analizada mediante barrido electrónico (A) Acero del disco (B) Heterogeneidad negra del disco (C) suma

ESPECTRO ALFA AMERICIO (Muestra de orina)

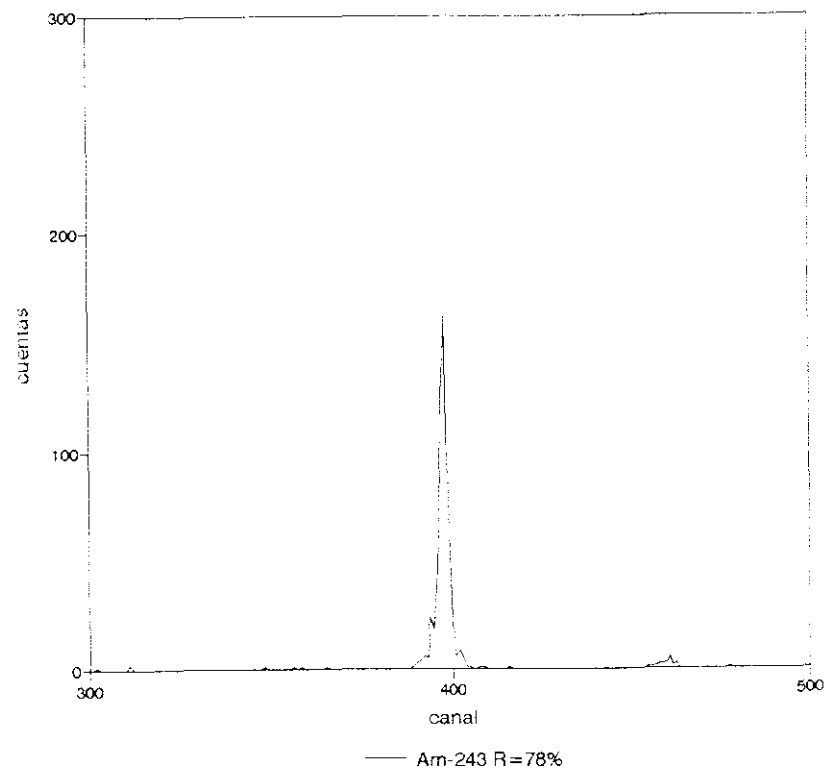


Fig. 10

Espectro α obtenido de una muestra de orina sometida al proceso total de extracción del ^{241}Am

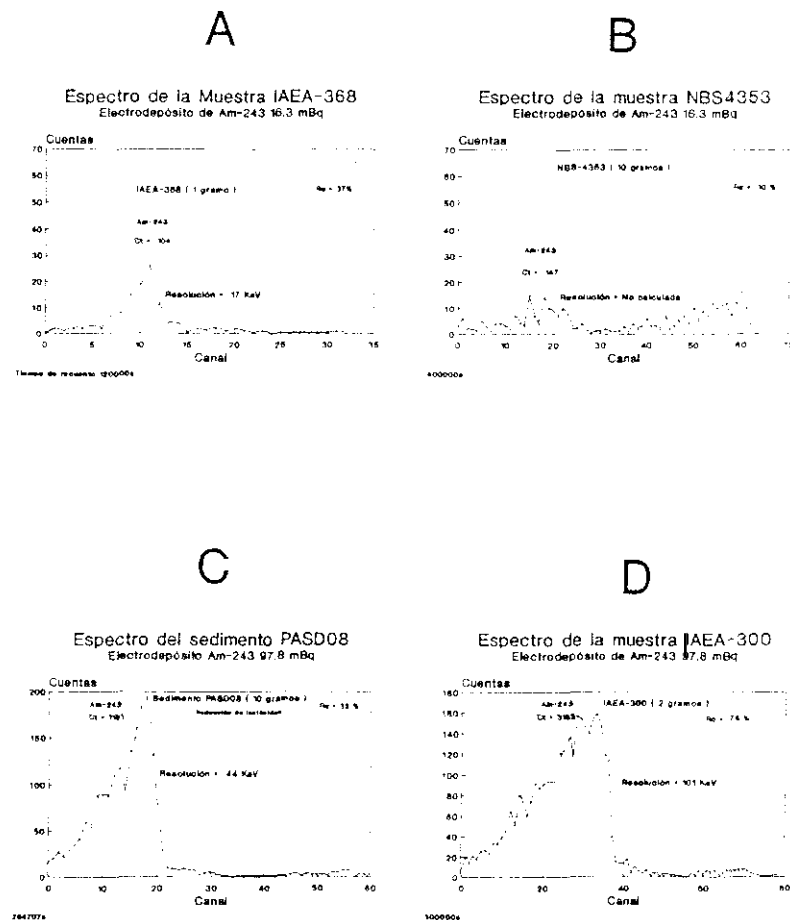


Fig. 11

Espectros α de muestras de sedimentos marinos seleccionadas correspondientes al Control de Calidad Analítico (A) IAEA-368 (B) NBS-4353 (C) Sedimento 8 (D) IAEA-300

TABLA 17

Cantidad de elementos metálicos existentes en 10 g de sedimento marino de la zona de Tarragona

Elemento	Sedimento (mg)	Disolución de Am (25 ml) (mg)
	650	116.25
	978	39.4
	307	73.1
	156	0.85
	<2	1.18
	155	62.5
	6.1	
	32.9	1.98
	3.45	0.09
	<0.05	0.38
	0.59	0.25
	0.21	0.01
	0.64	0.01
	0.22	0.02
	0.58	0.14
	<0.05	0.00
	0.35	0.002
	3.30	0.021
	1.1	0.04
	<0.02	--
	0.19	0.1
	0.95	0.04
	0.86	--

TABLA 18

Resultado de análisis de Pu y Am de las muestras patrón expresados en Bq/Kg $\pm 1\sigma$

Muestra	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu		²³⁸ Pu		²⁴¹ Am	
	Certificado	Analizado	Certificado	Analizado	Certificado	Analizado
NBS4353	8.0 \pm 0.6	7.8 \pm 0.3	0.166 \pm 0.018	0.14 \pm 0.01	1.25 \pm 0.09	1.5 \pm 0.2
IAEA 368	31 \pm 3	31.4 \pm 1.2	8.5 \pm 0.06	8.2 \pm 0.42	1.3 \pm 0.15	1.48 \pm 0.45

TABLA 19

Muestras de sedimento marino para intercomparación IAEA 300 y IAEA 315 método con resina TRU.Spc.

Actividad de ²⁴¹ Am expresada en Bq/Kg $\pm 2\sigma$	
IAEA 300	1.4 \pm 0.3
IAEA 315	2.7 \pm 3.0

TABLA 20

Resultado de Pu y Am de la Intercomparación CEA-COGEEMA mBq $\pm 2\sigma$

Muestra	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu		²³⁸ Pu		²⁴¹ Am	
	V. medio	V. Lab Bio	V. medio	V. Lab Bio	V. medio	V. Lab Bio
SOL "A"	5.9 \pm 2.3	5.4 \pm 1.0	9.97 \pm 3.84	9.5 \pm 1.4	13.8 \pm 5.1	12 \pm 3
SOL "B"	6.4 \pm 3	5.2 \pm 1	38.60 \pm 15.5	34 \pm 3	15.5 \pm 9.5	11 \pm 5

European Commission



RADIATION PROTECTION 70

**The radiological exposure of the population
of the European Community to radioactivity
in the Mediterranean Sea**

Marina-Med project

**Proceedings of a seminar
held in Rome at the European Nuclear Energy Agency
headquarters from 17 to 19 May 1994**

Editors

A. Cigna, R. Delfanti, R. Serro

Directorate-General
Environment, Nuclear Safety and Civil Protection

EUR 15564 EN

1994

GLOBAL INVENTORY OF RADIONUCLIDES
ALONG THE MEDITERRANEAN CONTINENTAL SHELF OF SPAIN

M.P. Anton, C. Gasco, I. Romero

Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas
Instituto de Medio Ambiente, Unidad de Geoquímica e Impacto Ambiental
Avda. Complutense, 22, 28040 Madrid, Spain

1. Introduction

The main source of artificial radionuclides in the Mediterranean Sea is fallout from nuclear weapon tests performed in the atmosphere during the decade 1950-1960. Other inputs arise from nuclear facilities, both as direct discharges from NPP and via rivers carrying liquid effluents from fuel reprocessing plants (i.e. Marcoule into the Rhône river). The Chernobyl accident in 1986 produced a significant introduction of anthropogenic radionuclides by direct fallout and through the Dniepr into the Black Sea and thence into the Mediterranean (2,3).

A local source of transuranics originates from the accident occurred in 1966 over the coastal village of Palomares in Almería, southern Spain. The crash of two USAF aircraft, one of them carrying four thermonuclear bombs, led to the dispersion of an aerosol of transuranics, contaminating an area of 2.5 Km² (4). After the clean-up operations, a residual contamination remained in the zone. Later studies showed that part of the transuranics contamination was transferred to the adjacent marine ecosystem (5,6).

The global inventory of selected radionuclides in the Mediterranean Sea floor was calculated in 1988 by using the concentration of radionuclides in sediment cores from the deep sea floor (1). Although the continental shelf represents only 20% of the total area of the Mediterranean Sea, these margins are areas of high biological production, intense fishing activities and where the maximum sedimentation of contaminants is located, thus being relevant for the radiological exposure of the population. A better knowledge of the distribution of long-lived radionuclides in continental margins will contribute to establish their background activity level and will provide valuable information for the study of their biogeochemical cycling in the marine environment.

To estimate the contribution of the Spanish continental margin to the global inventory of long-lived radionuclides in the Mediterranean, the content and distribution of Pu, Am and radiocesium in sediment cores collected along the Mediterranean shelf of Spain have been evaluated. The eventual input of transuranics from the Palomares accident might have increased the global inventory of the adjacent continental shelf, thus, a deeper research has been carried out in this area.

It should be noticed that the global inventories presented in this study are affected with uncertainty, due to the obvious limitations in performing an exhaustive sampling along the whole Mediterranean continental shelf.

2. Sampling and methods

Marine sediments along the Mediterranean continental shelf of Spain were collected during a sampling cruise on the O/V Urania in August 1992 with a modified box-corer (7). Samples were obtained by slicing the sediment core in sections 1 cm thick and discarding the outer centimeter ring to prevent contamination from the sections above. The sediments were dried at 60°C, then ball-milled for homogenization.

The sampling stations (see Figure 1 in Annex) were chosen to cover the most representative areas of the Spanish continental shelf:

- *Barcelona* (53 m depth; 41°26.02' N 2°20.50' E). An enhanced sedimentation area facing the Besòs river mouth. The Besòs river flows through a heavy industrialized region, receiving discharges from the factories located along its riverside.
- *Tarragona* (90 m depth; 40°45.11' N 1°04.92' E). Located in the Ebro river delta area. With a drainage basin that includes large deforested areas, this stream collects the Ascó NPP liquid effluents and supplies large amounts of clay-rich sediment into the northwestern Mediterranean shelf.
- *Valencia* (135 m depth; 39°23.62' N 0°01.35' E). Situated at the Cofrentes NPP discharge influence area, via the Júcar river. This region is crossed by submarine fans that might play an important role in the later deposition of suspended load.
- *Alicante* (200 m depth; 38°10.64' N 0°05.74' E). A reference area for the background in the Mediterranean continental margin of Spain.
- *Almería*, an area where enhanced inventories of transuranics exist as a consequence of the land-to-sea transfer of the contamination from the Palomares accident occurred in 1966 (5). In this zone, a deeper research has been undertaken. Four stations have been considered, as detailed in Figure 2 (see Annex):
 - Station 12 (58 m depth; 37°16.04' N 1°44.8' W). Located North of the

Almanzora river mouth.

- Station 05 (95 m depth; 37° 10.74 N 1° 46.26 W). Situated in front of the Almanzora river mouth.
- Station 13 (50 m depth; 37° 11.21 N 1° 47.11 W). Placed South of the Almanzora river mouth.
- Station 17 (71 m depth; 37° 09.93 N 1° 49.74 W). Located South of the Almanzora river mouth.

Radiochemical analyses of Pu and Am were performed in 10 g aliquots. These techniques (8,9) involve extraction with a mixture of HNO₃/HCl/HF, separation on ion-exchange resins and electrodeposition onto stainless steel discs for later quantification by alpha spectrometry. ²⁴²Pu and ²⁴⁴Am were used as internal tracers to calculate the chemical recovery.

¹³⁷Cs was determined only in sediments from the areas of Tarragona and Almeria in aliquots of 45 g. It was measured using a hyper-pure coaxial n-type germanium detector.

The mineralogical composition of the sediments was determined by analyzing the powdered sample (particle size < 73 μm) with an X-Ray diffractometer following Debye-Scherrer's method (10).

Quality control was achieved by processing certified samples from NIST and participating in intercalibration exercises organized by IAEA.

The ²³⁹⁺²⁴⁰Pu, ²³⁸Pu, ²⁴¹Am and ¹³⁷Cs inventories from each sediment core were calculated using the following equation:

$$INVT \text{ (Bq/m}^2\text{)} = \sum_{i=1}^n A_i D_{w,i} / S_i$$

where A_i = radionuclide concentration in each sediment slice (i) (Bq/kg)

$D_{w,i}$ = dry weight of each sediment slice (i) (kg)

S_i = surface area of each sediment slice (i) (m²)

Only the core sections with a radionuclide concentration higher than the minimum detectable activity provided by the measurement apparatus employed (²³⁸Pu: 0.014 Bq/kg; ²³⁹⁺²⁴⁰Pu: 0.015 Bq/kg; ²⁴¹Am (a): 0.030 Bq/kg; ²⁴¹Am (g): 0.6 Bq/kg; ¹³⁷Cs: 0.6 Bq/kg) were considered in the inventory calculations.

3. Results and discussion

The results on the activity concentrations per m² in the selected sediment cores are given in Table I.

Table I. Inventory of Pu, Am and radiocesium in sediments along the Mediterranean continental shelf of Spain (Bq/m² ± 2σ)

AREA	STATION	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	²³⁸ Pu	²⁴¹ Am	¹³⁷ Cs
Barcelona	Urbarsd	116. ± 4.	3. ± 0.1	44. ± 4.*	NM
Tarragona	Urtarsd	59. ± 2.	3. ± 0.6	22. ± 4.*	427. ± 23.
Valencia	Urvalsd	21. ± 2.	0.8 ± 0.03	15. ± 2.*	NM
Alicante	Uratlsd	25. ± 2.	1.7 ± 0.5	19. ± 2.*	NM
Almeria	St. 12	128. ± 32.	6.4 ± 2.	60. ± 16.*	440. ± 100.
	St. 05	295. ± 14.	5.2 ± 0.9	42. ± 6.* 43. ± 16.**	344. ± 28.
	St. 13	674. ± 36.	13. ± 1.8	190. ± 24.**	383. ± 29.
	St. 17	1402. ± 42.	25. ± 1.	170. ± 12.* 1445. ± 53.**	1460. ± 46.

NM: not measured

* measured by alpha spectrometry (10 g. aliquot)

** measured by gamma spectrometry (45 g. aliquot)

It is noticeable the wide range of values obtained for the same radionuclide in different areas: several factors could affect the accumulation of radionuclides on the sea floor, such as the vicinity of the sampled core to the coast, the input of terrigenous material dragged into the sea by the rivers, the mineralogical and chemical composition of the sediment analyzed, the bioturbation, the submarine orography of the sampled area, etc. (11,12). Additionally,

by examining the isotopic ratios in each core (Table II), two zones could be differentiated:

- The sector involving Urbarsd, Urtarsd, Urvalsd, Uralisd and St. 12 (from the area of Almeria), whose $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ ratios (>0.03), and their $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$ ratios (>0.4), as shown in Table II, indicate global fallout from nuclear weapons detonations as the source term of the radionuclides examined (13). Stations Urbarsd and 12 present the highest inventories of Pu and Am in this sector, due to their proximity to the coast and their mineralogical composition, richer in illites. On the other hand, stations Urtarsd, Urvalsd and Uralisd are further away from the shoreline, being calcite the predominant component of the sediments.

Table II. Isotopic ratios in sediments along the Mediterranean continental shelf of Spain. Uncertainties are expressed in $\pm 2\sigma$.

AREA	STATION	$^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$	$^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$	Source term
Barcelona	Urbarsd	0.03 ± 0.001	0.40 ± 0.04	Fallout
Tarragona	Urtarsd	0.06 ± 0.01	0.38 ± 0.09	Fallout
Valencia	Urvalsd	0.04 ± 0.004	0.7 ± 0.09	Fallout
Alicante	Uralisd	0.07 ± 0.02	0.76 ± 0.09	Fallout
Almeria	St. 12	0.05 ± 0.01	0.47 ± 0.02	Fallout
	St.05	0.017 ± 0.002	0.14 ± 0.02	Accident
	St.13	0.019 ± 0.002	-----	Accident
	St.17	0.018 ± 0.001	0.12 ± 0.009	Accident

- The sector with higher inventories of Pu, Am and radiocesium, including stations 05, 13 and 17 whose isotopic ratios $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ (<0.02) and $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$ (<0.2), as displayed in Table II, point to weapon grade plutonium origin (14). The proximity of this area to the zone affected by the Palomares accident suggests an additional input of transuranics, caused by the dispersal of the contamination originated by the impact of the nuclear devices in the accident of 1966. Station 17 exhibits the highest inventory values

for both transuranics and radiocesium. Its location within the complex system of canyons that conforms the submarine orography of this area, might play a very important role in the preferential deposition of suspended matter and sediments.

The effect of the Palomares accident on the neighboring Mediterranean margin is clearly noticeable in stations 05, 13 and 17. In this particular area a more extensive research on the distribution, land-to-sea transfer processes and behavior of transuranics has been carried out (5,6,14,15,16) and continues at the present time focusing on the effect of the bathymetry of the region on the relocation of the transuranics from the continental margin towards deeper areas.

The distribution profiles of Pu, Am and radiocesium from stations 05, 13 and 17 are presented in Figures 3,4 and 5 respectively (see Annex).

Exceptionally high concentrations of plutonium were found in St. 05 (3-4 cm), St. 13 (7-8 cm) and St. 17 (8-9, 12-13 y 14-15 cm). The activities obtained in these sections are significantly higher than the average Pu fallout activity calculated for this zone of the Mediterranean continental shelf (1.80 ± 0.23 Bq.kg $\pm 1\sigma$) (16). The ratios $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ (uncertainties are $\pm 2\sigma$) correspond to weapons grade Pu ratios (17), and are indicated below:

$$\begin{aligned} \text{St. 05 (3-4 cm)} & 0.017 \pm 0.004 \\ \text{St. 13 (7-8 cm)} & 0.016 \pm 0.006 \\ \text{St. 17 (8-9, 12-13, 14-15 cm)} & 0.019 \pm 0.003; 0.016 \pm 0.003; 0.019 \pm 0.002 \end{aligned}$$

A heterogeneous distribution of americium was also detected by gamma spectrometry (it should be remembered that alpha and gamma analyses were performed in different aliquots). Anomalously high activities were found in St. 13 (7-8 cm) and St. 17 (10-11, 14-15 and 17-18 cm). The isotopic ratios $^{241}\text{Am}/^{137}\text{Cs}$ (uncertainties are $\pm 2\sigma$) point to an extra input of ^{241}Am , suggesting as a local source the accident occurred in 1966. (16)

$$\begin{aligned} \text{St. 13 (7-8 cm)} & 3.81 \pm 1.02 \\ \text{St. 17 (10-11, 14-15, 17-18 cm)} & 7.28 \pm 1.55; 5.53 \pm 0.65; 1.38 \pm 0.28 \end{aligned}$$

This additional input of transuranics might have increased the inventory of Pu and Am in the Mediterranean continental shelf bordering the area of Almeria, between Cape Gata

and Cape Palos. Therefore, it would be interesting to evaluate separately the contribution of transuranics originating from the Palomares accident from that due exclusively to global fallout.

To distinguish both contributions in St. 05, 13 and 17, it was assumed in each slice of these sediment cores that:

$$X_s + Y_f = 1 \quad \text{where} \quad X_s : \text{percentage of Pu from the bomb}$$

$$Y_f : \text{percentage of Pu from global fallout}$$

Multiplying this expression by the ratio $^{238}\text{Pu}_{b,a}/^{239+240}\text{Pu}_{b,a}$, we obtain:

$$0.018X_s + 0.05Y_f = ^{238}\text{Pu}_{b,a}/^{239+240}\text{Pu}_{b,a}$$

The same assumptions were considered to split the ^{241}Am contributions from the two sources mentioned above. The ratio $^{241}\text{Am}_{b,a}/^{239+240}\text{Pu}_{b,a}$ was used when the americium was measured by alpha spectrometry; when determined by gamma spectrometry the ratio $^{241}\text{Am}_{b,a}/^{137}\text{Cs}_{b,a}$ was employed. The results are compiled in Table III.

Table III. Contribution percentages from global fallout and the Palomares accident to the total inventory of Pu and Am in the area of Almeria. Inventories are expressed in Bq/m² ± 2σ.

Station	²³⁹⁻²⁴⁰ Pu inventory			²⁴¹ Am inventory		
	Total	Fallout	Accident	Total	Fallout	Accident
05	295. ± 14.	23. %	76. %	42. ± 6. *	23. %	76. %
				43. ± 16. **	21. %	79. %
13	674. ± 36.	11. %	88. %	190. ± 24 **	1. %	99. %
17	1402 ± 42	5. %	95. %	170. ± 12. *	3. %	97. %
				1445 ± 53 **	1. %	98. %

*measured by alpha spectrometry (10 g. aliquot)

** measured by gamma spectrometry (45 g. aliquot)

It should be stressed that due to the economic and physical impossibility, along with the lack of the time needed to complete an exhaustive sampling campaign to demarcate precisely the area affected by the Palomares accident, it has been assumed that this influenced zone extends to the area of Almeria, between Cape Gata and Cape Palos (Vera Gulf).

Thus, the total inventory of radionuclides in the area of Almeria could be estimated as the sum of the average fallout contribution from St. 12, 05, 13 & 17, plus the mean input of transuranics from the accident from St. 05, 13 & 17. The area between Cape Gata and Cape Palos (Vera Gulf) is 1703 km² (18). The results are summarized in Table IV.

Table IV. Total inventory of radionuclides between Cape Gata and Cape Palos (Vera Gulf). Fallout and Palomares accident inventories are considered separately. Results are given in TBq ± 2σ

AREA OF ALMERIA (VERA GULF)

Inventory	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	²³⁸ Pu	²⁴¹ Am(α)	²⁴¹ Am(γ)	¹³⁷ Cs
Fallout	0.15 ± 0.01	0.004 ± 0.002	0.04 ± 0.009	0.02 ± 0.004	1.1 ± 0.05
Accident	1.22 ± 0.03	0.02 ± 0.004	0.17 ± 0.01	0.93 ± 0.03	
Total	1.37 ± 0.03	0.024 ± 0.004	0.21 ± 0.01	0.95 ± 0.03	1.1 ± 0.05

The total inventory of radionuclides in the remaining Mediterranean continental shelf, with an area of 29063 km² (18), was also estimated by calculating the average fallout contribution from Urbard, Urbard, Urbard and Urbard. Although no inventory data were available for the Aliborean Sea margin, this zone was included in the inventory calculations, since it was inferred to be affected just by global fallout, as the stations listed above. The inventory values are shown in Table V.

Table V. Total inventory of radionuclides in the rest of the Spanish Mediterranean continental margin. Results are shown in TBq $\pm 2\sigma$.

REST OF THE SPANISH MEDITERRANEAN CONTINENTAL SHELF

Inventory	$^{239+240}\text{Pu}$	^{238}Pu	$^{241}\text{Am}^*$	^{137}Cs
Fallout	1.6 \pm 0.04	0.06 \pm 0.006	0.73 \pm 0.05	12.4 \pm 0.7

*measured by alpha spectrometry

The global inventory of radionuclides along the Mediterranean continental shelf of Spain was obtained by the addition of the total inventory from the area of Almeria plus the total inventory from the remaining areas of Barcelona, Tarragona, Valencia and Alicante. The results are presented in Table VI.

Table VI. Global inventories of radionuclides along the Spanish Mediterranean margin expressed in TBq $\pm 2\sigma$

GLOBAL INVENTORY SPANISH MEDITERRANEAN CONTINENTAL SHELF

$^{239+240}\text{Pu}$	^{238}Pu	^{241}Am	^{137}Cs
2.97 \pm 0.05	0.08 \pm 0.01	0.94 \pm 0.05*	13.5 \pm 0.7
		1.89 \pm 0.06**	

*measured by alpha spectrometry

** measured by gamma spectrometry

When comparing the global inventory estimated for Pu and Am in sediment cores (2.97 TBq and 0.94* TBq, 1.84** TBq respectively), with that due exclusively to global fallout ($^{239+240}\text{Pu}$: 1.75 TBq and ^{241}Am : 0.77 TBq), it can be inferred that the contribution from the Palomares accident might not be radiologically relevant.

4. Conclusions

The estimation of the Pu, Am and Cs global inventory along the Mediterranean continental shelf of Spain has shown:

- the relevance of the contribution of continental shelves to evaluate the global inventory in closed-seas
- the additional input of Pu and Am due to the Palomares accident, within a confined area in the Vera Gulf margin, is not significant compared to the global inventory in the whole continental shelf

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank IEO (Instituto español de Oceanografía) and C. Papucci and R. Defalti from ENEA (Ente per le Nuove Tecnologie, l'Energia e l'Ambiente) for their collaboration in the sampling campaign, as well as the crew of the O/V Urania. They would also like to mention the excellent analytical work performed by the technicians of CIEMAT J. Meral and A. González.

This work was partially funded by EC contract FI3PCT920046, ENRESA (Empresa Nacional de Residuos Radiactivos, S.A.) and CYCIT (Comisión Interministerial para la Ciencia y la Tecnología).

REFERENCES

- (1) Inventory of selected radionuclides in the oceans. IAEA-TECDOC 481. Vienna, 1988.
- (2) *Radioecology after Chernobyl: Biogeochemical Pathways of artificial radionuclides*. Scope 50. Ed. F. Warner & R. Harrison, 1993.
- (3) Stanley, D.J. In: *The Mediterranean Sea: a Natural Sedimentation Laboratory*. Ed. Stanley D.J., Dowden, Hutchinson and Ross. Washington, 1972.

- (4) Iranzo, E., Salvador, S., Iranzo, C.E. (1987). Air concentrations of ^{239}Pu and ^{240}Pu and potential radiation doses to persons living near Pu-contaminated areas in Palomares, Spain. *Health Physics* 52, 453.
- (5) Gascó, C., Iranzo, I., & Romero, L. (1992). Transuranic transfer in a Spanish marine ecosystem. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 156, nº1, 151.
- (6) Gascó, C., Romero, L., Mingarro, E., Lobo, A.M. (1989). Geochemical aspects and distribution of long-lived radionuclides in marine sediments from Palomares. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 161, nº2, 389.
- (7) Papucci, C et al. (1986). A modified box-corer and extruder for marine pollution studies. *Continental Shelf Research* 6, 67.
- (8) Wong, K.M. (1971). Radiochemical determination of plutonium in sea water, sediments and marine organisms. *Analytical Chimica Acta* 56, 355.
- (9) Holm, E., Fukai, R., Ballestra, S. (1979). A method for ion-exchange separation of low-levels of americium in environmental matrices. *Talanta* 26, 791.
- (10) Métodos de difracción de rayos-X. J. Bermúdez Polonio. Ed. Pirámide, 1981.
- (11) Dyer, K.R. Coastal and Estuarine Sediment Dynamics. Eds. John Wiley & Sons. Chichester, U.K., 1986.
- (12) The behavior of Radionuclides Released into Coastal Waters. IAEA-TECDOC-329. Vienna, 1985.
- (13) Livingston, H.D., Bowen, V.T., & Burke, J.C.. Fallout radionuclides in Mediterranean sediments. C.I.E.S.M. Split, Yugoslavia, 1977.
- (14) Romero, L., Lobo, A.M., Holm, E., Sánchez, J.A. Transuranics contribution off Palomares coast: tracing history and routes to the marine environment. In: *Radionuclides in the study of marine processes*. Ed. P.J. Persaw & D.S. Woodhead. Elsevier Science publisher, U.K., 1991.
- (15) Gascó, C. (1990). Estudio de la distribución de plutonio en el ecosistema marino de Palomares después de una descarga accidental de un aerosol de transuránidos. PhD Thesis.
- (16) Romero, L. (1991). Estudio del transporte tierra-mar de elementos transuránidos. Aplicación al accidente de Palomares (Almería) de 1966. PhD Thesis.
- (17) Aarkrog, A., Dahlgaard, H., Nilsson, K., Holm, E. (1984). Further studies of Pu and Am at Thule, Greenland. *Health Physics* 46, 29.
- (18) Unidad de Medioambiente Convencional. CIEMAT. Personal communication.



Figure 1. Location of sampling areas

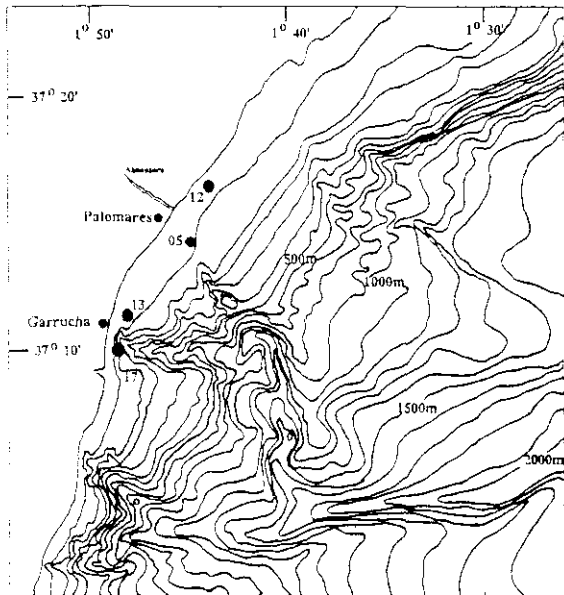
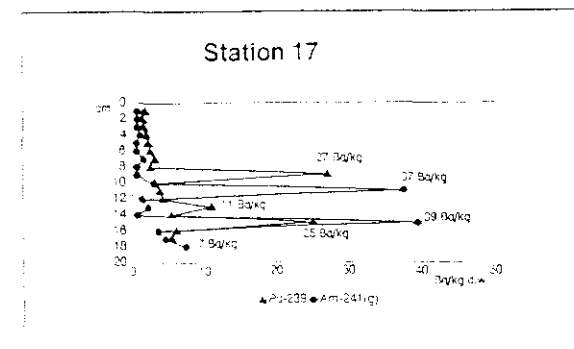
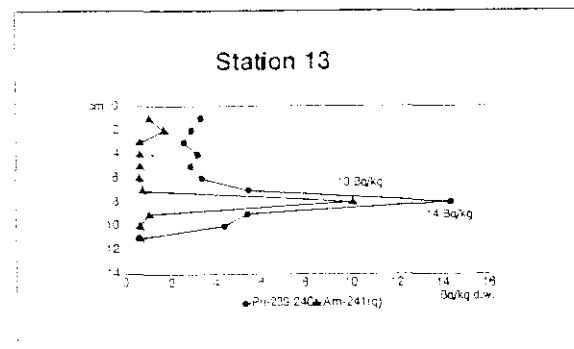
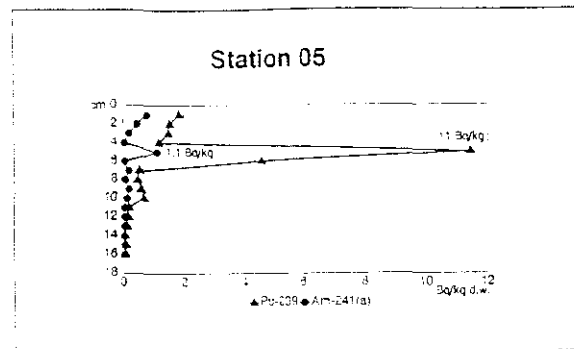


Figure 2. Location of sampling stations 12, 05, 13 & 17



Figures 3, 4 & 5. Pu and Am distribution profiles

MAN-MADE RADIOACTIVITY IN THE ALMANZORA GULCH AND BEACH EDGE OF PALOMARES, SPAIN

C. Gascoi, M. P. Anton[†] and P. Rivas[‡]

[†]Departamento de Geoquímica e Impacto Ambiental, and [‡]Departamento de Geología (Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT)) Instituto del Medio Ambiente, Avenida de la Complutense 22, 28040 Madrid, Spain

Received July 18 1994, Amended September 25 1994, Accepted October 5 1994

Abstract— The ²³⁹⁺²⁴⁰Pu, ²³⁸Pu and ¹³⁷Cs distribution along the Almanzora Gulch and beach edge have been studied. These areas were affected by the accident of 1966, in which a non-nuclear explosion of two thermonuclear bombs occurred. Fluvial sediments at 0–5 cm (in 1990) and 0–10, 10–20, 20–30 cm depth (in 1991) were sampled. The surface inventory (0–5 cm) of radionuclides ranges from 0.4 to 1.8 Bq.m⁻² of ²³⁹⁺²⁴⁰Pu and from 1 to 60 Bq.m⁻² of ¹³⁷Cs. The estimated total inventory (0–30 cm) shows values from 20 to 264 Bq.m⁻² of ²³⁹⁺²⁴⁰Pu and from 328 to 1147 Bq.m⁻² of ¹³⁷Cs. The ratio ²³⁹⁺²⁴⁰Pu/¹³⁷Cs changes significantly close to the river mouth, probably due to the different behaviour of both radionuclides. At one sampling station a contribution from the Palomares accident was noted based on the ratio ²³⁸Pu/²³⁹⁺²⁴⁰Pu. It seems evident that until now no influence from the Chernobyl accident has been detected in this area. The granulometry of the sediments manifests the river hydrodynamics, a dry gulch with periods of floods typical of certain Mediterranean rivers. An important input of terrigenous material containing radionuclides to the adjacent continental shelf occurs in these periods.

INTRODUCTION

The studies in the field of the environmental behaviour of radionuclides grew in Spain as a consequence of the development of the nuclear industry. Wide programmes of radionuclide monitoring were carried out at the beginning of the 1970s in areas close to the discharges from nuclear installations. The aims were to determine the radiological impact of their releases into the nearby ecosystems. Other zones, like Palomares, were selected to study in depth the radioecology of transuranics and the long-term consequences derived from the so-called 'Palomares accident'.

Palomares has received two different inputs of radionuclides: the fallout from nuclear weapons testing of the 1960s, as did other regions located at the same latitude band, and an extra input due to an aircraft crash in 1966 in which an aerosol of transuranics was accidentally released^(1,2). Even though efficient countermeasures were applied, part of the transuranic contamination remained in the region⁽³⁾. The radiological environmental surveillance was achieved by JEN the year of the accident and carried on by CIEMAT until the present time.

The study of the transuranics migration between the terrestrial and marine ecosystems at Palomares started in 1985. Marine sediments from the Vera Gulf were collected to study the depositional history of the translocated transuranics. The results were published in the literature^(4,5), emphasising the importance of the terrigenous input of these elements by the Almanzora river to the Continental shelf off Palomares. This would mean a decrease of the measured transuranic concentrations along the river bed and beach edge, estimated as 1–

200 kBq.m⁻² of α emitters right after the accident⁽³⁾. The present distribution of radionuclides in both the Almanzora river bed and beach edge has been analysed, to extend knowledge of the behaviour of transuranics in Mediterranean rivers and to consider the exposure of the population due to particular utilisation of the land (sunbathing on the beach and use of beach sand in greenhouse agriculture). The Almanzora river is a gulch affected by semidesert weather: it seldom rains, but this zone reaches the maximum rainfall per day in Spain. Floods and other catastrophic situations are suffered by the local inhabitants. As a consequence of these heavy rains, big masses of ground soil are transported from land to sea.

Three aspects were considered appropriate to the study of the area:

- (1) The hydrodynamic of the river could be described by the granulometry of the riverine sediments, being an important tool to explain the redistribution of the radionuclides after the periods of floods.
- (2) The values of ²³⁹⁺²⁴⁰Pu, ²³⁸Pu and ¹³⁷Cs activities along the river were expected to be very low except in the areas unaffected by the floods or the areas affected by the dry fallout of the dust from the resuspension of the Palomares soil.
- (3) The different sources of plutonium could be defined by the ²³⁸Pu/²³⁹⁺²⁴⁰Pu ratio (0.018 accident, 0.04–0.06 fallout of weapons tests in this band of latitude). The ²³⁹⁺²⁴⁰Pu/¹³⁷Cs ratio could be also an indicator of the source term; but the distinct behaviour of these elements could have modified it.

METHODOLOGY

Sampling and analysis

Two sampling campaigns were carried out. The first one was done in 1990 to determine the plutonium activity levels on the surface riverine sediments, which was expected to be low after the floods occurred in 1970, 1973, and 1982. In this campaign, five sampling transversal lines were marked out onto the river bed and three stations were selected for each line. The sampling network is shown in Figure 1. Three areas were traced on the beach in order to obtain representative samples. Five clusters were chosen and forty-four surface areas (10 × 10 × 5 cm³) were selected as representative backgrounds. The second campaign, in 1991, was intended to describe the redistribution of radionuclides in vertical profiles. Six stations were selected where plutonium and caesium had been determined previously. Note that it was impossible to get samples close to the river mouth (Stations 5 and 6) as it was completely inaccessible at that time because a bridge was being built. Because of the energetic transport in the flood periods, the down-

stream sediments are mainly stones and gravels and two different sampling techniques had to be tested: core and trench. The latter technique was selected as the more appropriate for this kind of sediment. Sediment trenches (10–10, 10–20 and 20–30 cm depth) were retrieved in each station.

Pretreatment

Two kilograms of sediment were dried at 50 °C for 5 days to constant weight. The dry samples were sieved through a 1 × 1 mm² mesh size. The gravels and stones were rejected as there is evidence that the majority of the activity is associated with fine sediment particles. The weight per unit area (g.m⁻²) was determined for each sample.

Analytical method

Plutonium was extracted from the sediment matrix using two leaching techniques^(6,7). For surface sediments, 15 g were attacked with a mixture of HF/HNO₃/HCl. For trenches, 75 g of sediment were analysed. The plutonium was leached in this case with 8N HNO₃ (three times).

These solutions containing the transuranic were passed through anion exchange columns and finally electroplated onto stainless steel discs, according to Talvite's procedure^(8,9) for α -spectrometry counting. ¹³⁷Cs was determined by gamma spectrometry using a hyper-pure coaxial n-type germanium detector. The accuracy of the analytical procedure was checked with standard samples of sediments. Inter-calibration exercises confirm the reliability of the data.

The grain size composition was studied by sieving the components with a grain size >0.062 mm, and the components <0.062 μ m were measured with a Coulter TAIL in a tube of 280 μ m with isoton electrolyte.

RESULTS AND DISCUSSION

The activity concentrations of radionuclides in the surface sediments (5 cm depth) sampled in 1990, are shown in Table 1. These concentration levels ranged from 0.041 to 0.2 Bq.kg⁻¹ of ²³⁹⁺²⁴⁰Pu and from 0.2 to 5.2 Bq.kg⁻¹ of ¹³⁷Cs. These values are in good agreement with those published in the literature for other Mediterranean areas^(10,11). Although few data from artificial radioactivity in Mediterranean river sediments are found in the Spanish literature, an excellent compilation of the radionuclide fallout levels after the Chernobyl accident in soils was done by the Consejo de Seguridad Nuclear⁽¹²⁾ being the unique realistic data on the concentration of artificial radionuclides in Spanish territory.

The decreasing of the caesium concentration close to the Almanzora river mouth should be explained. The mean ratio between ²³⁹⁺²⁴⁰Pu/¹³⁷Cs changes significantly in this area from 0.04 (average value of Stations 1.1 to

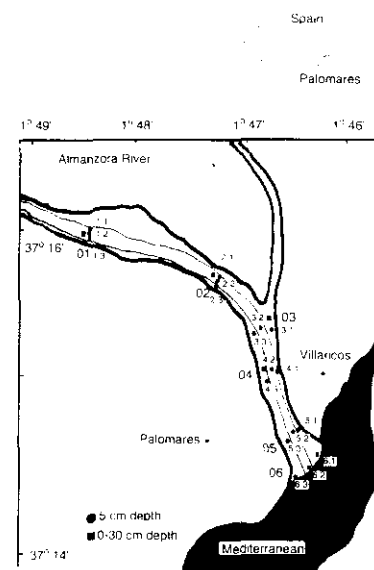


Figure 1. Sampling stations in the Almanzora river and beach edge, Palomares, Spain.

5.3) to 3.0 (average value of Stations 6.1, 6.2 and 6.3) and it could be attributed to a different behaviour of both radionuclides close to the estuary in the periods of floods. The decreasing activity and inventory of ¹³⁷Cs in the downstream sediments could be the result of the salinity differences encountered in the water since it starts with fresh water upstream and approaches the saline water of the Mediterranean. A similar difference was also noted in the Hudson River Estuary^{18,19} where it was found that the magnitude of the ¹³⁷Cs Kd value could be expressed as an inverse function of the chloride ion water concentration. In other words, ¹³⁷Cs originally associated with fresh water sediments is released back to solution when salt water is encountered. The Kd is larger in a body of fresh water than in a salt water environment. Simpson^{18,19} also noted that there are no differences in the ²³⁹⁺²⁴⁰Pu Kd between fresh and brackish water. In our case, similar concentrations have been found in the river sediments between Stations 1.1 to 5.3 (2.6 ± 1.5 Bq.kg⁻¹ of ¹³⁷Cs, average value), and a lower concentration at Stations 6.1, 6.2 and 6.3 (0.23 ± 0.06 Bq.kg⁻¹ of ¹³⁷Cs) near the river mouth.

In contrast, the concentration of plutonium is higher at Station 6 (6.1, 6.2 and 6.3) than at the upstream stations. Much of the ²³⁹⁺²⁴⁰Pu has migrated downstream (possibly in association with river-borne particles) and

is now found accumulated in higher levels in the sediments near the river mouth. This is a noteworthy feature and demonstrates the mobility of plutonium in this particular environment.

In the few samples where the ²³⁹⁺²⁴⁰Pu concentration was above the detection limit (0.014 Bq.kg⁻¹) the ²³⁹⁺²⁴⁰Pu/²³⁷⁺²⁴⁰Pu ratios (see Table 2) were at fallout levels (0.04–0.06 at this latitude). This leads to the conclusion that the origin of the Pu measured is due to global fallout from nuclear weapons testing.

The possible redistribution of radionuclides in vertical profiles was studied in 1991. The results of concentration activities, total inventories and radionuclides ratios are shown in Table 2. The trenches of Stations 1 to 4 show a clear homogeneity on plutonium distribution; this is explained by the characteristics of these river sediments: during the period of floods the sediments are well homogenised and the transuranic distribution seems equal in the different transects. The distribution of caesium shows changes with the depth; these differences can be explained by the chemical exchangeability of the caesium in the soil column depending on the main components. The activity of plutonium found in the trench 3 is one order of magnitude higher than in the other trenches, indicating the existence of another input of Pu besides global fallout; it could be some plutonium from the original surface contamination caused by the 1966 accident that has not been washed down in the floods, or the plutonium resuspended from the adjacent zone by the winds and the later deposition on the river bed in the dry season. The ²³⁹⁺²⁴⁰Pu/²⁴¹Am ratios also are indicative of the transuranic origin (accidents or nuclear weapons testing fallout). Due to the low chemical recovery of the radioanalytical method for americium and the low level activities in the 10 g samples, only in the areas influenced by the Palomares accident was the americium determined. This is the case in Station 03: the ²⁴¹Am concentration in the top layer (0–10 cm) was determined by γ spectrometry (0.47 ± 0.21(2 σ) Bq.kg⁻¹ of ²⁴¹Am). It should be noted that gamma measurements and alpha radioanalysis were performed in different aliquots of the sediment. Therefore, the Am/Pu ratios were not calculated as it was preferred to isolate the detected americium heterogeneity rather than determine the plutonium in this fraction.

The calculated low values for global inventories, 20 to 45 Bq.m⁻² of fallout ²³⁹⁺²⁴⁰Pu, when compared with the 80 Bq.m⁻² of ²³⁹⁺²⁴⁰Pu²⁰ estimated at this latitude, could be explained by the mean rainfall in Almeria (semidesert climate) and the occasional sweeping by the floods. The same explanation could be given for caesium. The inventories ranged from 328 to 1147 Bq.m⁻² of ¹³⁷Cs and the estimated fallout is 4000 Bq.m⁻² of ¹³⁷Cs²¹.

The granulometry of the sediments was determined. This granulometry indicates the dynamics of sedimentation along the river. This, at all stations in the river, is indicative of sand, except at Station 4.1 where it is a

Table 2. Activity concentration and inventories of radionuclides in Almanzora river sediments (trenches, 1991).

Stations	Depth (cm)	Activity concentration ± 2 σ (Bq.kg ⁻¹)			Ratios (±2 σ)		Inventories (Bq.m ⁻²)	
		²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	²⁴¹ Pu	¹³⁷ Cs	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu/ ²⁴¹ Pu	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu/ ¹³⁷ Cs	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	¹³⁷ Cs
01	0–10	0.147 ± 0.010	0.011 ± 0.010	0.97 ± 0.17	0.24 ± 0.21	0.049 ± 0.012	6.4	133
	10–20	0.026 ± 0.014	0.005 ± 0.006	0.84 ± 0.08	0.21 ± 0.17	0.031 ± 0.017	7.7	220
	20–50	0.043 ± 0.012	0.004 ± 0.006	—	0.10 ± 0.14	—	8.2	—
02	0–10	0.068 ± 0.020	0.009 ± 0.012	1.02 ± 0.18	0.13 ± 0.17	0.067 ± 0.024	10.9	157
	10–20	0.098 ± 0.010	0.004 ± 0.002	2.80 ± 0.22	0.04 ± 0.02	0.035 ± 0.004	27.8	787
	20–30	0.028 ± 0.008	0.004 ± 0.003	0.82 ± 0.14	0.15 ± 0.14	0.034 ± 0.012	9.9	203
03	0–10	1.898 ± 0.203	0.035 ± 0.012	1.37 ± 0.10	0.018 ± 0.007	1.62 ± 0.23	243	181
	10–20	0.130 ± 0.022	0.025 ± 0.013	2.68 ± 0.18	0.19 ± 0.10	0.05 ± 0.03	14.9	326
	20–30	0.086 ± 0.016	0.020 ± 0.010	2.07 ± 0.16	0.23 ± 0.13	0.04 ± 0.01	7.4	190
04	0–10	0.082 ± 0.012	0.014 ± 0.010	1.07 ± 0.11	0.16 ± 0.13	0.05 ± 0.02	8.3	228
	10–20	0.006 ± 0.004	< L.D.	0.52 ± 0.06	—	0.10 ± 0.08	6.3	63
	20–30	0.054 ± 0.010	0.005 ± 0.002	0.41 ± 0.038	0.09 ± 0.07	0.13 ± 0.04	4.0	57

— Not determined (loss of sample)

Table 1. Inventories* and concentration activities in Almanzora river sediments (surface, 1990).

Stations	Activities ± 2 σ (Bq.kg ⁻¹)		Inventories (Bq.m ⁻²)	Ratios Pu/Cs	
	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	¹³⁷ Cs			
1.1	0.079 ± 0.018	5.2 ± 0.6	0.93	61.1	0.015
1.2	0.081 ± 0.016	3.4 ± 0.4	1.33	25.5	0.058
1.3	0.111 ± 0.028	4.9 ± 0.8	0.64	28.1	0.023
2.1	0.081 ± 0.016	3.4 ± 0.8	0.41	13.8	0.029
2.2	0.055 ± 0.016	3.4 ± 0.7	0.66	40.5	0.016
2.3	0.080 ± 0.022	5.3 ± 0.9	1.08	73.7	0.015
3.1	0.057 ± 0.012	1.5 ± 1.0	0.52	13.6	0.038
3.2	0.064 ± 0.020	2.7 ± 1.2	0.70	29.8	0.024
3.3	0.073 ± 0.026	1.5 ± 1.0	0.93	19.3	0.049
4.1	0.046 ± 0.026	1.2 ± 1.4	0.72	50.5	0.014
4.2	0.053 ± 0.020	2.0 ± 1.5	0.60	22.6	0.027
4.3	0.232 ± 0.060	1.5 ± 1.0	1.40	11.4	0.155
5.1	0.110 ± 0.026	2.6 ± 1.0	0.65	15.6	0.042
5.2	0.055 ± 0.014	1.3 ± 0.9	1.07	24.9	0.042
5.3	0.074 ± 0.030	1.6 ± 0.5	1.35	30.0	0.046
6.1	0.189 ± 0.040	0.23 ± 0.06	1.09	1.3	1.217
6.2	0.192 ± 0.080	0.19 ± 0.06	1.15	1.1	0.11
6.3	0.156 ± 0.040	0.21 ± 0.06	0.90	1.2	0.740

* 5 cm depth

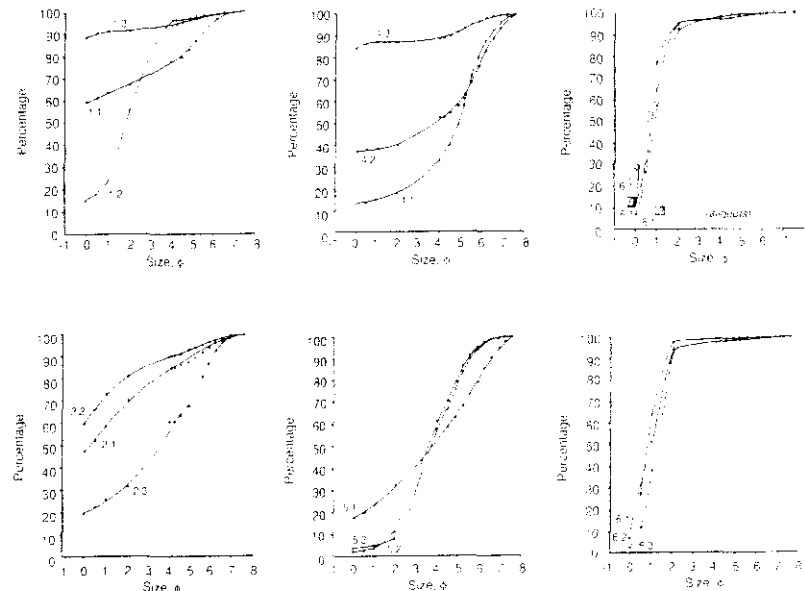


Figure 2. Accumulated granulometric curves. Distribution in percentage of grain size and disperse ($\phi = 1 \mu$ diameter of particle).

sandy lime. The clay content, at 2.1%, is very low, the river sediments being depleted of this more chemically reactive component as usually there is an enrichment of transuramics in the clays fractions. In Figure 2, the curves of grain size distribution in the surface sediments (0-5 cm) are shown. Curve 1.2 corresponds to a well segregated sand, while in the margin of the river (Curves 1.1 and 1.3) the curves show more variation in energy and less selective sedimentation capacity. Similar profiles to these were obtained in most of the transects. At Stations 6.1, 6.2 and 6.3 (beach edge), the grain size is uniform, indicating the predominant influence of the marine media. Distributions such as those at Station 1.1 and Station 1.3, which show significant percentages of very large size particles (gravel), reflect the occasionally high hydrodynamic energy of the system in question, i.e. the flash floods which occur very infrequently.

CONCLUSIONS

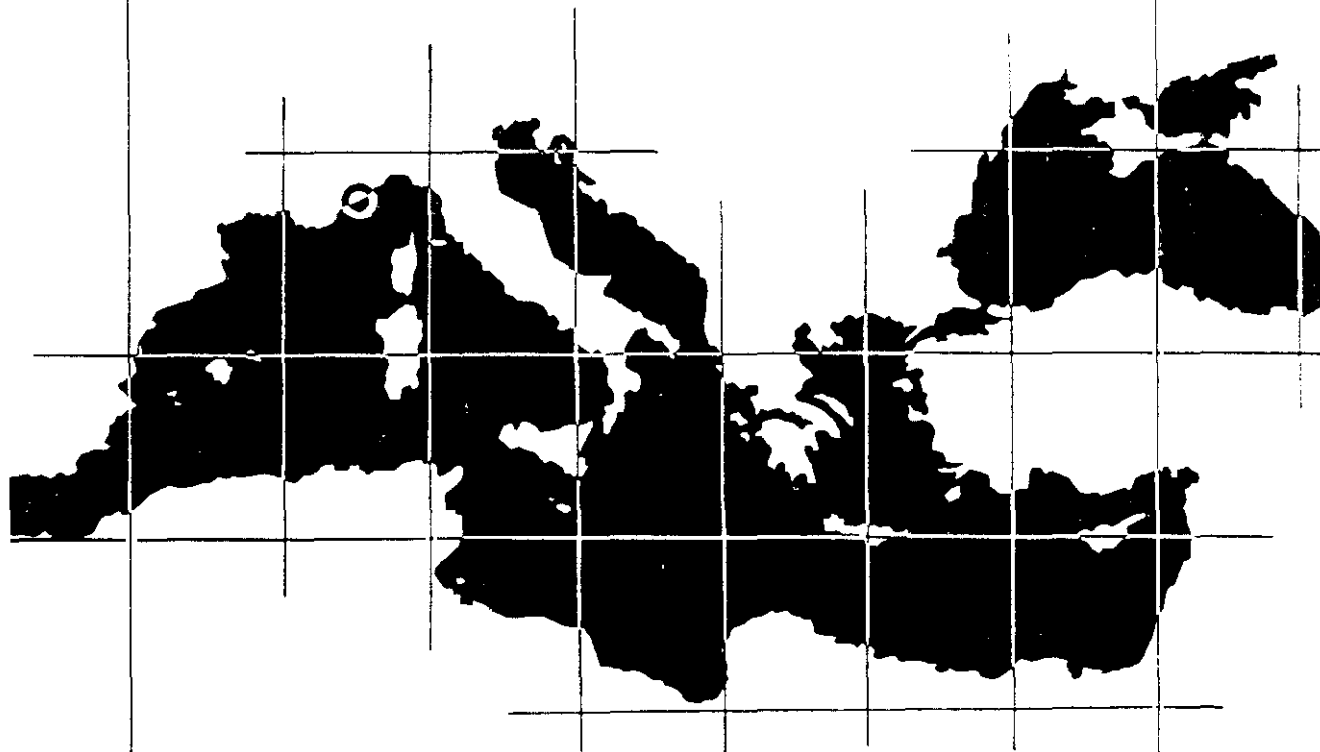
The behaviour of global fallout ^{239}Pu and ^{137}Cs seems to be different along the Almanzora river bed, while the plutonium concentration increases near its mouth, the caesium concentration decreases. This loss of caesium close to the river mouth could be due to a better scavenging of this radionuclide in these particular estuarine conditions.

REFERENCES

1. Iranzo, E. *Geochemical Distribution of Plutonium and Americium in Palomares Soils*. In: *Cycling of Long-lived Radionuclides in the Biosphere. Observations and Models Report 2* (Madrid: CIEMAT) (1987).
2. UNSCEAR. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. *Report to the General Assembly*. New York: United Nations (1988).
3. Iranzo, E. *Air Concentrations of ^{239}Pu and Potential Radiation Doses to Peruvians living near Pu-Contaminated Areas in Palomares, Spain*. Health Phys. 52, 453 (1987).
4. Iranzo, E., Gasco, C., Romero, L., Martínez, A., Mingarro, E. and Rivas, P. *Temporal Distribution of Pu and Am in the Marine Environment of Southern Coast of Spain*. Report CIEMAT 641 (Madrid: CIEMAT) (1989).
5. Gasco, C. *Estudio de la Distribución de Plutonio en el Ecosistema Marino de Palomares después de una Descarga Accidental de un Actínido de Transuránidos*. Colección de la Universidad Complutense de Madrid. PhD n.º 04/01. 38-11189-1991 (1990).
6. Romero, L. *Estudio del transporte tierra-mar de elementos transuránidos. Aplicación al accidente de Palomares (Almería) de 1966*. Colección de la Universidad Complutense de Madrid. PhD (1991).
7. Gasco, C., Iranzo, E. and Romero, L. *Transuramic Transfer in a Spanish Marine Ecosystem*. J. Radioanal. Nucl. Chem. 156, 151-163 (1992).
8. Romero, L., Lobo, A., Holm, E. and Sánchez, J. A. *Transuramic Contribution off Palomares (Spain): tracing History and Routes to the Marine Environment*. In: *Radionuclides in the Study of Marine Processes*. Eds. P. J. Kerstau and D. S. Woodhead. Shannon: Elsevier Science (1991).
9. Romero, L., Lobo, A. and Holm, E. *New Aspects on the Transuramic Transfer in the Palomares Marine Environment*. J. Radioanal. Nucl. Chem. 164, 389-404 (1992).
10. Gasco, C., Romero, L., Mingarro, E. and Lobo M. A. *Geochemical Aspects and Distribution of Long-lived Radionuclides in Marine Sediments from Palomares*. J. Radioanal. Nucl. Chem. 164, 389-400 (1992).
11. Wong, K. W. *Radiochemical Determination of Plutonium in Sea Water, Sediments and Marine Organisms*. Anal. Chim. Acta 56, 355-364 (1971).
12. Holm, E., Fiksa, R. and Ballestra, S. *A Method for Ion-Exchange Separation of Low Levels of Americium in Environmental Materials*. Talanta 26, 791-794 (1979).
13. Falvée, M. A. *Electrodeposition of Actinides for Alpha Spectrometric Determination*. Anal. Chem. 44, 280-283 (1972).

14. Jennings, C. D., Papucci, C. and Delfanti, R. *The Distribution and Inventory of Fissionable Plutonium in Sediments of the Ligurian Sea near La Spezia, Italy*. J. Environ. Radioact. 2, 293 (1985).
15. Trilla, C., Delleese, A. and Marceyron, Y. *^{239}Pu and ^{241}Pu in Semidiurnal Marine Organisms and Sediments of L'Estuaire Gullfongan Sea*. Estuarine Coastal Shelf Sci. 15, 109-114 (1982).
16. Papucci, C. and Delfanti, R. *Distribuzione dei ^{239}Pu e ^{241}Pu negli ambienti costieri italiani*. Acqua Aria, 36 (1986).
17. Consejo de Seguridad Nuclear. *Informe sobre las Consecuencias Radiológicas en España del Accidente de C.N. de Chernobyl*. CSN/PR/3/86 (1986).
18. Simpson, H. J., Trer, R. M. and Olsen, C. R. *Transport of Plutonium in Rivers*. DOE/PC-2280 (U.S. Dept. of Energy) (1980).
19. Simpson, H. J., Olsen, C. R., Trer, R. M. and Williams, S. C. *Marine Radioecology and Contamination in the Hudson River Estuary*. Science 194, 179-183 (1976).
20. Hardy, E. P. *Global Inventory and Distribution of Fissionable Plutonium*. Science 241, 444-447 (1973).
21. Aarkrog, A. *Inventories of Selected Radionuclides in the Oceans*. IAEA/PC/DOC/481, 1973. Vienna: IAEA (1988).

COMMISSION INTERNATIONALE
POUR L'EXPLORATION SCIENTIFIQUE
DE LA MER MÉDITERRANÉE



**RAPPORT
DU XXXIV^E CONGRÈS
DE LA CIESM**

RÉSUMÉS DES COMMUNICATIONS
PRÉSENTÉES LORS DU XXXIV^E CONGRÈS.
LA VALETTE (MALTE)

Volume 34
1995

CHEMICAL PARTITIONING OF PLUTONIUM AND AMERICIUM IN SEDIMENTS FROM THE PALOMARES MARINE ECOSYSTEM

M. P. ANTON, C. GASCO & M. POZZELLO

Institute of Environmental Studies, C.I.E.M.A.F. Avda. Computeros, 40 20040 Michia, Spain

The warlike environment adjacent to the coastal village of Palomares (Southeastern Spain) became a suitable area to investigate the behavior of the transuranics that reached the Mediterranean Sea after the partial land-to-sea transfer of the contamination dispersed as a consequence of the non-nuclear explosion of two thermonuclear bombs accidentally released during a plane crash in 1966 (GASCO *et al.*, 1992 and ROMERO *et al.*, 1992). To determine the potential post-depositional remineralization of these transuranics, their bioavailability to bottom feeding biota, along with the effect of their source term on their distribution within the major sedimentary phases, the geochemical association of these long-lived radionuclides has been evaluated.

In this study, two sections from Station 13 (50 m depth, 37°11'21" N, 1°47'1" W) were selected: PASD13(01) corresponds to the first centimeter of the core, PASD13(09) is a deeper layer, and it corresponds to the 8-9 cm section. Station 13 is located south of the Almanzora river mouth in an area of the continental shelf where enhanced concentrations of transuranics have been previously found (GASCO *et al.*, 1992).

Chemical partitioning of Pu and Am was performed by applying the following sequential leaching procedure: 12 g subsamples were stirred for 18 h with the appropriate amount of extractant, as shown in Table 1. The supernatant was filtered through a Whatman GF/C filter paper. Spikes of ²⁴²Pu and ²⁴³Am were added to determine the radiochemical yield of the procedure (COOK *et al.*, 1984).

Fraction	Reagent	Volume(ml/g)
Readily available	CaCl ₂ 0.05 M	20
Exchangeable	CH ₃ -COOH 0.05 M	20
Organically bound	Md ₂ P ₂ O ₇ 0.1 M	100
Oxide bound	(NH ₄ CO ₃) ₂ O 1.175 M/C ₂ O ₄ H ₂ 0.1 M	75
Residual	HNO ₃ /HF/HCl conc.	75

Table 1. Scheme of the leaching procedure for marine sediments

The results of chemical partitioning for Station 13 are summarized in Tables 2 and 3. The order of association of Pu in PASD13(01) is (Table 2): organic > oxide > residual > exchangeable > readily available. The fractions considered most mobile (readily available/exchangeable) contain less than 3% of the plutonium. The majority is associated with insoluble organic chelated complexes (66%).

The order of association of Am in PASD13(01) is (Table 2): exchangeable > organic > residual > oxide > readily available. Almost 50% of the Am is linked to the exchangeable phase, known as a "soluble" phase. Am also appears to be less associated with the sesquioxides (Al, Fe, Mn) than plutonium.

The isotopic ratios ²³⁸Pu/²³⁹Pu=0.04±0.01 and Am/Pu=0.34±0.1 indicate global fallout as the source term of these transuranics.

Fraction	²³⁹ Pu actv. Bq/kg d.w.	% ²³⁹ Pu content	²⁴¹ Am actv. Bq/kg d.w.	% ²⁴¹ Am content
Read. avail.	BDL	----	BDL	----
Exchangeable	0.06 ± 0.01	2.5 ± 0.4	0.24 ± 0.02	40. ± 6.1
Organ. bound	1.53 ± 0.10	66. ± 2.3	0.2 ± 0.01	33.3 ± 3.7
Oxide bound	0.51 ± 0.04	22. ± 1.7	0.05 ± 0.02	8.3 ± 4.1
Residual	0.22 ± 0.05	9.4 ± 2.0	0.10 ± 0.04	16.6 ± 7.9
α activity	2.3 ± 0.12		0.6 ± 0.05	

Table 2. Sequential leaching of PASD13(01). Uncertainties are given in ± 1σ.

Fraction	²³⁹ Pu actv. Bq/kg d.w.	% ²³⁹ Pu content	²⁴¹ Am actv. Bq/kg d.w.	% ²⁴¹ Am content
Read. avail.	0.01 ± 0.005	0.09 ± 0.05	BDL	----
Exchangeable	0.15 ± 0.02	1.36 ± 0.21	0.51 ± 0.06	17.3 ± 0.04
Organ. bound	0.91 ± 0.06	8.23 ± 0.85	0.46 ± 0.10	15.6 ± 0.03
Oxide bound	0.80 ± 0.05	7.23 ± 0.71	0.05 ± 0.03	1.7 ± 0.003
Residual	9.19 ± 0.92	83.1 ± 1.52	1.93 ± 0.18	65.4 ± 0.14
α activity	11.06 ± 0.92		2.95 ± 0.22	

Table 3. Sequential leaching of PASD13(09). Uncertainties are given in ± 1σ.

The order of association for Pu is (Table 3): residual > organic > oxide > exchangeable > readily available. Most of the Pu appears in the residual fraction (88%), suggesting that the Pu is very refractory, like Pu in the aerosol dispersed during the accident in 1966. The order of association for Am is (Table 3): residual > exchangeable > organic > oxide > readily available. Most of the Am also appears in the residual fraction, however, almost 20% is in the exchangeable phase.

The isotopic ratios ²³⁸Pu/²³⁹Pu=0.02±0.005 and ²⁴¹Am/²³⁹Pu=0.24±0.03 suggest weapon grade Pu ratios, indicating that the transuranics detected at this depth originate from the Palomares accident.

REFERENCES

COOK, R. 1984. Geochemical association of Pu and γ-emitting radionuclides in Caribbean and marine particulates. *J. Environ. Radioactivity*, 1: 119-131.
 GASCO, C. 1992. Transuranic transfer in a Spanish marine ecosystem. *J. Radioanal. Nucl. Environ. Articles*, Vol. 156, 1: 151-163.
 ROMERO, J. 1992. New aspects on the transuranics transfer in the Palomares marine environment. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles*, Vol. 161, 2: 489-494.

CAESIUM INVENTORYES IN SEDIMENT NEAR THE MOUTH OF THE PO RIVER (ITALY) AND UNDER THE INFLUENCE OF THE RHÔNE RIVER (FRANCE)

M. ARNAUD, S. CHARMASSON, P. BOUISSET & J. CALMET

Instituto de Protección del Medio Marino, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC, CSIC-UNIVERSITAT DE VALÈNCIA, Avda. de l'Albufera, 157, 46100 Burjassot, Valencia, Spain
 Laboratoire National d'Hydrologie, Université de Valenciennes, 59313 Valenciennes Cedex 3, France
 Research center, PO Box 715, 13000 Fontvieille, Monaco

The Po and the Rhône are two of the major rivers flowing into the Mediterranean sea. They both drain large basins, have annual liquid flows among the highest of the Mediterranean region (respectively 500 and 1,800 km³), and carry a considerable amount of suspended solids of the order of 10¹² kg a⁻¹.

The Rhône is the river with the highest number of nuclear facilities (over 10 banks, 6 nuclear power plants (NPP) with 17 reactors of different types, and a fuel reprocessing plant in Marcoule). All these facilities are authorized to discharge low level radioactive liquid effluents into the aquatic environment after processing and compliance with the legislation in force. The outflow of the Rhône is transported by the prevailing currents mainly to the west (northern Adriatic coast) and southwestward under Mistral conditions.

Along the Po river are located two NPP that were shut down in 1988. In addition being very far from the sea, they do not produce significant inputs of radionuclides into the Adriatic Sea. Water and suspended matter entering the Adriatic sea are dispersed mainly southward by the prevailing currents. Mad represents about 70% of the total particulate material.

In 1989-90 sampling campaigns were carried out in the marine areas under the influence of the Po and the Rhône rivers. Sediment cores have been collected in the areas of deposition of fine grained sediments, by using two types of box corer, both with a large collecting area (300 and 730 cm²), that allowed sediment cores of 30-40 cm long to be taken up. The cores were sectioned on board in 1 cm thick layers. The samples were dried, weighed and blended in the laboratory. ¹³⁷Cs and ¹³⁴Cs were determined by direct gamma spectrometry. From the vertical profiles of the two radionuclides, the inventories were determined from the sum of the total activity in each layer divided by the surface of the core. The results are reported on Fig. 1.

In the area under the influence of the Po river the inventories of ¹³⁷Cs ranged from 1.9 to 3.7 kBq.m⁻². In this area the contribution of Chernobyl ¹³⁷Cs, calculated from ¹³⁴Cs, was usually lower than 30%. In the sample collected in the prodelta area, southward and close to the Po river mouth, both concentration and inventory (more than 21.5 kBq.m⁻²) were one order of magnitude higher, in relation to enhanced sedimentation regimes in this small, well protected area. In the Gulf of Lions, the ¹³⁷Cs inventories ranged from 1.2 to 6.9 kBq.m⁻². Again, in the prodelta, the concentration and inventory of ¹³⁷Cs (more than 26 kBq.m⁻²) were much higher than in the surrounding area. Due to high sedimentation rates occurring near the Rhône mouth, ¹³⁷Cs inventories appear to be linked rather to recent inputs from the nuclear facilities than to the influence of the Chernobyl fallout and run off.

The studies carried out in both regions confirm that the greater part of suspended matter and the associated pollutants transported by the two rivers into the Mediterranean Sea are temporarily trapped in a small prodelta area, where the sedimentation processes are governed by electro-chemical flocculation and by particle aggregation phenomena. Off the prodelta areas, the inventories reflect what is known about the areas of influence of these two rivers.

Although the supply of suspended solids from the two rivers is very similar, the ¹³⁷Cs inventories found near the Po river mouth are about 40% of those calculated for the area under the influence of the Rhône. These differences are certainly due, to some extent, to the input of radionuclides from nuclear facilities along the Rhône river. But, on the other hand, it must be considered that the North-Adriatic Sea is a shallow area, having no more than 40 m water depth and therefore, under the action of the strong winter winds, fine-grained sediments can easily be re-suspended from the bottom and transported elsewhere by the prevailing currents.

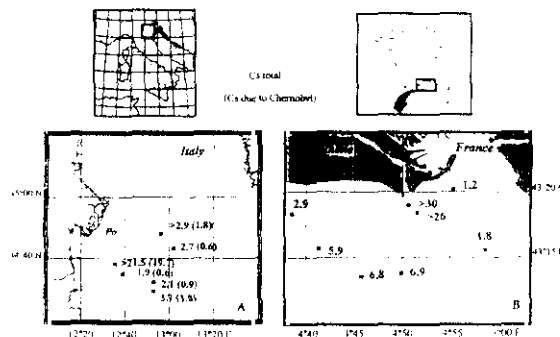


Figure 1. ¹³⁷Cs inventories (kBq.m⁻²) in sediment near the mouth of the Po river (A) and the Rhône river (B) (--- core not sufficiently long to see termination of ¹³⁷Cs signal)

REFERENCES

CALMET D., FERNANDEZ J. M., 1990. Caesium distribution in northwest Mediterranean coastal, suspended particles and sediment. *Cont. Shelf Res.*, 10: 495-513.
 CHARMASSON S., ARNAUD M., BOUISSET P., 1994. Distribution of ¹³⁷Cs and ¹³⁴Cs in sediment near the mouth of the Rhône river (Gulf of Lions Mediterranean sea). In Proceedings of the seminar on "The radiological exposure of the population of the European community from radioactivity in the Mediterranean sea", Rome 17-19 May, in press.
 DELL'ANTI R., FIORE V., PAPUCCI C., LORENZELLI R., SALVISI V., ALBONI M., MORETTI L., TESINI E., 1992. Monitoraggio della radioattività ambientale nell'Adriatico centro-setentrionale, 1986-1991. *Società Italiana di Ecologia*, att. 15: 739-742.
 FRIGNANI M., LANGONE L., 1992. Accumulation rates and ¹³⁷Cs distribution in sediments of the Po river delta and the Emilia-Romagna coast. *Cont. Shelf Res.*, 11: 525-542.

**Cálculo de la incertidumbre
asociada al recuento en
medidas de radiactividad
ambiental y funciones
basadas en ella.
Procedimiento práctico**

C. Gascó Leonarte,
M. P. Antón Mateos

**"Cálculo de la incertidumbre asociada al recuento en medidas de radiactividad
ambiental y funciones basadas en ella. Procedimiento práctico"**

Gascó Leonarte, C.; Antón Mateos, M. P.
32 pp. 0 figs. 13 refs.

Resumen

Este artículo resume el procedimiento para realizar los cálculos de la incertidumbre asociada al recuento en medidas de radiactividad ambiental, particularmente en aquellas que llevan implícita una separación radioquímica con trazadores. El cálculo de las incertidumbres asociadas a la determinación de la concentración de actividades, relaciones isotópicas, inventarios, extracciones secuenciales, cronología utilizando el método de datación C. R. S. y análisis de duplicados realizados por métodos radioanalíticos diferentes, se describen detalladamente. Los ejemplos prácticos que se presentan facilitan los cálculos y sirven como guía a personal no familiarizado con éstos. La introducción de datos en una hoja Lotus 1, 2, 3 WIN y las expresiones en dicho lenguaje para el cálculo de las diversas incertidumbres se muestran para algunos parámetros de interés en las medidas de radiactividad.

**"Calculation of uncertainties associated to environmental radioactivity measurements
and their functions. Practica Procedure"**

Gascó Leonarte, C.; Antón Mateos, M. P.
32 pp. 0 figs. 13 refs.

Abstract

This report summarizes the procedure used to calculate the uncertainties associated to environmental radioactivity measurements, focusing on those obtained by radiochemical separation in which tracers have been added. Uncertainties linked to activity concentration calculations, isotopic ratios, inventories, sequential leaching data, chronology dating by using C.R.S. model and duplicate analysis are described in detail.

The objective of this article is to serve as a guide to people not familiarized with this kind of calculations, showing clear practical examples. The input of the formulas and all the data needed to achieve these calculations into the Lotus 1, 2, 3 WIN is outlined as well.

1 Introducción

En 1896, Becquerel descubrió que las sales de uranio emitían radiaciones análogas a las X, eran penetrantes, impresionaban placas fotográficas y provocaban ionización en los gases sobre los que actuaban. Posteriormente, los esposos Curie identificaron dos nuevos elementos químicos: el polonio y el radio, apreciando en ellos efectos radiactivos varios órdenes de magnitud más intensos que los observados en las sales de uranio. Estas investigaciones dieron lugar al conocimiento de la radiactividad natural.

Los seres vivos han estado expuestos desde sus orígenes a la radiactividad natural, debida a los rayos cósmicos, radionucleidos cosmogénicos y radionucleidos primordiales. La extracción y tratamiento de ciertos minerales de interés energético o comercial, que contienen radionucleidos naturales, ha ocasionado su translocación, dando lugar a focos de emisión de radiactividad natural entre los que cabe destacar: los vertidos de la minería de uranio y los de las fábricas de producción de fosfórico y de abonos fosfatados.

La radiactividad artificial fue descubierta en 1934 por los esposos Joliot-Curie, comprobando que mediante reacciones nucleares se podían obtener átomos radiactivos. Las aplicaciones tecnológicas de este descubrimiento, han dado lugar a los diversos focos de emisión de radiactividad artificial entre los que se encuentran: explosiones atmosféricas de armamento nuclear, combustión de satélites con generadores nucleares por pérdida de velocidad en su órbita y reentrada accidental en la atmósfera (SNAP-8), accidentes severos en Centrales Nucleares (Chernobyl), vertidos controlados de la industria nuclear, accidentes con armamento nuclear (Palomares y Thule), escapes accidentales de almacenamientos definitivos de residuos radiactivos (fosas del Atlántico y del Pacífico) y vertidos de laboratorios, centros de investigación y hospitales que utilizan radionucleidos.

La radiactividad existente en el Medio Ambiente consta de ambas contribuciones: natural y artificial. Una vez fijado el objetivo que se pretende con la medida de la radiactividad (planes de vigilancia en torno a CCNN, estudios radioecológicos, estudios de impacto ambiental, redes de vigilancia ambiental, ...) el primer paso consiste en el establecimiento de una red de muestreo específica para la obtención de muestras representativas del sistema en estudio. Una vez obtenidas, la determinación de los radionucleidos existentes en ellas se realiza mediante diversas técnicas, dependiendo de las características de emisión de los radionucleidos y de los límites de detección que se deseen alcanzar.

Esta determinación se efectúa mediante:

- a) medida directa de la muestra por espectrometría γ utilizando geometrías calibradas
- b) separación analítica del radionucleido objeto del estudio con trazadores o portadores y posterior medida por espectrometrías α , β , centelleo sólido o líquido, contadores proporcionales de flujo continuo de gas, contadores Geiger-Müller.

La separación analítica requiere—dependiendo del radionucleido a determinar y técnica de medida—la eliminación de los interferentes químicos, fotoluminiscentes o radioquímicos, la obtención de electrodepósitos ultrafinos puros o la extracción en soportes físicos adecuados.

Este trabajo describe un método general de separación radioquímica de un emisor α en muestras ambientales y los conceptos básicos de estadística necesarios para expresar un resultado de concentración de actividad con su incertidumbre. Funciones basadas en la concentración de actividad de un radionucleido que tienen su aplicación en el campo de la radioecología acuática y sus incertidumbres son también mostradas.

1.1 Descripción de un método general de separación radioanalítica en muestras ambientales

El desarrollo de metodología analítica específica ha permitido aislar y cuantificar los radionucleidos que se encuentran a nivel de ultratrazas dispersos en el medio ambiente.

El CIEMAT ha realizado una serie de normalizados donde se describen detalladamente los procesos analíticos a realizar y las diversas etapas de separación de los radionucleidos en muestras ambientales. [1], [2], [3], [4], [5], [6], [7], [8].

Estos métodos analíticos se componen resumidamente de las siguientes etapas:

- a) Selección del tamaño de muestra
Se sigue el criterio de concentración de actividad estimada para el radionucleido en el ambiente
- b) Pretratamiento por vía seca o húmeda
Tiene por objeto la destrucción de la materia orgánica, sílice u otros compuestos macroconstituyentes. Se extrae el radionucleido de su matriz original adicionándose o el trazador radiactivo con una concentración de actividad calibrada—con una concentración similar a la de la muestra—o el portador.
- c) Preconcentración
Eliminación de grandes cantidades de elementos químicos por precipitación selectiva, extracción con disolventes orgánicos o cualquier otra técnica analítica.
- d) Purificación del elemento
Eliminación de microconstituyentes utilizando resinas intercambiadoras de iones, extractantes orgánicos u otros agentes.
- e) Electrodeposición, fijación a soporte de geometría calibrada o adición de centelleadores.
Utilización de corriente eléctrica continua a intensidad preñada para depositar cuantitativamente el radionucleido sobre un disco. Extracción, precipitación o desecado de la disolución sin interferentes sobre soporte de geometría específica. Adición de los líquidos centelleadores en volumen y proporción adecuada a la solución purificada.
- f) Recuento por espectrometría alfa de las partículas emitidas por el radionucleido (todas técnicas de medida dependiendo del radionucleido)
Obtención de un espectro donde se identifica al trazador y a los radionucleidos analizados. Integración de los picos de interés. Recuento de la actividad α o β del radionucleido aislado, rendimiento químico a través del portador.
- g) Cálculo de la concentración de actividad
Una vez obtenidas las cuentas resultado de la integración de los diversos picos se introducen en la hoja de cálculo para determinar la concentración de actividad, teniendo en cuenta el tamaño de la muestra y la recuperación química.
- h) Incertidumbre debida al recuento
Cálculo descrito por este artículo.
- i) Introducción de resultados en base de datos
Una vez obtenidos los resultados de concentración de actividad del radionucleido son introducidos en la base de datos para su utilización general.
- j) Implantación de garantía de calidad a resultados y medidas
Se establece el porcentaje de muestras y resultados que deben ser sometidos a revisión o duplicación [1] y [12]. Se revisan los procedimientos de análisis.
- k) Cálculo de otros parámetros utilizados en radioecología
Determinación de inventarios o relaciones isotópicas que sirven para establecer la cantidad total de un radionucleido en un ecosistema o determinar la procedencia de un vertido por la variación de las relaciones isotópicas.

1.2 Breve descripción de estadística nuclear aplicada al cálculo de incertidumbre en el recuento

El tratamiento de datos experimentales en cuantías de radiactividad ha sido descrito ampliamente por numerosos autores, recomendándose su lectura para una perfecta comprensión de los conceptos aquí extraídos procedentes de estas publicaciones [9], [13].

Los procesos de desintegración radiactiva siguen una distribución binómica. Para establecer los correspondientes parámetros de la distribución: media y desviación típica, hay que conocer en primer lugar la probabilidad de desintegración de un átomo radiactivo en un determinado intervalo de tiempo. Las condiciones necesarias y suficientes en las que se basa este cálculo son:

- La probabilidad de desintegración de un átomo radiactivo en un determinado intervalo de tiempo es la misma para todos los átomos de la muestra.
- El hecho de que un átomo se desintegre en un determinado intervalo t , no afecta a la probabilidad de que los otros átomos se desintegren en el mismo intervalo.
- La probabilidad de desintegración de un átomo en un determinado intervalo es igual para intervalos de tiempo idénticos e independientes del intervalo anterior.

Aplicando estos tres postulados se puede llegar a la expresión de la probabilidad buscada, calculándose posteriormente el valor medio del número de desintegraciones, la desviación típica y la relación entre ambas.

Siendo $\sigma = \sqrt{N}$ la desviación típica, donde N es el valor medio del número de desintegraciones. La inferencia estadística permite a partir de un número finito de observaciones, estimar el valor medio que se obtendría de infinitas, llegando a la importante conclusión que con una sola medida se puede estimar la media y la desviación típica. Si en la medida de un radionucleido se obtienen r cuentas, diremos que el resultado es r (valor más probable) y su desviación típica es $\sigma = \sqrt{r+1}$. Si r es un número de cuentas grande $\sigma = \sqrt{r}$.

Teniendo en cuenta esta simplificación se ha llegado a la expresión más utilizada en el recuento de radionucleidos.

Los resultados de un conjunto de medidas que sigan una distribución normal tienen una incertidumbre asociada a su recuento que se expresa con una determinada probabilidad $\pm k\sigma$ de que el verdadero valor se encuentre comprendido en el intervalo de confianza 1s, 2s, etc.

Estos son los conceptos básicos que junto con la ley de propagación de incertidumbres se ha utilizado en la descripción de las diversas incertidumbres.

2 Cálculo de incertidumbres asociadas a medidas de radiactividad ambiental

En los apartados siguientes se describe la manera de calcular cada una de las incertidumbres con sus fórmulas matemáticas correspondientes, su escritura en el lenguaje Lotus y un ejemplo práctico basado en medidas reales.

2.1 Introducción de datos de un análisis de un radionucleido emisor α en la hoja de cálculo Lotus

La descripción que se realiza en este apartado está referida específicamente a las capacidades de medida del laboratorio de radioecología del medio acuático, pero, obviamente, puede ser adaptada de manera inmediata a cualquier laboratorio con distinto equipamiento, o a diferentes radionucleidos emisores α .

La introducción de los datos obtenidos en el espectro α para las diversas muestras, se realiza de la siguiente manera.

En una hoja en blanco del Lotus como la que se presenta en los Anexos se introduce en las columnas A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, L, M, N, O, P, Q, R, S, T, U, V, W, X, Y, Z, AA, AB, AC, AD las siguientes referencias.

A1	=	Siglas de referencia de la muestra
B1	=	Cuentas totales obtenidas para el pico del Pu-242 en el espectro alfa
C1	=	Cuentas totales de fondo obtenidas en el pico del Pu-242 en el espectro alfa de fondo
D1	=	Cuentas totales obtenidas para el pico del Pu-239 en el espectro alfa
E1	=	Cuentas totales de fondo obtenidas en el pico del Pu-239 en el espectro alfa de fondo
F1	=	Cuentas totales obtenidas para el pico del Pu-238 en el espectro alfa
G1	=	Cuentas totales de fondo obtenidas en el pico del Pu-238 en el espectro alfa de fondo
H1	=	Cuentas totales obtenidas para el pico del Am-243 en el espectro alfa
I1	=	Cuentas totales de fondo obtenidas en el pico del Am-243 en el espectro alfa de fondo
J1	=	Cuentas totales obtenidas para el pico del Am-241 en el espectro alfa
K1	=	Cuentas totales de fondo obtenidas en el pico del Am-241 en el espectro alfa de fondo
L1	=	Kilogramos de sedimentos o kilogramos húmedos de muestra vegetal o animal tratados en el análisis
M1	=	Litros de agua tratados en el análisis
N2	=	Actividad del trazador de Pu-242 añadido expresada en Bq
N3	=	Actividad del trazador de Am-243 añadido expresada en Bq
O1	=	Actividad del Pu-239 calculada en Bq/kg o Bq/L según la fórmula descrita en los apartados siguientes
P1	=	Incertidumbre asociada al recuento 1s de la actividad calculada del Pu-239
Q1	=	Actividad del Pu-238 calculada en Bq/kg o Bq/L según la fórmula descrita en los apartados siguientes
R1	=	Incertidumbre asociada al recuento 1s de la actividad calculada del Pu-238
S1	=	Actividad del Am-241 calculada en Bq/kg o Bq/L según la fórmula descrita en los apartados siguientes
T1	=	Incertidumbre asociada al recuento 1s de la actividad calculada del Am-241
U1	=	Densidad superficial del sedimento expresada en kg/m ² . Calculada con la sección y su peso
V1	=	Inventario del Pu-239 expresado en Bq/m ² (Se obtiene al multiplicar O1 por U1)
W1	=	Inventario del Pu-238 expresado en Bq/m ² (Se obtiene al multiplicar Q1 por U1)
X1	=	Inventario del Am-241 expresado en Bq/m ² (Se obtiene al multiplicar S1 por U1)
Y1	=	Detector de medida del plutonio para el sistema alfa del laboratorio de radioecología del medio acuático con las siguientes siglas:
		1/4 (1) Para la cámara cuadruple primera en el detector 1
		1/4 (2) Para la cámara cuadruple primera en el detector 2
		1/4 (3) Para la cámara cuadruple primera en el detector 3
		1/4 (4) Para la cámara cuadruple primera en el detector 4
		2/4 (1) Para la cámara cuadruple segunda en el detector 1
		2/4 (2) Para la cámara cuadruple segunda en el detector 2
		2/4 (3) Para la cámara cuadruple segunda en el detector 3
		2/4 (4) Para la cámara cuadruple segunda en el detector 4
		3/4 Para la cámara simple 3
		4/4 Para la cámara simple 4
Z1	=	Detector de medida del americio para el sistema alfa del laboratorio de radioecología del medio acuático con las mismas siglas que las utilizadas en Y1
AA1	=	Eficiencia de calibración para el detector correspondiente
AB1	=	Eficiencia de calibración para el detector correspondiente
AC1	=	Rendimiento químico calculado por el sistema para el plutonio
AD1	=	Rendimiento químico calculado por el sistema para el americio

La actividad calculada por el Lotus para el plutonio y americio utilizará las expresiones 1, 2 y 3 sucesivamente, descrita en los procedimientos de determinación:

$$A_{239+240Pu} = A_{239+240Pu,recuento} \frac{C_{239+240Pu} - CF_{239+240Pu}}{C_{239Pu} - CF_{239Pu}} \frac{1}{kg} \quad (1)$$

$$A_{238Pu} = A_{238Pu,recuento} \frac{C_{238Pu} - CF_{238Pu}}{C_{238Pu} - CF_{238Pu}} \frac{1}{kg} \quad (2)$$

$$A_{241Am} = A_{241Am,recuento} \frac{C_{241Am} - CF_{241Am}}{C_{241Am} - CF_{241Am}} \frac{1}{kg} \quad (3)$$

El resultado de la actividad de Pu-239, Pu-238 y Am-241 serán calculados (en la columna O2, Q2 y S2 respectivamente) según la expresión Lotus siguiente:

- (((D2-E2/B2-C2)*\$H\$2)*(1/L2)) para muestras sólidas o
(((D2-E2/B2-C2)*\$H\$2)*(1/M2)) para muestras líquidas
- (((F2-G2/B2-C2)*\$H\$2)*(1/L2)) para muestras sólidas o
(((F2-G2/B2-C2)*\$H\$2)*(1/M2)) para muestras líquidas
- (((J2-K2/H2-I2)*\$H\$3)*(1/L2)) para muestras sólidas o
(((J2-K2/H2-I2)*\$H\$3)*(1/M2)) para muestras líquidas

Se dejará la columna P2, R2 y T2 en blanco para la introducción de la fórmula del incertidumbre asociado al recuento.

2.2 Incertidumbre asociada al cálculo de la actividad

Las incertidumbres relativas asociadas al recuento de cada uno de los isótopos según la fórmula recomendada por la OIEA son:

$$\epsilon_{239+240Pu} = \sqrt{\frac{C_{239+240Pu} + CF_{239+240Pu}}{(C_{239+240Pu} - CF_{239+240Pu})^2} + \frac{C_{242Pu} + CF_{242Pu}}{(C_{242Pu} - CF_{242Pu})^2}} \quad (4)$$

$$\epsilon_{238Pu} = \sqrt{\frac{C_{238Pu} + CF_{238Pu}}{(C_{238Pu} - CF_{238Pu})^2} + \frac{C_{242Pu} + CF_{242Pu}}{(C_{242Pu} - CF_{242Pu})^2}} \quad (5)$$

$$\epsilon_{241Am} = \sqrt{\frac{C_{241Am} + CF_{241Am}}{(C_{241Am} - CF_{241Am})^2} + \frac{C_{242Am} + CF_{242Am}}{(C_{242Am} - CF_{242Am})^2}} \quad (6)$$

donde C son cuentas totales; CF, cuentas de fondo y ϵ , la incertidumbre relativa.

Siendo la expresión final de concentración de actividad:

$$A_{239+240Pu} \pm A_{239+240Pu} \epsilon_{239+240Pu} \quad A_{238Pu} \pm A_{238Pu} \epsilon_{238Pu} \quad A_{241Am} \pm A_{241Am} \epsilon_{241Am}$$

Estas fórmulas 4, 5 y 6 se deducen de la ley general de propagación de errores τ , siendo Q una función genérica dependiente de las variables A, B, C, D, E, ...

$$Q = f(A, B, C, D, E, \dots) \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \sigma_Q^2 &= \left(\frac{\partial Q}{\partial A}\right)^2 \sigma_A^2 + \left(\frac{\partial Q}{\partial B}\right)^2 \sigma_B^2 + \left(\frac{\partial Q}{\partial C}\right)^2 \sigma_C^2 + \left(\frac{\partial Q}{\partial D}\right)^2 \sigma_D^2 + \dots \\ &+ 2\left(\frac{\partial Q}{\partial A}\right)\left(\frac{\partial Q}{\partial B}\right)\sigma_{A,B}^2 + 2\left(\frac{\partial Q}{\partial A}\right)\left(\frac{\partial Q}{\partial C}\right)\sigma_{A,C}^2 + 2\left(\frac{\partial Q}{\partial A}\right)\left(\frac{\partial Q}{\partial D}\right)\sigma_{A,D}^2 + \dots \\ &+ 2\left(\frac{\partial Q}{\partial C}\right)\left(\frac{\partial Q}{\partial D}\right)\sigma_{C,D}^2 + \dots \end{aligned}$$

En donde se han anulado los términos de la covarianza $\sigma_{A,B}$, $\sigma_{A,C}$, ..., al ser variables independientes.

La deducción de la incertidumbre de la concentración de actividad del Pu-239, Pu-238 y Am-241 (ecuaciones 4, 5 y 6) es sencilla basándose en las estadística. La expresión de la concentración de actividad tiene una ecuación general

$$Q = \frac{A - B \cdot A_{recuento}}{C - D} \frac{1}{kg} \quad (8)$$

donde $\frac{A_{recuento}}{kg}$ = cte.

A, B, C, D son las cuentas encontradas en cada pico por lo tanto tendrán su incertidumbre absoluto asociado $A \pm \sigma_A$, $B \pm \sigma_B$, $C \pm \sigma_C$, $D \pm \sigma_D$.

Siendo según [3] para un número de sucesos suficientes para seguir una estadística gaussiana, $\sigma_A = \sqrt{A}$, $\sigma_B = \sqrt{B}$, $\sigma_C = \sqrt{C}$, $\sigma_D = \sqrt{D}$.

Aplicando la ley de propagación de errores τ a la ecuación 8 y simplificando los términos de la covarianza por ser variables independientes

$$\sigma_Q^2 = \frac{(C-D)^2}{(C-D)^4} \sigma_A^2 + \frac{(C-D)^2}{(C-D)^4} \sigma_B^2 + \frac{(A-B)^2}{(C-D)^4} \sigma_C^2 + \frac{(A-B)^2}{(C-D)^4} \sigma_D^2 \quad (9)$$

Teniendo en cuenta que $\sigma_A = \sqrt{A}$, etc.

$$\sigma_Q = \frac{\sqrt{(C-D)^2(A+B) + (A-B)^2(C-D)}}{(C-D)^2}$$

Multiplicando y dividiendo la expresión anterior por (A - B) y (C - D) la fórmula se simplifica obteniendo

$$\sigma_Q = \frac{(A-B)}{(C-D)} \sqrt{\frac{(A+B)}{(A-B)^2} + \frac{(C+D)}{(C-D)^2}}$$

Equivalente a la 4 multiplicando por la actividad.

El resultado para el incertidumbre absoluto coincide con la expresión que la IAEA recomienda

$$\sigma_Q = \pm Q$$

Las expresiones Lotus que calculan los incertidumbres correspondientes al Pu-239, Pu-238 y Am-241 en la hoja de cálculo (figura 2) y los situa en F2, R2 y T2 son:

(@RCUAD(((@RCUAD(D2+E2))/(D2-E2))^2 +
(((@RCUAD(B2+C2))/(B2-C2))^2))) *02 Pu-239

(@RCUAD(((@RCUAD(F2+G2))/(F2-G2))^2 +
(((@RCUAD(B2+C2))/(B2-C2))^2))) *02 Pu-238

(@RCUAD(((@RCUAD(H2+I2))/(H2-I2))^2 +
(((@RCUAD(J2+K2))/(J2-K2))^2))) *52 Am-241

Ejemplo práctico 1:

El análisis radioquímico de plutonio de una muestra de sedimento de 10 gramos a la que se ha añadido trazador de Pu-242 con una actividad certificada de 12 mBq ha dado los siguientes resultados en el espectro alfa correspondiente:

Cuentas de Pu-239 = 25
 Cuentas de fondo Pu-239 = 2
 Cuentas de Pu-242 = 400
 Cuentas de fondo de Pu-242 = 3

Calcular la concentración de actividad de Pu-239 y su incertidumbre asociada.

Solución:

La concentración de actividad calculada según la ecuación 8 equivalente a la 1 es:

$$A_{239+240\text{Pu}} (\text{Bq/kg}) = \frac{0.012 \cdot 25 - 2}{0.010 \cdot 400 - 3} = 0.069$$

La incertidumbre según la expresión 9 es:

$$\sigma_A = 0.069 \sqrt{\frac{25+2}{(25-2)^2} + \frac{400+3}{(400-3)^2}} = 0.016$$

La concentración de actividad se expresará como:

$$A_{239+240\text{Pu}} = 0.069 (\text{Bq/kg}) \pm 0.016 (1s)$$

2.3 Incertidumbre asociada a la corrección por desintegración

La concentración de actividad obtenida de un radionucleido debe ser corregida cuando existe desintegración de ese radionucleido desde la fecha del muestreo a la de recuento o se desea corregir su actividad a una fecha determinada en la que se produjo un suceso.

La concentración de actividad A medida del radionucleido con su incertidumbre correspondiente es: $A \pm \sigma_A$. Sin embargo lo que se quiere medir es la incertidumbre asociada a su concentración de actividad real A_0 . Según la expresión de la ley de desintegración radiactiva la actividad decrece con el tiempo según la ecuación:

$$A = A_0 e^{-\lambda t} \quad (10)$$

La actividad en el tiempo cero A_0 es $A_0 = A e^{\lambda t}$ con su correspondiente incertidumbre σ_{A_0} que al derivar 10 según la ley de propagación de incertidumbres

$$\sigma_{A_0} = \sigma_A e^{\lambda t} \quad (11)$$

Ejemplo práctico 2:

Se ha medido Pu-238 en un disco cuya actividad a fecha de recuento era de $20 \text{ Bq/kg} \pm 2 (1s)$. Queremos determinar cuál es su concentración de actividad e incertidumbre asociada si han transcurrido veinte años desde su recogida a la medida. La actividad A_0 sería

$$A_0 = 20 e^{\frac{20 \ln 2}{44.7}} = 23.5$$

y el incertidumbre según la fórmula calculada 11, $\sigma_{A_0} = 2.3$

Solución:

Por lo tanto la actividad de la muestra a fecha de recogida será:

$$A_0 = 23.5 (\text{Bq/kg}) \pm 2.3 (1s)$$

2.4 Incertidumbre asociada a la relación isotópica o entre radionucleidos

Las relaciones isotópicas se utilizan en determinadas ocasiones para establecer el origen de un vertido accidental o una descarga controlada. Estas relaciones se determinan calculando el cociente entre las actividades obtenidas de los dos isótopos. Esta relación lleva asociada su incertidumbre que deberá ser establecida. La relación Q que es el cociente de las actividades A y B , tiene un incertidumbre asociada

$$\sigma_Q = \frac{1}{B} \sqrt{\left(\frac{\sigma_A}{A}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_B}{B}\right)^2} \quad (12)$$

Esta expresión de la incertidumbre en Lotus es

$$(\text{ORCUAD}((12/\text{B2})^2)+((\text{G2}/\text{F2})^2))^*.S2$$

donde en I2 se ha introducido la incertidumbre asociada a A , en B2 se ha introducido la actividad A , en G2 se ha introducido la incertidumbre asociada a B y en F2 la concentración de actividad de B y en S2 el cociente entre A y B .

Ejemplo práctico 3:

Calcular la incertidumbre asociada a la determinación de la relación isotópica Pu-239 / Pu-238, siendo la concentración de actividad de los plutonios la siguiente:

$$A_{239\text{Pu}} = 230 \text{ Bq/kg} \pm 20 (1s)$$

$$B_{238\text{Pu}} = 20 \text{ Bq/kg} \pm 5 (1s)$$

Esta relación tiene un incertidumbre según 12 de

$$\sigma_Q = 11.5 \sqrt{\left(\frac{20}{230}\right)^2 + \left(\frac{5}{20}\right)^2}$$

Solución:

La relación isotópica será 11.5 ± 3

2.5 Incertidumbre asociada a un sumatorio de actividades. Inventarios

Una magnitud de uso general en el laboratorio de radioecología es el cálculo del inventario total de un radionucleido en un sedimento que consiste en determinar su inventario en un testigo de sedimento, sección por sección, y sumarlo. Los inventarios se obtienen multiplicando la actividad obtenida por la denominada densidad superficial de un sedimento (cociente entre los gramos de sedimento de una sección y su superficie.)

El inventario total Q tendrá una expresión $Q = A + B + C + D + E + F + G + H$ donde $A, B, C, D, E, F, G,$ y H , son los inventarios de cada sección.

El inventario de cada sección tendrá un incertidumbre asociada: $\sigma_A, \sigma_B, \sigma_C, \dots, \sigma_H$.

La incertidumbre del inventario total se obtiene de la ecuación general 7 derivando Q

$$\sigma_Q = \sqrt{\sigma_A^2 + \sigma_B^2 + \sigma_C^2 + \dots + \sigma_H^2} \quad (13)$$

La expresión Lotus de la incertidumbre del inventario es

$$(\text{ORCUAD}(\text{SUMA}(V2..VH)))$$

donde en V2 a VH se han introducido las incertidumbres al cuadrado de la medida del inventario de cada sección.

Ejemplo práctico 4:

El inventario por secciones de un testigo de sedimento es:

$$A = 300 (\text{Bq/m}^2) \pm 10 (1s)$$

$$B = 60 (\text{Bq/m}^2) \pm 1 (1s)$$

$$C = 40 (\text{Bq/m}^2) \pm 3 (1s)$$

$$D = 20 (\text{Bq/m}^2) \pm 1 (1s)$$

$$E = 5 (\text{Bq/m}^2) \pm 2 (1s)$$

$$F = 1 (\text{Bq/m}^2) \pm 1 (1s)$$

$$G = 7 (\text{Bq/m}^2) \pm 8 (1s)$$

El inventario total será

$$Q_t = 300 + 60 + 40 + 20 + 5 + 1 + 7 = 433$$

Su incertidumbre asociada según 13

$$\sigma_Q = \sqrt{10^2 + 1^2 + 3^2 + 1^2 + 2^2 + 1^2 + 8^2} = 13.4$$

Solución:

El inventario total de este testigo será

$$I_{\text{inv}} = 433 (\text{Bq/m}^2) \pm 13.4 (1s)$$

2.6 Incertidumbres asociadas a los porcentajes de extracción de un radionucleido en una muestra

El porcentaje de un radionucleido asociado a diversas fases de un sedimento es un parámetro que se determina en la nueva metodología de análisis de radionucleidos. Este porcentaje se calcula a partir de la actividad encontrada en cada fase. La actividad total de la muestra se halla sumando la actividad de cada radionucleido y el porcentaje es el cociente entre la actividad de cada fase y la actividad total. En el procedimiento desarrollado [3] en el laboratorio identifica cinco fases extracción. Estas cinco fases tienen un valor de actividad calculado para cada radionucleido, que denominaremos A, B, C, D, E. Estas actividades llevan sus incertidumbres $\sigma_A, \sigma_B, \sigma_C, \sigma_D, \sigma_E$, asociadas al recuento.

La actividad total de la muestra es Q_T que será la suma de las actividades halladas en cada fase $Q_T = A + B + C + D + E$

El porcentaje de extracción en cada fase es

$$Q_1 = A/(A + B + C + D + E),$$

$$Q_2 = B/(A + B + C + D + E),$$

$$Q_3 = C/(A + B + C + D + E),$$

$$Q_4 = D/(A + B + C + D + E),$$

$$Q_5 = E/(A + B + C + D + E).$$

El incertidumbre asociada a cada fracción se obtiene derivando las expresiones Q_1, Q_2, Q_3, Q_4, Q_5 .

$$\sigma_{Q_1} = \frac{\sqrt{(B+C+D+E)^2\sigma_A^2 + A^2(\sigma_B^2 + \sigma_C^2 + \sigma_D^2 + \sigma_E^2)}}{(A+B+C+D+E)^2} \quad (14)$$

$$\sigma_{Q_2} = \frac{\sqrt{(A+C+D+E)^2\sigma_B^2 + B^2(\sigma_A^2 + \sigma_C^2 + \sigma_D^2 + \sigma_E^2)}}{(A+B+C+D+E)^2} \quad (15)$$

$$\sigma_{Q_3} = \frac{\sqrt{(A+B+D+E)^2\sigma_C^2 + C^2(\sigma_A^2 + \sigma_B^2 + \sigma_D^2 + \sigma_E^2)}}{(A+B+C+D+E)^2} \quad (16)$$

$$\sigma_{Q_4} = \frac{\sqrt{(A+B+C+E)^2\sigma_D^2 + D^2(\sigma_A^2 + \sigma_B^2 + \sigma_C^2 + \sigma_E^2)}}{(A+B+C+D+E)^2} \quad (17)$$

$$\sigma_{Q_5} = \frac{\sqrt{(A+B+C+D)^2\sigma_E^2 + E^2(\sigma_A^2 + \sigma_B^2 + \sigma_C^2 + \sigma_D^2)}}{(A+B+C+D+E)^2} \quad (18)$$

La introducción de los datos es la siguiente:

- A1 = Código de la fase
- B1 = Actividad de plutonio obtenida en la fase 1
- C1 = Incertidumbre de la actividad del plutonio
- D1 = Incertidumbre al cuadrado de la actividad del plutonio
- E1 = Fórmula de obtención del porcentaje de extracción
- F1 = Fórmula de la incertidumbre asociada a cada fase

Las fases irán consecutivamente ordenadas en la columna A siendo los primeros datos introducidos en las columnas B2, C2, etc. En la hoja de cálculo Lotus se introducen las expresiones siguientes:

$$Q_1 = (B2/OSUMA(B2..B6))$$

Copiándose en las casillas siguientes y obteniéndose los valores para Q_2, Q_3, Q_4 y Q_5 .
Su incertidumbre asociada

$$\sigma_{Q_1} = (ORCUAD(((B2^2)*(OSUMA(D2..D6)-B2))+(D2*(OSUMA(B2..B6)-B2)^2)))/(OSUMA(B2..B6))^2$$

Copiándose en las casillas siguientes y obteniéndose los valores para $\sigma_{Q_2}, \sigma_{Q_3}, \sigma_{Q_4}, \sigma_{Q_5}$.

Ejemplo práctico 5:

Una extracción secuencial de Pu-239 en un sedimento ha dado los siguiente resultados para cada una de sus cinco fases:

$$\text{Fase 1} = 30 \text{ (Bq/kg)} \pm 1 \text{ (1s)}$$

$$\text{Fase 2} = 10 \text{ (Bq/kg)} \pm 2 \text{ (1s)}$$

$$\text{Fase 3} = 2 \text{ (Bq/kg)} \pm 0.5 \text{ (1s)}$$

$$\text{Fase 4} = 0.5 \text{ (Bq/kg)} \pm 0.02 \text{ (1s)}$$

$$\text{Fase 5} = 7 \text{ (Bq/kg)} \pm 1 \text{ (1s)}$$

El total de actividad en la muestra es 49.5 (Bq/kg), siendo el porcentaje de extracción en cada fase $Q_1 = 0.60, Q_2 = 0.20, Q_3 = 0.04, Q_4 = 0.01, Q_5 = 0.14$.

Según las expresiones 14, 15, 16, 17, 18, los porcentajes calculados tendrían los siguientes incertidumbres:

$$\sigma_{Q_1} = \frac{\sqrt{(10+2+0.5+7)^2(1)^2 + 30^2(2^2 + 0.5^2 + 0.02^2 + 1^2)}}{(30+10+2+0.5+7)^2}$$

$$\sigma_{Q_2} = \frac{\sqrt{(30+2+0.5+7)^2(2)^2 + 10^2(1^2 + 0.5^2 + 0.02^2 + 1^2)}}{(30+10+2+0.5+7)^2}$$

$$\sigma_{Q_3} = \frac{\sqrt{(30+10+0.5+7)^2(0.5)^2 + 2^2(1^2 + 2^2 + 0.02^2 + 1^2)}}{(30+10+2+0.5+7)^2}$$

$$\sigma_{Q_4} = \frac{\sqrt{(30+10+2+7)^2(0.02)^2 + 0.5^2(1^2 + 2^2 + 0.5^2 + 1^2)}}{(30+10+2+0.5+7)^2}$$

$$\sigma_{Q_5} = \frac{\sqrt{(30+10+2+0.5)^2(1)^2 + 7^2(1^2 + 2^2 + 0.5^2 + 0.02^2)}}{(30+10+2+0.5+7)^2}$$

Solución:

Por lo tanto el porcentaje expresado en tanto por uno para cada fase será

$$Q_1 = 0.60 \pm 0.029(1s),$$

$$Q_2 = 0.20 \pm 0.033(1s),$$

$$Q_3 = 0.04 \pm 0.010(1s),$$

$$Q_4 = 0.01 \pm 0.001(1s),$$

$$Q_5 = 0.14 \pm 0.019(1s)$$

2.7 Incertidumbre asociada al tiempo cronológico determinado según el método de datación CRS

El tiempo cronológico [13] establecido para cada sección de un testigo de sedimento se basa en el cálculo del flujo de Pb-210 no soportado (expresado en Bq/m²) de cada sección según la expresión general

$$I = \frac{1}{A} \ln \frac{A_{\infty}}{A_{\infty} - A_{\infty}} \quad (19)$$

donde

A_{∞} = Actividad acumulada de Pb-210 en todo el testigo

A_w = Actividad acumulada de Pb-210 hasta la sección analizada

A = Constante de desintegración de Pb-210

2.7.1 Datación en un testigo de cinco secciones

El flujo acumulado de cada sección $A_{M_1}, A_{M_2}, \dots, A_{M_5}$, tendrá las expresiones

$$\begin{aligned} A_{M_1} &= A, \\ A_{M_2} &= A + B, \\ A_{M_3} &= A + B + C, \\ A_{M_4} &= A + B + C + D, \\ A_{M_5} &= A + B + C + D + E, \end{aligned}$$

donde A, B, C, D, E , son las actividades de las secciones 1, 2, 3, 4 y 5 respectivamente.

Para cada sección el tiempo cronológico se calcula según las fórmulas

$$t_1 = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{A + B + C + D + E}{B + C + D + E} \quad (20)$$

$$t_2 = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{A + B + C + D + E}{C + D + E} \quad (21)$$

$$t_3 = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{A + B + C + D + E}{D + E} \quad (22)$$

$$t_4 = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{A + B + C + D + E}{E} \quad (23)$$

Cada tiempo tendrá su incertidumbre característico que se obtendrá al derivar las expresiones 20, 21, 22, 23, obteniéndose

$$\sigma_{t_1} = \frac{1}{\lambda} \sqrt{\frac{\sigma_A^2 + \frac{A^2(\sigma_B^2 + \sigma_C^2 + \sigma_D^2 + \sigma_E^2)}{(B+C+D+E)^2}}{A+B+C+D+E}} \quad (24)$$

$$\sigma_{t_2} = \frac{1}{\lambda} \sqrt{\frac{\sigma_A^2 + \sigma_B^2 + \frac{(A+B)^2(\sigma_C^2 + \sigma_D^2 + \sigma_E^2)}{(C+D+E)^2}}{A+B+C+D+E}} \quad (25)$$

$$\sigma_{t_3} = \frac{1}{\lambda} \sqrt{\frac{\sigma_A^2 + \sigma_B^2 + \sigma_C^2 + \frac{(A+B+C)^2(\sigma_D^2 + \sigma_E^2)}{(D+E)^2}}{A+B+C+D+E}} \quad (26)$$

$$\sigma_{t_4} = \frac{1}{\lambda} \sqrt{\frac{\sigma_A^2 + \sigma_B^2 + \sigma_C^2 + \sigma_D^2 + \frac{(A+B+C+D)^2 \sigma_E^2}{E^2}}{A+B+C+D+E}} \quad (27)$$

Ejemplo práctico 6:

Un testigo de sedimento de 5 secciones tiene para cada sección un flujo de Pb-210 en exceso de:

Sección 1 = 310 (Bq/m²) ± 10 (1s)

Sección 2 = 270 (Bq/m²) ± 5 (1s)

Sección 3 = 120 (Bq/m²) ± 3 (1s)

Sección 4 = 110 (Bq/m²) ± 4 (1s)

Sección 5 = 30 (Bq/m²) ± 2 (1s)

El flujo acumulado será

$A_{M_1} = 310, A_{M_2} = 580, A_{M_3} = 700, A_{M_4} = 810, A_{M_5} = 840.$

El tiempo cronológico asociado a cada sección es según 20, 21, 22, 23,

$$t_1 = 32.17 \ln \frac{840}{840-310} = 14.8$$

$$t_2 = 32.17 \ln \frac{840}{840-580} = 37.7$$

$$t_3 = 32.17 \ln \frac{840}{840-700} = 57.6$$

$$t_4 = 32.17 \ln \frac{840}{840-30} = 107.2$$

Sus incertidumbres asociados, según 24, 25, 26, 27, serán

$$\sigma_{t_1} = \frac{1}{\lambda} \sqrt{\frac{10^2 + \frac{310^2(10^2+5^2+3^2+4^2+2^2)}{(270+120+110+30)^2}}{310+270+120+110+30}}$$

$$\sigma_{t_2} = \frac{1}{\lambda} \sqrt{\frac{10^2+5^2 + \frac{120+270(10^2+3^2+4^2+2^2)}{(120+110+30)^2}}{310+270+120+110+30}}$$

$$\sigma_{t_3} = \frac{1}{\lambda} \sqrt{\frac{(10^2+5^2+3^2) + \frac{120+270(10^2+4^2+2^2)}{(110+30)^2}}{310+270+120+110+30}}$$

$$\sigma_{t_4} = \frac{1}{\lambda} \sqrt{\frac{(10^2+5^2+3^2+4^2) + \frac{120+270(120+110)^2 \cdot 2^2}{30^2}}{310+270+120+110+30}}$$

Solución:

El tiempo cronológico para cada sección será:

$$t_1 = 14.8 (\text{años}) \pm 0.4 (1s)$$

$$t_2 = 37.7 (\text{años}) \pm 0.6 (1s)$$

$$t_3 = 57.6 (\text{años}) \pm 0.9 (1s)$$

$$t_4 = 107.2 (\text{años}) \pm 2.1 (1s)$$

2.7.2 Datación en un testigo de dieciocho secciones

Se aplican las ecuaciones anteriormente obtenidas para la determinación del tiempo y su incertidumbre asociada. El testigo tiene un flujo de Pb-210 no soportado en cada sección A, B, D, \dots, R . Según las fórmulas del apartado anterior tendremos las siguientes expresiones para el tiempo y su incertidumbre

$$t_A = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{A+B+C+\dots+R}{B+C+\dots+R} \quad (28)$$

$$t_B = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{A+B+C+\dots+R}{C+D+\dots+R} \quad (29)$$

$$t_P = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{A+B+C+\dots+R}{Q+R} \quad (30)$$

$$t_Q = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{A+B+C+\dots+R}{R} \quad (31)$$

$$\sigma_{t_A} = \frac{1}{\lambda} \sqrt{\frac{\sigma_A^2 + \frac{A^2(\sigma_B^2 + \dots + \sigma_R^2)}{(B+C+\dots+R)^2}}{A+B+\dots+R}} \quad (32)$$

$$\sigma_{t_B} = \frac{1}{\lambda} \sqrt{\frac{\sigma_A^2 + \sigma_B^2 + \frac{(A+B+\dots+R)^2(\sigma_C^2 + \dots + \sigma_R^2)}{(C+D+\dots+R)^2}}{A+B+\dots+R}} \quad (33)$$

$$\sigma_{t_P} = \frac{1}{\lambda} \sqrt{\frac{\sigma_A^2 + \sigma_B^2 + \dots + \sigma_Q^2 + \frac{(A+B+\dots+P)^2(\sigma_Q^2 + \sigma_R^2)}{(Q+R)^2}}{A+B+\dots+R}} \quad (34)$$

$$\sigma_{t_Q} = \frac{1}{\lambda} \sqrt{\frac{\sigma_A^2 + \sigma_B^2 + \dots + \sigma_R^2 + \frac{(A+B+\dots+Q)^2 \sigma_R^2}{R^2}}{A+B+\dots+R}} \quad (35)$$

La expresión general de la incertidumbre en Lotus para el tiempo de la primera sección es

$$(32,17/(\$E\$19)*\text{RCUAD}(((\text{SUMA}(\$E\$2..E2))^2+(\text{SUMA}(\$G\$2..G2))^2)/(\$E\$19-\text{SUMA}(\$E\$2..E2))^2+\text{SUMA}(\$G\$2..G2)))$$

Se copia esta ecuación en las casillas siguientes, obteniéndose la incertidumbre asociada σ_{S_0} .

2.8 Prueba estadística entre duplicados

Una práctica común en un laboratorio es analizar en la misma muestra un radionucleido por dos métodos diferentes. Los resultados de la actividad calculada para ambos métodos generalmente difieren por lo que se precisa realizar una prueba estadística entre los duplicados para asignar estadísticamente su igualdad o su diferencia. La diferencia entre duplicados según [10] es

$$S_0 = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{2P}} \quad (36)$$

donde $d_i = \frac{\text{diferencia}}{\text{media}}$

El resultado indica en qué porcentaje difieren los duplicados de las muestras y con qué fiabilidad.

Ejemplo práctico 7:

Supongamos que hemos realizado la medida de Po-210 por análisis radioquímico y la medida de Pb-210 directamente por espectrometría gamma. Los resultados son los siguientes:

Po-210 = 50 (Bq/kg) ± 0.5 (1s)

Pb-210 = 60 (Bq/kg) ± 10 (1s)

¿Son estos duplicados estadísticamente idénticos?

Aplicando la fórmula 36

$$S_0 = \sqrt{\frac{(\frac{20-50}{50})^2}{2}} = 0.13$$

Solución:

Los resultados obtenidos para esta muestra son significativamente iguales en un 87% con un 65% de confianza (1s).

3 Conclusiones

Los métodos implantados permiten un fácil cálculo de incertidumbre asociada al recuento en las medidas de radiactividad. Los ejemplos prácticos sirven como guía para personas no familiarizadas con este tipo de cálculos.

4 Bibliografía

Referencias

- [1] E. IBÁÑEZ, A. ESPINOSA. *Procedimiento Específico MA-04 (01): "Procedimiento para la determinación de 239+240Pu y 241Am en muestras de aire."* Madrid, 1992.
- [2] C. GASCÓ. *Procedimiento Específico PR-X3-03: "Procedimiento para la determinación 239+240Pu y 238Pu en sedimentos y suelos. (Grandes Cantidades. Nivel de Poso radiactivo)."* Madrid, 1992.
- [3] M. P. ANTÓN, A. ARAGÓN. *Procedimiento Específico PR-X3-05: "Procedimiento para la especiación de Pu y Am en muestras de sedimento y suelo."* Madrid, 1993.
- [4] L. ROMERO. *Procedimiento Específico PR-X3-01: "Procedimiento para la determinación 241Am en sedimentos."* Madrid, 1988.
- [5] A. ALVAREZ. *Procedimiento Específico MA/16: "Procedimiento para la determinación 239+240Pu y 238Pu en tejidos y muestras biológicas."* Madrid, 1988.
- [6] C. GASCÓ. *Procedimiento Específico PR-X3-06: "Procedimiento para la determinación 241Am en sedimentos (nivel de actividad poso radiactivo) utilizando extracción cromatográfica."* Madrid, 1994.
- [7] L. ROMERO. *Procedimiento Específico PR-X3-02: "Procedimiento para la determinación indirecta de 241Pu."* Madrid, 1990.
- [8] LI. CURRIE. "Limits for qualitative detection and quantitative determination." *Anal. Chem.* 40 (13), 586, 1958.
- [9] R. GAETA. *Tratamiento de datos experimentales. Lección en el curso superior de protección radiológica. Estadística univariante. CIEMAT.*
- [10] L. GASCÓ. *Fundamentos de estadística. I Curso sobre estudio de la radiactividad ambiental en torno a instalaciones Nucleares. Instituto de Estudios Nucleares de la J. E. N. Madrid, 1960.*
- [11] *Quality Assurance for Analytical Laboratories.* Edited, M. Parkany. Geneva. Royal Society of Chemistry.
- [12] A. S. NAKAGAWA. *LIMS. Implementation and Management.* M.D. and L. Royal Society of Chemistry. Pennsylvania, 1994.
- [13] L. ROMERO. *Estudio del transporte tierra-mar de elementos transuránicos: aplicación al accidente de Palomares (Almería) de 1966.* Tesis Doctoral. Madrid, 1991.

**Ciemat**Centro de
Investigaciones Energéticas,
Medioambientales
y Tecnológicas

Miner

Revisión de los criterios para la determinación de la concentración de la actividad mínima detectable (AMD) de radionucleidos alfa en muestras ambientales

C. Gascó
M.P. Antón

1. INTRODUCCIÓN

Los criterios desarrollados por diversos laboratorios para calcular la actividad mínima detectable (AMD) se basan en la estadística aplicada a las medidas de radiactividad.

La emisión de partículas radiactivas es un proceso aleatorio. La probabilidad de emisión es directamente proporcional a la constante de desintegración de sus núcleos. La detección de estas emisiones tiene por lo tanto comportamiento estadístico. En la práctica [1,2], se aplica la distribución binomial cuando el número de emisiones detectadas es muy bajo (< 10), la distribución de Poisson cuando las detecciones están comprendidos entre 10 y 30 sucesos y la distribución de Gauss si los sucesos detectados son superiores a 30.

En este informe se revisan alguno de los criterios existentes para determinar el AMD. Curie, DOE, Rockwell y NRPB, comparándose los resultados obtenidos al aplicar al mismo caso real, las expresiones matemáticas correspondientes a cada uno de ellos.

Se presentan, por último, cuatro casos significativos de cálculo de AMD en el laboratorio de Radioecología Acuática, que pueden ser extendidos a otros laboratorios de medidas de actividad alfa en muestras ambientales.

2. CRITERIOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD MÍNIMA DETECTABLE (AMD)

En las medidas de muy baja actividad (casos en que la actividad total es solo ligeramente superior al fondo) el valor numérico resultante de la diferencia entre el recuento total de sucesos y el fondo, puede carecer de significado ya que existe la posibilidad de que proceda de una simple fluctuación estadística. Por este motivo, es necesario definir claramente el concepto de límite de detección [1].

El examen de las definiciones pertinentes al límite de detección que se encuentran en trabajos publicados, revelan la existencia de una plétora de definiciones matemáticas, así como una terminología de significado, desde variable hasta ambigua.

Entre las definiciones propuestas se encuentran varias, tales como límite inferior de detección, sensibilidad de detección, sensibilidad, actividad mínima detectable, y límite de garantía de pureza, usándose todas ellas con significados muy análogos.

El problema de la nomenclatura cobra una especial dificultad, en los casos en que los diversos autores usan los mismos conceptos con distintos significados. Expresiones tales como "límite de detección con un nivel de confianza del 95%" se usan sin expresiones claras que delimiten dicho concepto.

También existen definiciones de naturaleza no estadística, en las que se toman como límites de detección la expresión de magnitudes arbitrarias tales como el 40% del valor de fondo, 100 dps, etc

La magnitud que se calcula en un laboratorio radioquímico es el AMD, encontrándose las mismas dificultades y problemas que en la determinación del Límite Inferior de Detección (LID) en el que se basa.

La descripción del AMD basándose en ejemplos prácticos de su aplicación a muestras reales facilita su comprensión.

Se han seleccionado para su revisión cuatro de los criterios más utilizados para la determinación del AMD: Currie [3], Rockwell [4], DOE [5] y NRPB [6]. El primero profundiza en los conceptos estadísticos de la detección de la radiación en medidas de fondo bajo, los restantes son eminentemente prácticos asumiendo el criterio de Currie pero aplicándolo al recuento de muestras.

2.1 Definición general del AMD

Se define el AMD como la mínima concentración de actividad de un emisor alfa en una muestra que podría ser detectada con una fiabilidad estadística de un 95% en un determinado tiempo de recuento después del proceso de separación radioquímica.

Esta definición implica que el AMD depende de:

- tamaño de la muestra
- tiempo de recuento de la muestra
- tiempo de recuento del blanco y del fondo
- rendimiento químico
- fondo real conocido. Se considera que el fondo solo está adecuadamente estimado cuando se ha determinado en un tiempo de recuento 10 veces superior al de recuento de la muestra. En la práctica, la determinación de un emisor alfa (radionucleido artificial) en una muestra ambiental requiere un tiempo de medida superior a una semana. La determinación exacta de un fondo requeriría un tiempo de 10 semanas-obviamente tiempo no disponible en un laboratorio donde se procesan cientos de muestras al año.

Una correcta determinación del AMD requiere el conocimiento de la concentración de actividad del elemento a analizar en un blanco y de la impureza del elemento a determinar en el trazador.

El blanco será analizado con el mismo procedimiento normalizado con que se analiza la muestra problema, con su mismo trazador y no contendrá el radionucleido a determinar aunque su matriz será similar a la de la muestra. La impureza del trazador para el elemento a cuantificar debe estar certificada.

2.2 Criterio de Currie aplicado a medidas de bajo fondo.

En su criterio, Currie no considera el AMD como tal, si no que utiliza la expresión de "límite inferior de detección" (LID) que corresponde a la definición del AMD mencionada en el apartado 2.1.

El límite inferior de detección (LID) es la mínima concentración de un elemento radiactivo en una muestra que dará cuentas netas por encima del blanco, que será detectado con al menos un 95% de fiabilidad y una probabilidad de falsear la medida no superior al 5%, estableciendo que un blanco representa una señal real.

La expresión matemática que define el LID (X_c) es la siguiente:

$$AMD = LID = X_c = \frac{(Y_D \cdot B)}{2.22(YET)} \quad (1)$$

Donde:

Y_D = Cuentas del nivel de detección

B = Cuentas reales de fondo

Y = Rendimiento químico del proceso

E = Eficiencia del detector

V = Volumen de la muestra

T = Tiempo de recuento

El valor de Y_D (nivel crítico) y Y_c (nivel de detección) aparecen tabulados (Tabla 1) para un fondo comprendido entre 0 a 5.42 cuentas. Cuando las cuentas atribuidas al fondo son superiores a 5.42 los valores de Y_D e Y_c se calculan matemáticamente de la siguiente forma:

$$Y_D = S_c \cdot B \quad Y_c = Y_{Dc} \cdot B \quad (2)$$

Donde:

S_c = Nivel crítico para juzgar cuando la radiactividad está presente con un riesgo de falso positivo α

S_{Dc} = Nivel de decisión para juzgar cuando la radiactividad está presente con un riesgo de falso negativo β

B = Cuentas reales de fondo

El valor de S_{Dc} se obtiene a partir del valor de S_c . Estos valores pueden ser calculado a partir del fondo de la siguiente manera:

¹ Estas fórmulas se derivan de diversas aproximaciones hechas por Currie en su trabajo original que aparece resumido en español en el Apéndice.

$$X_{\alpha} = 2.71 \cdot 2S_{\alpha} \quad \text{donde} \quad S_{\alpha} = 1.645 \sqrt{B} \quad (3)$$

Por lo tanto la expresión que calcula el Y_{α} y el Y_{β} en función de las cuentas del fondo

$$Y_{\alpha} = 1.645 \sqrt{B} + B \quad Y_{\beta} = 2.71 - 2(1.645 \sqrt{B}) - B \quad (4)$$

Ejemplo en el caso de recuentos alfa muy bajos

Asumiendo que para el proceso de medida del ^{238}Pu se ha obtenido los siguientes resultados:
Tasa de recuento del blanco $R_b = 0.01$ cpm Eficiencia del detector $E = 0.30$ $Y = 0.80$ ($t = 1$ hora)

Referidos a la Tabla 1.

$$B = 0.01 \times 60 = 0.6 \text{ cuentas} \quad Y_{\alpha} = 2 \quad Y_{\beta} = 6.3 \text{ cuentas}$$

Esto quiere decir que si en 60 minutos observamos más de 2 cuentas brutas el Pu podría ser considerado detectado. El límite inferior de detección se obtendrá aplicando (1)

$$X_{\beta} = \frac{(Y_{\beta} - B)}{2.22(Y/E)} = \frac{(6.30 - 0.60)}{2.22(0.80)(0.30)(60)} = 0.18 \text{ pCi} \quad (5)$$

Si R_b fuera de un 10 % (basada en una observación de 100 cuentas) podríamos dejar los límites

$$B = 0.60 \pm 0.06 \text{ cuentas} \quad (6)$$

Así es que Y_{α} y Y_{β} permanecen invariables pero

$$X_{\beta} = \frac{6.30 - (0.60 \pm 0.06)}{2.22(0.80)(0.30)(60)} = 0.178 \text{ pCi} \pm 0.0019 \quad (7)$$

El nivel superior conservador es X_{α} , igual a 0.18 pCi

Cuestiones que se plantean con este criterio – por qué se ha de suponer una distribución de Poisson aproximada y no una binomial – cuando el número de cuentas en una muestra ambiental es muy bajo

2.3 Criterio del departamento de Energía de USA (DOE-EML)

Este criterio aplica la estadística gaussiana, considerando que la actividad de la muestra es muy próxima al fondo

Se define el AMD como

$$AMD = (K_{\alpha} - K_{\beta}) \sigma_a \quad (8)$$

Donde

K_{α} = El valor del percentil superior de la variación normal correspondiente a un riesgo preseleccionado para la conclusión falsa que hay actividad presente α

K_{β} = El valor correspondiente para un determinado grado de confianza para la detección de presencia de actividad $(1 - \beta)$

σ_a = Error estimado de la actividad neta de la muestra

Suponiendo que los riesgos para el falso positivo y negativo son iguales K_{α} y K_{β} son iguales con lo que se llega a la expresión:

$$AMD = 2k \sigma_a \quad (9)$$

El valor de σ_a se ha obtenido de considerar como error estimado de la actividad neta el siguiente:

$$\sigma_{a,net} = \sqrt{\sigma_{bruta}^2 - \sigma_b^2} = \sqrt{2} \sigma_b \quad (10)$$

Considerando medidas de actividad baja, cercanas al fondo del detector

$$\sigma_a = \sqrt{2} \sigma_b = 1.414 \sigma_b \quad (11)$$

Pudiéndose reescribir la ecuación (9) de la siguiente forma

$$AMD = 2\sqrt{2} k \sigma_b \quad (12)$$

El valor de $2\sqrt{2} k$ aparece tabulado en función de los valores de α . Para un valor $\alpha = 0.05$ (fiabilidad del 95 %)

α	$1 - \beta$	k	$2\sqrt{2} k$
0.01	0.99	2.327	6.59
0.02	0.98	2.054	5.81
0.05	0.95	1.645	4.66

α	$1-\beta$	k	$2\sqrt{2} k$
0.10	0.90	1.282	3.63
0.20	0.80	0.842	2.38
0.50	0.50	0	0

Para este caso el AMD

$$AMD = 4.66 \sigma_a \quad (13)$$

$$AMD = 4.66 \text{ Incertidumbre debida al fondo} \quad (14)$$

Este criterio no especifica claramente si la incertidumbre debida al fondo se refiere al fondo del detector o al fondo debido al blanco.

2.4 Criterio del Rockwell Laboratory de USA

El AMD se determina con la siguiente expresión

$$AMD = \frac{4.66}{\sqrt{Y}} \left[\frac{C_{br}}{T_s} + \left(\frac{a_w}{1-Y} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (15)$$

Donde:

AMD = Actividad mínima detectable

Y = Rendimiento químico en % (56.6 % p.e.)

E_d = Eficiencia absoluta de detección para el detector (0.24)

a_w = Incertidumbre asociada al reactivo blanco expresada en Bq por unidad de peso

V = Peso o volumen de muestra

C_{br} = Cuentas brutas del detector de fondo para el isótopo i

T_s = Tiempo de recuento de la muestra expresado en segundos

T_b = Tiempo de recuento del fondo expresado en segundos

a_w = Incertidumbre asociada a la muestra expresada en unidades de actividad

Esta expresión proviene de considerar, según el criterio de Currie, que la actividad mínima detectable es 4.66 la incertidumbre de la actividad corregida por el blanco, es decir

$$AMD = 4.66 \sigma_a \quad (16)$$

$$\sigma_a = \sqrt{\sigma_a^2 + \sigma_b^2} \quad (17)$$

Donde a_w tendría la expresión (18)

$$a_w^2 = \frac{C_{br}^2}{E_d^2 T_s T_b} \quad (18)$$

En este criterio no se determina claramente el cálculo de las incertidumbres debidas al blanco y a la muestra.

2.5 Criterio del National Radiological Protection Board (NRPB) del Reino Unido

El criterio de la NRPB se aplica a dos casos comunes en un laboratorio radioquímico que analiza emisores alfa en muestras ambientales:

- Bajo recuento y fondo poco conocido
- Bajo recuento y fondo bien conocido

En el caso a) se aplica la distribución binomial para calcular los niveles críticos y de decisión dado que el número de sucesos es bajo. Se asume que se puede utilizar el criterio de Gauss estricto, sin aproximaciones, obteniéndose unos valores de actividad mínima detectable muy similares a los calculados por la distribución binomial.

En el caso b) se aplica la distribución de Poisson, asumiendo que la tasa de recuento de fondo verdadera B_0 es conocida, ya que el tiempo empleado en la medida del fondo es más de diez veces el tiempo de recuento de la muestra.

En la Tabla 2, se resumen esquemáticamente los procedimientos para calcular los niveles de decisión, detección e intervalos de confianza para los casos de tasa de recuento de fondo poco o bien conocida extraídos del documento original [6].

Se exponen a continuación dos ejemplos prácticos que aparecen reflejados en el informe de la NRPB

para el cálculo del AMD que ayudan a la comprensión de las formulas utilizadas.

Caso a.) Recuento bajo y fondo poco conocido

Se han medido dos muestras electrodepositadas en un detector de barrera de silicio. Las muestras y el fondo se han contado durante 1000 minutos. Una vez calibrado el espectro son identificados los picos de los diversos isótopos del plutonio. Se obtuvieron las siguientes cuentas brutas.

	²⁴² Pu trazador	²³⁹ Pu	²³⁸ Pu
Muestra 1	705	109	18
Muestra 2	647	20	14
Fondo	4	3	7

Aplicando la distribución binomial y teniendo en cuenta el fondo detectado para el ²³⁹Pu y ²³⁸Pu (3 y 7 Ct), de la Tabla 3 se obtienen las cuentas brutas para los distintos niveles de decisión (90%, 95% y 99%).

	90%	95%	99%
²³⁹ Pu (Ct = 3)	9	10	14
²³⁸ Pu (Ct = 7)	14	16	20

Observando las cuentas brutas obtenidas y los niveles de decisión, se puede deducir que en las dos muestras, el ²³⁹Pu sería detectado con un 99% de fiabilidad. El ²³⁸Pu, aun siendo los resultados no concluyentes, podría ser detectado en la primera muestra, aunque no en la segunda.

	²³⁹ Pu	²³⁸ Pu
Muestra 1	$X >_{0.99} X_c$	$_{0.05} X_c < X <_{0.01} X_c$
Muestra 2	$X >_{0.99} X_c$	$_{0.10} X_c < X <_{0.05} X_c$

Las cuentas brutas del nivel de detección se calculan según la ecuación:

$$n_{det} X_D = \frac{Q_i}{1-Q_i} B u \quad \text{Donde } B = \frac{v}{u} \quad (19)$$

y = cuentas brutas del fondo

Sustituyendo su valor, se obtendría

$$n_{det} X_D = \frac{Q_i}{1-Q_i} v \quad (20)$$

Por ejemplo, en el caso del ²³⁸Pu (C_p = 7), nivel de decisión 95%, el valor de Q_A (Tabla 4) es 0.81. De esta manera el nivel de detección para el ²³⁸Pu es el siguiente:

$$_{0.05,0.05} X_{D2}(Pu-238) = 4.3 Bu = (4.3) \cdot 7 = 29.8 \quad (21)$$

Tomado como cuentas enteras

$$_{0.05,0.05} X_{D2}(Pu-238) = 30 \quad (22)$$

Aplicando una distribución normal estricta (estadística de Gauss) el nivel de decisión (p e para el ²³⁸Pu) se obtendría con la siguiente ecuación:

$$h = \frac{v}{u} \quad (24)$$

$$f_1 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{t}{u} + k \frac{v}{u} \right) \quad (25)$$

$$n_{det} X_c = h t - f_1 \cdot k_c \left(h \left(\frac{1}{u} + \frac{1}{t} \right) t^2 + f_1 \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{donde} \quad (23)$$

$$f_2 = \frac{t}{2u} \left(1 - \frac{t}{u} + \frac{k_c v}{2u} \right) \quad (26)$$

Sustituyendo los valores de fondo para el ²³⁸Pu en las ecuaciones anteriores. Obteniéndose para los valores de f₁ y f₂:

$$f_1 = \frac{1}{2} (1 + 1.64^2) = 2.34 \quad (28)$$

$$f_2 = \frac{1}{2} (1 + 1 + \frac{1.64^2}{2}) = 1.67 \quad (29)$$

Como solamente se observan las cuentas integradas, estas son efectivamente 16 para el nivel de decisión

$$0.05 \cdot X_c = 15.8 \approx 16 \quad (30)$$

El nivel de detección viene dado para esta distribución normal por la expresión:

$$0.05 \cdot X_D = \sigma \cdot X_c + k_\beta \left[\frac{k_\alpha \cdot X_c + \mu \cdot X_c + (1 - k_\alpha) \cdot X_c}{\sigma} + \frac{k_\beta \cdot X_c}{\sigma} \right] \cdot \frac{Du}{\sigma} \quad (31)$$

Obteniéndose para este caso

$$0.05 \cdot 0.05 \cdot X_{D2} = 33 \quad (32)$$

Como puede observarse, los niveles de detección obtenidos aplicando una distribución binomial ($X_D = 30$) y una normal ($X_D = 33$) son similares.

La obtención de la actividad mínima detectable expresada en mBq para cada una de las muestras se indica a continuación

Las cuentas netas $(x-y)$ y sus desviaciones estándar $(x-y)^2$, se muestran en la tabla (en el caso de la muestra 2, la actividad del ^{238}Pu se da por no detectada y se da el recuento neto del nivel de detección)

	^{239}Pu		^{240}Pu		^{238}Pu	
	(x-y)	Desviación estándar $(x-y)^2$	(x-y)	Desviación estándar $(x-y)^2$	(x-y)	Desviación estándar $(x-y)^2$
Muestra 1	701	26.6	106	10.6	11	5.0
Muestra 2	643	25.5	17	4.8	AND*	27

* Actividad no detectada

Sabiendo que la actividad de trazador añadida es 0.20 Bq de ^{232}Pu para la muestra 1 se obtiene:

Muestra 1: ^{239}Pu

$$A_{\text{Muestra 1}} = 0.20 \cdot \frac{106}{701} = 0.030 \text{ Bq} = 30 \text{ mBq} \quad (33)$$

Con una desviación standard:

$$\text{Desviación estándar} = \left[\left(\frac{26.6}{701} \right)^2 + \left(\frac{10.6}{106} \right)^2 \right]^{1/2} = 3.2 \text{ mBq} \quad (34)$$

Obteniendo de esta manera el intervalo de confianza

$$\text{Intervalo del 95\% de confianza} = \pm 1.96 (3.2) = 6.3 \text{ mBq} \quad (35)$$

Los otros resultados se calculan de la misma manera obteniendo la siguiente tabla:

	^{239}Pu (mBq)	^{240}Pu (mBq)
Muestra 1	30 ± 6.3	7.1 ± 2.8
Muestra 2	5.3 ± 3.0	AND* (7.2)

Las incertidumbres estadísticas mostradas están basadas en un intervalo de confianza del 95%. AND, indica que la actividad no ha sido detectada y va seguida por la actividad de detección (7.2) que es la verdadera actividad que, si estuviera presente en la muestra, habría sido detectada en el 95% de las ocasiones.

Tener en cuenta que el 95% del nivel de detección dado arriba es específico para esta muestra y no puede ser usado como un nivel de detección general a priori. Para calcular un nivel de detección a priori, el experimentador debe estimar (conservadoramente) el rendimiento químico medio y el fondo esperado de previas experiencias y usar esos valores en el cálculo.

Caso b) Bajo recuento y un fondo bien conocido

En el caso anterior, el fondo se consideró estable y se contó durante 10,000 minutos ($t = 100$). Los resultados fueron de 40, 30 y 70 cuentas en las regiones del ^{239}Pu , ^{240}Pu y ^{238}Pu respectivamente. El fondo se trató como bien conocido según el criterio anteriormente explicado.

Aplicando la estadística de Poisson:

De la Tabla 5 los niveles de decisión para las cuentas brutas son

	90%	95%	99%
^{239}Pu (B=30)	6	7	9
^{240}Pu (B=7)	11	13	15

Todas las cuentas detectadas de las muestras dadas en el anterior caso ahora exceden el número de cuentas

del nivel de decisión del 95%. Los niveles de detección aparecen en la Tabla 6. Por ejemplo, en el caso del ^{239}Pu para un nivel de decisión del 95%, con siete cuentas brutas, el nivel de detección es 11.8 cuentas.

Los intervalos de confianza (X_L, X_U) se extraen de la Tabla 7 para las observaciones $x \leq 20$, o mediante ($x - k_{0.5} N^{-1/2}, x + k_{0.5} N^{-1/2}$) para observaciones $x > 20$. Las cuentas netas, $x - Bt$, y los intervalos correspondientes de confianza se pueden calcular de la siguiente manera:

	x Cuenta s brutas	(X_L, X_U) Intervalos de confianza	Bt Cuenta s netas	x-Bt	($X_L - Bt, X_U - Bt$) Intervalos de confianza
Muestra 1, ^{239}Pu	109	(88.5, 129.5)	3	106	(85.5, 126.5)
Muestra 1, ^{238}Pu	18	(10.7, 28.5)	7	11	(3.7, 21.5)
Muestra 2, ^{239}Pu	20	(12.2, 30.9)	3	17	(9.2, 27.9)
Muestra 2, ^{238}Pu	14	(7.6, 23.5)	7	7	(0.6, 16.5)

Si consideramos el trazador añadido de ^{239}Pu (200 mBq), se puede calcular la actividad en el caso tercero multiplicando las cuentas netas por 200/701 mBq por cuenta para la muestra 1 y 200/643 mBq por cuenta para la muestra 2. Como la incertidumbre estadística de la eficiencia es pequeña (desviación estándar <4%) comparada con las incertidumbres de las cuentas para el ^{239}Pu y ^{238}Pu , los intervalos de confianza para la actividad se pueden calcular multiplicando los intervalos de confianza para las cuentas netas por el mismo factor para hallar los siguientes resultados

	^{239}Pu (mBq)	^{238}Pu (mBq)
Muestra 1	50 (24, 37)	3.1 (1.0, 6.2)
Muestra 2	5.3 (2.8, 8.7)	2.2 (0.1, 5.2)

Las incertidumbres mostradas representan los enlaces superior e inferior de los intervalos de confianza basados exclusivamente en la estadística del recuento

3. APLICACIÓN DE LOS CRITERIOS A UN CASO REAL

Se aborda un ejemplo práctico de una medida de laboratorio, indicando los problemas en la aplicación de los diferentes criterios. Este ejemplo corresponde al caso A) del laboratorio de Radioecología Acuática (Apartado 4.1)

Un análisis para determinar la concentración de actividad del ^{241}Am en 10 gramos de sedimentos aportó los siguientes resultados.

Cantidad de trazador añadida: 16.3 mBq
 Tiempo de recuento de la muestra y fondo: 600 000 s
 Eficiencia del detector de medida determinada con un patrón calibrado: 24%
 Rendimiento químico: 56.6%
 Impureza certificada del trazador: 0.6%

	^{243}Am Fondo	^{241}Am Fondo	Impureza ^{241}Am estimadas para el trazador recuperado
Ct	1334	5	12
			3
			(1334 * 0.6%) = 8

¿Cuál sería el AMD para la determinación del americio según los diversos criterios?
 La actividad de la muestra será:

$$Actividad_{muestra} = Actividad_{netas} = Actividad_{fondo} = \frac{(12-3) \cdot 0.0163}{(1334-5) \cdot 0.010} = \frac{(8-3) \cdot 0.0163}{(1334-5) \cdot 0.010} = 0.011 = 0.006 = 0.0049 \text{ Bq/kg} \quad (37)$$

Su incertidumbre asociada vendrá dada por la siguiente expresión:

$$\sigma_{muestra} = \sqrt{\sigma_{medida}^2 + \sigma_{impureza}^2} = \sqrt{0.0047^2 + 0.004^2} = 0.0062 \text{ Bq/kg} \quad (38)$$

Donde la incertidumbre debida a la medida² es:

$$\sigma_{medida} = Actividad_{medida} \cdot e = 0.011 \cdot \sqrt{\frac{12+3}{(12-3)^2} + \frac{1334+5}{(1334-5)^2}} = 0.0047 \text{ Bq/kg} \quad (39)$$

La incertidumbre debida a la impureza:

$$\sigma_{impureza} = Actividad_{impureza} \cdot e = 0.006 \cdot \sqrt{\frac{8-3}{(8-3)^2} + \frac{1334+5}{(1334-5)^2}} = 0.004 \text{ Bq/kg} \quad (40)$$

Con lo que la expresión de la actividad será:

$$Actividad \text{ de la muestra} = 0.0049 \text{ Bq/kg} \pm 0.0062 (1\sigma)$$

²La descripción del cálculo de las incertidumbres estadísticas debidas al recuento se haya descrita en la literatura [9]

Este es un caso típico en el que la actividad se aproxima a la incertidumbre de la actividad. ¿Cuál será el AMD para los diversos criterios?

3.1 AMD según Currie

Se parte del hecho que no se conocen las cuentas verdaderas debidas a la impureza del trazador, puesto que se calcula como la resta de dos magnitudes estimadas, por un lado las cuentas de ^{241}Am debidas a la impureza del trazador (8 Ct) y las cuentas de fondo del detector para el pico de este isótopo

El AMD se puede calcular de dos formas:

a) Considerando sólo las cuentas del fondo del detector (3 Ct) en cuyo caso, y aplicando la fórmula (1) se obtiene:

$$x_D = \frac{11.84 - 3(\pm 0.3)}{(1334 - 5)0.010} = 0.0163 = 0.0108 \text{ Bq/kg} \quad (41)$$

El valor de Y_2 (11.84) se obtiene en la Tabla 1 para un fondo de 3 Ct.

b) Considerando las cuentas debidas a la impureza del trazador (8 Ct). En este caso, y aplicando la fórmula (1) se obtiene

$$x_D = \frac{20.01 - 8(\pm 0.8)}{(1334 - 5)0.010} = 0.0163 = 0.015 \text{ Bq/kg} \pm 0.001 \quad (42)$$

Los valores de Y_1 y Y_2 se calculan mediante las expresiones de Poisson dadas por Currie para los niveles críticos y de detección (4) ya que la Tabla 1 no muestra los resultados para 8 Ct.

$$y_c = 1.641\sqrt{8} + 8 = 12.64 \quad (43)$$

$$y_D = 2.71 + 2(1.641\sqrt{8}) + 8 = 20.01 \quad (44)$$

Los AMD calculados para los casos a) y b) difieren entre sí, siguiendo el criterio más conservador se escoge el segundo.

$$AMD_{195\alpha} = 0.015 \text{ Bq/kg} \quad (45)$$

3.2 AMD según DOE-EMI

La actividad mínima detectable viene dada por la siguiente expresión

$$AMD = 4.66\sigma_D \quad (46)$$

Donde:

σ_D = Incertidumbre asociada al fondo

También se obtenía la expresión (8)

$$AMD = (K_x + K_y)\sigma_D = 2k\sigma_D \quad (47)$$

Donde en este caso

σ_D = Incertidumbre asociada a la actividad neta

El cálculo de las incertidumbres asociadas a las actividades del fondo y la actividad de la muestra marca una ligera variación del AMD

La actividad debida al fondo se obtiene

$$Actividad_{fondo} = \frac{(8 - 3) - 0.0163}{(1334 - 5) - 0.010} = 0.00613 \text{ Bq/kg} \quad (48)$$

Su incertidumbre asociada:

$$\sigma_{fondo} = Actividad_{fondo} \cdot \left[\frac{8 - 3}{(8 - 3)^2} + \frac{1334 + 5}{(1334 - 5)^2} \right] = 0.0041 \quad (49)$$

Con lo que el AMD que se aplica es el primero

$$AMD = 4.66(0.004) = 0.019 \text{ Bq/kg} \quad (50)$$

El cálculo de la incertidumbre de la actividad neta sería

$$Actividad_{neta} = \frac{(12 - 8) - 0.0163}{(1334 - 5) - 0.010} = 0.0049 \text{ Bq/kg} \quad (51)$$

Y el de su incertidumbre asociada

$$\sigma_{\text{neto}} = \text{Actividad}_{\text{neto}} \cdot e^{-\lambda} (0.049) \sqrt{\frac{12-8}{(12-8)^2} + \frac{1334+5}{(1334+5)^2}} = 0.0055 \text{ Bq/kg} \quad (52)$$

Con lo que el AMD aplicando la segunda fórmula:

$$\text{AMD} = 2k\sigma_{\text{neto}} = 3.29(0.0055) = 0.018 \text{ Bq/kg} \quad (53)$$

El valor de k (para $\alpha = 0.05$) aparece tabulado

Observese que en ambos casos la definición de la fórmula es ambigua. No se precisa si es el fondo debido al blanco o es el fondo del detector

3.3 AMD según Rockwell

En este caso la aplicación de la fórmula daría como resultado la siguiente ecuación:

$$\text{AMD} = L_{95} = \frac{4.66}{\sqrt{56.64(0.24)(0.01)}} \left[\frac{3^2}{600000} - (0.004 \pm 0.24)^2 \right]^{1/2} = 0.0338 \text{ Bq/kg} \quad (54)$$

Como puede observarse el valor de 1.96 desaparece de la fórmula original ya que en este laboratorio las incertidumbres se expresan como $\pm 1.96 \sigma$ y en esta expresión solo debe intervenir 1σ . El problema que subyace en esta expresión es si los porcentajes estarán expresados adecuadamente y si el cálculo de la incertidumbre debida al blanco se habrá realizado con el criterio de las autoras de este informe.

3.4 AMD según NRPB

Se aplicarán las tres distribuciones: binomial, Poisson y Gaussiana para la obtención del límite de detección que pasara a ser AMD cuando se divida por la cuentas del trazador y se multiplique por su actividad. Hay que tener en cuenta que el fondo debido a la impureza del trazador debe ser considerado por lo que se plantean dos casos: el a) cuando se considera solamente el fondo del detector y el b) cuando se considera el fondo debido a la impureza del trazador.

Distribución Binomial

Las cuentas detectadas del ^{241}Am son 12 (C), siendo la impureza de este trazador 5 cuentas ($8-3=5$) y el fondo del detector 3 cuentas. Observando la tabla 3 para este número de cuentas se obtienen los siguientes niveles de decisión:

Cuentas observadas de fondo	Nivel de decisión 90%	Nivel de decisión 95%	Nivel de decisión 99%
Impureza (5)	12	13	17
Fondo detector (3)	9	10	14

Es decir si se tienen 12 cuentas para el caso de la impureza -como el ejemplo- no se detectaría el americio con un nivel de confianza del 95%, sin embargo con un fondo del detector de 3 cuentas sí se detectaría. Para calcular el límite de detección se aplica la fórmula (19)

a) Fondo del detector

$${}_{0.05,0.05}V_D = \frac{Q_1}{1-Q_1} B_{95} = \frac{0.89}{(1-0.89)} 3 = 24.27 \quad (55)$$

$$\text{AMD}_{\text{fondo detector}} = \frac{24.27-3}{1334-5} \frac{0.0163}{0.01} = 0.026 \text{ Bq/kg} \quad (56)$$

b) Impureza

$${}_{0.05,0.95}V_D = \frac{Q_1}{1-Q_1} B_{95} = \frac{0.84}{(1-0.84)} 5 = 26.25 \quad (57)$$

$$\text{AMD}_{\text{impureza}} = \frac{26.25-3}{1334-5} \frac{0.0163}{0.01} = 0.029 \text{ Bq/kg} \quad (58)$$

Distribución de Poisson

Suponiendo que se haya contado el fondo un tiempo diez veces más alto y que las cuentas obtenidas son proporcionales a las encontradas en el tiempo de medida de la muestra aplicando la Tabla 5 para los niveles de decisión de un 95% se obtienen 7 y 10 cuentas que se buscan en la Tabla 6

Nivel de decisión en cuentas brutas	Nivel de detección 50%	Nivel de detección 90%	Nivel de detección 95%
Impureza (10)	9.7	14.2	15.7
Fondo detector(7)	6.7	10.5	11.8

Con este número de cuentas para el nivel de detección se calcula el AMD para ambos casos

a) Fondo del detector

$$AMD_{\text{fondo detector}} = \frac{(11.8-3) \cdot 0.0163}{1334-5} \cdot 0.01 = 0.011 Bq/kg \quad (59)$$

b) Impureza

$$AMD_{\text{impureza}} = \frac{(15.7-3) \cdot 0.0163}{1334-5} \cdot 0.01 = 0.016 Bq/kg \quad (60)$$

Distribución Normal (Gauss)

Para calcular el nivel de decisión se puede proceder como en los casos anteriores, con la impureza y con el fondo del detector. Recordemos la fórmulas utilizadas

$$t_{\alpha} = t_{\beta} + k_{\beta} \left(\frac{1}{n} + \frac{1}{m} \right)^{1/2} \quad (61) \quad \text{Donde} \quad t_{\alpha} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{k_{\alpha}^2}{n} \right) \quad ; \quad t_{\beta} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{k_{\beta}^2}{m} \right) \quad (62)$$

Para determinar el nivel de detección podemos aplicar una de las aproximaciones que facilitan el cálculo.

$${}_{\alpha, \beta} X_D \approx {}_{\alpha} X_c + k_{\beta} \left[{}_{\alpha} X_c + \frac{\sigma^2 X_c^2}{Y} \right]^{1/2} \quad (63)$$

a) Fondo del detector

Aplicando las expresiones anteriores obtenemos el siguiente valor para el nivel de decisión

$${}_{\alpha, \beta} X_D = 5 - 2.35 + 1.645 \left\{ \frac{1}{600000} \left(\frac{1}{600000} + \frac{1}{600000} \right) + 600000^2 - 1.67 \right\}^{1/2} \quad (64)$$

$$\left(\frac{1}{600000} \right) \left(\frac{1}{600000} + \frac{1}{600000} \right) = 2.35 \quad (65)$$

$$\left(\frac{1}{600000} \right) \left(\frac{1}{600000} + \frac{1}{600000} \right) = 1.67 \quad (66)$$

Una vez calculado el nivel de decisión se calcula el nivel de detección

$${}_{\alpha, \beta} X_D \approx {}_{\alpha} X_c + k_{\beta} \left[{}_{\alpha} X_c + \frac{\sigma^2 X_c^2}{Y} \right]^{1/2} = 9.9 + 1.645 \left(9.9 + \frac{9.9^2}{3} \right)^{1/2} = 20.6 \quad (67)$$

De esta manera obtenemos el AMD para el fondo del detector:

$$AMD_{\text{fondo detector}} = \frac{(20.6-3) \cdot 0.0163}{1334-5} \cdot 0.010 = 0.022 Bq/kg \quad (68)$$

b) Impureza

Este sería el nivel de decisión:

$${}_{\alpha, \beta} X_D = 5 - 2.35 + 1.645 \left\{ \frac{1}{600000} \left(\frac{1}{600000} + \frac{1}{600000} \right) + 600000^2 - 1.67 \right\}^{1/2} = 12.96 \quad (69)$$

Este sería el nivel de detección:

$${}_{\alpha, \beta} X_D \approx {}_{\alpha} X_c + k_{\beta} \left[{}_{\alpha} X_c + \frac{\sigma^2 X_c^2}{Y} \right]^{1/2} = 12.96 + 1.645 \left(12.96 + \frac{12.96^2}{3} \right)^{1/2} = 24.18 \quad (70)$$

Y el AMD para el caso de impureza

$$AMD_{\text{impureza}} = \frac{(24.18-3) \cdot 0.0163}{1334-5} \cdot 0.010 = 0.026 Bq/kg \quad (71)$$

Se resumen a continuación los AMD obtenidos aplicando los diversos criterios

AMD Bq kg	AMD Bq kg	AMD Bq kg	AMD Bq kg					
			Fondo		Impureza		Total	
Fondo	impureza	impureza	Fondo	impureza	Fondo	impureza	Fondo	impureza
0.011	0.016	0.022	0.011	0.016	0.022	0.026	0.022	0.026

$$AMD_{\text{total}} = 0.019 \pm 0.006$$

4. CRITERIO DEL LABORATORIO DE RADIOECOLOGÍA ACUÁTICA

El resultado numérico procedente de la diferencia entre el recuento total y el recuento de fondo de una muestra ambiental puede carecer de significado cuando las medidas de actividad son bajas (actividad de la muestra ligeramente superior a la del fondo). Es necesario, por tanto definir claramente el concepto de actividad mínima detectable.

Según se ha observado en los apartados anteriores y bajo la interpretación en algunos casos subjetiva se obtienen diversos AMD. El criterio más conservador es el que resulta de la aplicación de la estadística binomial de la NRPB, que se ajusta también a la estadística del escaso número de cuentas obtenido para el recuento alfa en muestras ambientales.

La magnitud definida debe ser aplicada a un análisis de un emisor alfa en una muestra ambiental, dado que el AMD requiere el conocimiento de la incertidumbre asociada a la actividad debida al blanco - como mostraremos posteriormente- hay que destacar cuatro tipos de posibilidades en la práctica común del laboratorio: trazador con impureza, blanco detectable, trazador con impureza y blanco detectable y fondo del detector

A) Trazador con impureza

En la determinación de un emisor alfa en una muestra ambiental se ha utilizado un trazador que contiene una cantidad del radionucleido a determinar en concentraciones de tres o cuatro magnitudes por debajo de su concentración ambiental. En una medida prolongada (800000 s) se produce detección sobre el fondo de los detectores. *Hasta que límite es fiable esta detección y no procede del trazador?* (El cálculo del rendimiento químico se realiza a partir de este trazador así como la concentración de actividad de la muestra y su incertidumbre asociada).

La realización del blanco en las condiciones mencionadas con anterioridad pondría de manifiesto la presencia de esta impureza en el tiempo de recuento, sin embargo el tiempo de recuento de la muestra y blanco no fue el mismo y se debe emplear funciones intermedias para corregir la actividad de la muestra.

En este caso el AMD estará relacionado con la incertidumbre debida a la impureza del trazador. Apartado 4.1.

B) Blanco

En la determinación de un emisor alfa en una muestra ambiental el trazador no contiene impurezas del radionucleido objeto del análisis, y sin embargo el blanco manifiesta detección fiable de este. lo que demuestra una posible contaminación del laboratorio o una impureza de los reactivos utilizados.

En este caso el AMD estará relacionado con la incertidumbre del reactivo blanco. Apartado 4.2

C) Impureza y Blanco con actividad detectable

En la determinación de un emisor alfa en una muestra ambiental el trazador contiene una impureza del elemento a determinar certificada y el blanco manifiesta la detección del elemento. La impureza del trazador se puede incluso modificar con el tiempo (P.e. ^{210}Po presente en un trazador de ^{210}Po).

En este caso el AMD estará relacionado con la incertidumbre de la concentración de actividades de ambos. Apartado 4.3.

D) Fondo del detector

En la determinación de un emisor alfa en una muestra ambiental el trazador no contiene impurezas del radionucleido objeto del análisis ni el blanco manifiesta actividad detectable del radionucleido de interés.

En este caso el AMD estará relacionado con la incertidumbre del fondo de los detectores para el pico de interés. Apartado 4.4.

Una vez definidos los casos más significativos debemos conseguir una expresión que nos simplifique el cálculo del AMD bajo el prisma de los diferentes criterios.

4.1 AMD en el caso de un trazador con impureza.

Si el trazador tiene como impureza una cantidad conocida y certificada del elemento a determinar la actividad mínima detectable está influida por la cantidad de trazador añadido. Generalmente el trazador se añade en una cantidad tal que se permite optimizar el AMD deseado.

En este caso se supone que existe proporcionalidad entre las cuentas obtenidas después del análisis químico del trazador y las que se obtendrían de impureza. Si el tiempo de medida del trazador, la muestra y el fondo ha sido igual, la actividad de esta impureza introducida por el trazador se resta de la de la muestra y se calcula la

$$Actividad_{muestra} = \frac{(12-3) \cdot 0.0163}{(1334-5) \cdot 0.010} = 0.011 \text{ Bq/kg} \quad (72)$$

incertidumbre para esta impureza. La concentración actividad mínima detectable será 4.66 veces la incertidumbre debida a esta impureza.

La incertidumbre asociada a la actividad de la muestra sería:

$$\sigma_{muestra} = Actividad_{muestra} \cdot e^{-0.011} \cdot \sqrt{\frac{12 \cdot 23}{(12-3)^2} + \frac{1334 \cdot 5}{(1334-5)^2}} = 0.005 \text{ Bq/kg} \quad (73)$$

La actividad debida a la impureza del trazador sería

$$Actividad_{impureza} = \frac{(8-5) \cdot 0.0163}{(1334-5) \cdot 0.010} = 0.006 Bq/kg \quad (74)$$

Y su incertidumbre asociada:

$$\sigma_{impureza} = Actividad_{impureza} \cdot \epsilon = 0.006 \cdot \sqrt{\frac{8-3}{(8-3)^2} + \frac{1334+5}{(1334-5)^2}} = 0.004 Bq/kg \quad (75)$$

La actividad neta de la muestra sería:

$$A_{neta} = A_{muestra} - A_{impureza} = 0.005 - 0.006(1\sigma)$$

La incertidumbre asociada a la actividad neta es mayor que la actividad neta

Esto indica que el ^{211}Am no se detecta por encima del AMD que sería:

$$AMD = 4.66 \sigma_{impureza} = 4.66(0.004) = 0.018 Bq/kg \quad (76)$$

$A_{neta} < AMD$ por lo tanto, esta muestra muestra no sería detectable con una fiabilidad estadística del 95%.

4.2 AMD en el caso de fondo detectable de un blanco

En este caso el trazador no contiene impureza del isótopo a analizar. En la misma serie se ha analizado un blanco al que se ha añadido la misma cantidad de trazador. El rendimiento químico de la muestra y el del blanco no es el mismo, y la cantidad de isótopo correspondiente al blanco no va a ser proporcional al trazador ya que depende de la introducción en el proceso analítico de reactivos químicos y uso de electrodos que en una determinada fase puedan incorporar el elemento. El trazador se añade para calcular la actividad del blanco.

El tiempo de recuento de la muestra y el blanco no han sido el mismo. Estos datos se aplicaran posteriormente para el ejemplo problema

En primer lugar se determina la actividad correspondiente a este blanco simplemente por las cuentas obtenidas en la zona del espectro del ^{211}Am , sin tener en cuenta su rendimiento químico.

La muestra y el blanco se han medido en distinto detector y con distinto tiempo.

El AMD se calcula como

$$AMD = 4.66 \sigma_{blanco} = 4.66 \text{ Incertidumbre debida a la actividad del blanco} \quad (77)$$

Esta incertidumbre debida al blanco es

$$\sigma_{blanco} = A_{blanco} \cdot \epsilon_{blanco} \quad (78)$$

El calculo de la actividad del blanco viene dada por la siguiente expresion.

$$A_{blanco} = A_{trazador} \cdot \frac{C_{blanco}}{C_{trazador}} \cdot \frac{1}{Volumen} \quad (79)$$

Donde:

C_{blanco} = cuentas obtenidas del blanco medidas en su detector

$C_{trazador}$ = cuentas del trazador del blanco

Las cuentas obtenidas para el blanco C_{blanco} se corrigen por eficiencia y tiempo de recuento respecto al detector (C_{neto}) en el que se ha medido la muestra, ya que es en este detector donde interesa determinar el AMD

$$A_{blanco} = A_{trazador} \cdot \frac{C_{neto}}{C_{trazador} \cdot \epsilon_{trazador}} \cdot \frac{1}{Volumen} \quad (80)$$

Estas cuentas del blanco corregidas para el detector y tiempo de la muestra son:

$$C_{neto} = \frac{C_{blanco} \cdot \epsilon_{trazador} \cdot t_{muestra}}{\epsilon_{blanco} \cdot t_{blanco}} \quad (81)$$

Donde:

C_{neto} = Cuentas en el pico del ^{211}Am del blanco en el detector de la muestra y al tiempo de recuento de la muestra

C_{blanco} = Cuentas en el pico del ^{211}Am del blanco medidas en su detector

t_{blanco} = Tiempo de recuento del blanco expresado en segundos

$t_{muestra}$ = Tiempo de medida de la muestra expresado en segundos

$\epsilon_{muestra}$ = Eficiencia absoluta del detector donde se ha medido la muestra expresada en tanto por uno

ϵ_{blanco} = Eficiencia absoluta del detector donde se ha medido el blanco

Sustituyendo la ecuación (81) en (79) se obtiene

$$A_{blanco} = A_{trazador} \cdot \frac{C_{neto} \cdot \epsilon_{trazador} \cdot t_{muestra}}{C_{trazador} \cdot \epsilon_{trazador}} \cdot \frac{1}{Volumen} = A_{trazador} \cdot \frac{C_{neto} \cdot \epsilon_{trazador} \cdot t_{muestra}}{\epsilon_{blanco} \cdot t_{blanco} \cdot C_{trazador}} \cdot \frac{1}{Volumen} \quad (82)$$

El valor de la incertidumbre de este blanco:

$$\sigma_{\text{blanco}} = \sqrt{A_{\text{blanco}} \cdot \epsilon_{\text{blanco}} \cdot A_{\text{trazador}} \cdot \frac{C_{\text{blanco}} \cdot F_{\text{muestra}} \cdot \text{muestra}}{C_{\text{blanco}} \cdot F_{\text{blanco}} \cdot C_{\text{trazador}} \cdot \text{volumen}} \cdot \frac{1}{C_{\text{blanco}} \cdot C_{\text{trazador}}}} \quad (83)$$

En el ejemplo precedente se han obtenido 16 cuentas en la zona del espectro del ^{241}Am en un blanco en un tiempo de recuento de 800 000 segundos, este segundo detector tenía una eficiencia de 16%. El trazador no contiene impureza de Americio como en el anterior caso.

$$\sigma_{\text{blanco}} = 0.0163 \cdot \frac{16(0.24)(600000)}{(0.16)(800000)} \cdot \frac{1}{1.334 \cdot 0.010} \sqrt{\frac{1}{16} + \frac{1}{1334}} = 0.0055 \text{ Bq/kg} \quad (84)$$

El AMD será por consiguiente

$$\text{AMD} = 4.66 \sigma_{\text{blanco}} = 4.66(0.0055) = 0.0256 \text{ Bq/kg} \quad (85)$$

La concentración de actividad detectada de la muestra estaría por debajo del AMD

$$A_{\text{muestra}} < \text{AMD}$$

4.3 AMD en el caso de fondo detectable de un blanco e impureza del trazador

En el caso que se produzca un caso como los dos precedentes unidos en las mismas condiciones ahora el AMD sería:

$$\text{AMD} = 4.66 \sqrt{\sigma_{\text{impureza}}^2 + \sigma_{\text{blanco}}^2} = 4.66 \sqrt{0.004^2 + 0.0055^2} = 0.032 \text{ Bq/kg} \quad (86)$$

Esta muestra no sería detectable con una fiabilidad estadística del 95%, ya que su actividad es menor que el AMD.

4.4 AMD en el caso de fondo del detector

En este caso no existe impureza del trazador y tampoco la muestra blanco ha dado cuentas por encima del fondo de detector. En este caso se calcula la actividad debida a ese fondo y su incertidumbre estadística.

$$\text{Actividad}_{\text{fondo del detector}} = \frac{3}{(1334 - 5)} \cdot \frac{0.0163}{0.010} = 0.036 \text{ Bq/kg} \quad (87)$$

$$\sigma_{\text{fondo del detector}} = 0.00368 \sqrt{\frac{3-1}{(3-1)^2} + \frac{1334+5}{(1334-5)^2}} = 0.0021 \text{ Bq/kg} \quad (88)$$

$$\text{AMD} = 4.66 \sigma_{\text{fondo del detector}} = 0.01 \text{ Bq/kg} \quad (89)$$

La actividad de la muestra ($A_{\text{muestra}} > \text{AMD}_{\text{detector}}$) se daría por detectada con una fiabilidad estadística del 95%.

En el caso de querer utilizar el criterio más conservador se utiliza el (56). 0.026 Bq/kg de la distribución binomial.

Resumen de los AMD utilizados por el laboratorio de radioecología acuática para el ejemplo en sus cuatro casos A), B), C) y D) mencionados.

Caso A	Caso B	Caso C	Caso D
AMD _{impureza}	AMD _{blanco}	AMD _{blanco+impureza}	AMD _{fondodetector}
0.018 Bq/kg	0.026 Bq/kg	0.032 Bq/kg	0.01 Bq/kg

6. CONCLUSIONES

De los criterios revisados para el cálculo del AMD es el de la NRPB para una distribución binomial el que resulta más conservador.

La aplicación de las diversas funciones estadísticas para el cálculo del AMD en el caso de bajo fondo no da resultados significativamente diferentes.

Los criterios utilizados por el laboratorio de radioecología acuática para estimar los AMD para los diferentes casos más representativos que se pueden producir en un laboratorio, evitan el uso profuso de las tablas y fórmulas estadísticas, recomendándose en el caso de litigio el uso del AMD más conservador aplicando la distribución binomial.

7. REFERENCIAS

[1] Tratamiento de datos experimentales. Lección IV del Curso Superior de Protección Radiológica Especialista en P.R. para Instalaciones Médicas. R Gaeta. I.E.E. CIEMAT. 1990.

[2] Criterios Estadísticos para la presentación de resultados. J.A. González González. E.T.S.I Caminos Canales y Puertos. Madrid 1995. Comunicación personal

[3] *Lower Limit of Detection Definition and Elaboration of a Proposed Position for Radiological Effluent and Environmental Measurements*. L.A. Currie. NUREG-CR-4007. 1984

[4] *Health, Safety and Environmental Laboratories Procedures and Practises Manual*. W.F. Williams & I.F. Smith. RFP-3315. 1982

[5] *EML Procedures Manual. Environmental Measurements Laboratory. HASL 300, 27th Edition. Volume 1.*

[6] *Statistical Aspects of the Interpretation of Counting Experiments Designed to Detect Low Levels of Radioactivity*. T.J. Sumerling & S.C. Darby. NRPB -R113. 1981.

[7] *The Measurement of environmental levels of rare gas nuclides and the treatment of very low-level counting data*. L.A. Currie. IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-19-119. 1972.

[8] *What Can be detected. Developments in Applied Spectroscopy*, v.6. W.L. Nicholson. Plenum Press. 101-113. 1968. *Nucleonics* 24 (1966) 118

[9] *Cálculo de la incertidumbre asociada al recuento en medidas de radioactividad ambiental y funciones basadas en ella. Procedimiento Práctico*. C. Gascó y M. Paz Antón. CIEMAT-775. 1995. Madrid.

Tabla I
Niveles Críticos y Niveles de Detección para Recuentos muy bajos de actividad
(Asumiendo B conocido)

Cuentas de fondo Rango B	$Y_c = S_c + B$	$Y_D = S_D + B$
0 - 0.051	0	3
0.052-0.35	1	4.74
0.36-0.81	2	6.30
0.82-1.36	3	7.75
1.37-1.96	4	9.15
1.97 - 2.60	5	10.51
2.61 - 3.28	6	11.84
3.29 - 3.97	7	13.15
3.98 - 4.69	8	14.43
4.70 - 5.42	9	15.71

Intervalo de confianza	Nivel de decisión	Nivel de decisión	Intervalo de confianza
Ver la sección 4.1 (iii)	Si $n > 20$ y $h_0 > 20$: $\lambda = \frac{1}{n} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{1}{n} + \frac{1}{n} \right) \right]^{1/2}$ (1)	Si $n > 20$ y $h_0 > 20$: $\lambda = \frac{1}{n} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{1}{n} + \frac{1}{n} \right) \right]^{1/2}$ (4)	$\left(c \cdot k_1 \left(\frac{1}{2} \left(\frac{1}{n} + \frac{1}{n} \right) \right)^{1/2}, c \cdot k_2 \left(\frac{1}{2} \left(\frac{1}{n} + \frac{1}{n} \right) \right)^{1/2} \right)$ (3)
Ver la sección 4.1 (iii)	Si $n > 20$ y $h_0 > 20$: $\lambda = \frac{1}{n} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{1}{n} + \frac{1}{n} \right) \right]^{1/2}$ (5)	Si $n > 20$ y $h_0 > 20$: $\lambda = \frac{1}{n} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{1}{n} + \frac{1}{n} \right) \right]^{1/2}$ (7)	$\left(k \cdot k_1 \left(\frac{1}{2} \left(\frac{1}{n} + \frac{1}{n} \right) \right)^{1/2}, k \cdot k_2 \left(\frac{1}{2} \left(\frac{1}{n} + \frac{1}{n} \right) \right)^{1/2} \right)$ (6)
Ver la sección 4.1 (iii)	Si $n > 20$ y $h_0 > 20$: $\lambda = \frac{1}{n} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{1}{n} + \frac{1}{n} \right) \right]^{1/2}$ (8)	Si $n > 20$ y $h_0 > 20$: $\lambda = \frac{1}{n} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{1}{n} + \frac{1}{n} \right) \right]^{1/2}$ (9)	$\left(c \cdot k_1 \left(\frac{1}{2} \left(\frac{1}{n} + \frac{1}{n} \right) \right)^{1/2}, c \cdot k_2 \left(\frac{1}{2} \left(\frac{1}{n} + \frac{1}{n} \right) \right)^{1/2} \right)$ (9)

* Si los enlaces de los enlaces de confianza son negativos, se deberán reemplazar por cero. $k_{0.05} = 1.28$, $k_{0.01} = 2.33$, $k_{0.99} = 2.33$, $k_{0.95} = 1.96$, $k_{0.99} = 2.33$.

Tabla 3

Niveles de decisión para fondo poco conocido calculado por la distribución binomial (para tiempos de recuento de la muestra y de fondo iguales $n=t$)

Cuentas observadas de fondo, y	Nivel de decisión 90 %	Nivel de decisión 95 %	Nivel de decisión 99 %
0	4	5	7
1	6	7	10
2	7	9	12
3	9	10	14
4	10	12	15
5	12	13	17
6	13	15	19
7	14	16	20
8	16	18	22
9	17	19	24
10	18	20	25

Tabla 4

Valores de Q_n derivados de la distribución binomial para calcular el nivel de detección como en el caso de la tabla 3.

Cuentas observadas de fondo, y	0.10, 0.10 ^{Q_n}	0.05, 0.05 ^{Q_n}	0.01, 0.01 ^{Q_n}	0.01, 0.05 ^{Q_n}
0	0.97	0.99	0.999	0.99
1	0.92	0.95	0.98	0.97
2	0.87	0.92	0.97	0.94
3	0.84	0.89	0.95	0.92
4	0.82	0.87	0.93	0.89
5	0.80	0.84	0.91	0.87
6	0.78	0.83	0.90	0.86
7	0.76	0.81	0.88	0.84
8	0.76	0.80	0.87	0.83
9	0.75	0.79	0.86	0.83
10	0.73	0.78	0.85	0.81

Tabla 5
Niveles de decisión en cuentas brutas para un fondo bien conocido calculado por la distribución de Poisson

Cuentas brutas de fondo o blanco (valor observado) X_0	Nivel de decisión en cuentas brutas 10^{-4}	Nivel de decisión en cuentas brutas 10^{-3}	Nivel de decisión en cuentas brutas 10^{-2}
0.1	1	2	3
0.2	2	3	4
0.4	3	4	5
0.6	4	5	6
1.0	5	6	7
2.0	6	7	8
3.0	7	8	9
4.0	8	9	10
5.0	9	10	11
10.0	10	11	12
15.0	11	12	13
20.0	12	13	14
30.0	13	14	15
40.0	14	15	16
50.0	15	16	17
100.0	16	17	18
150.0	17	18	19
200.0	18	19	20
300.0	19	20	21
400.0	20	21	22
500.0	21	22	23

Tabla 6
Niveles de detección en cuentas brutas para un fondo bien conocido, calculado por la distribución de Poisson

Nivel de decisión en cuentas brutas 10^{-4}	Nivel de detección en cuentas brutas 10^{-3}	Nivel de detección en cuentas brutas 10^{-2}	Nivel de detección en cuentas brutas 10^{-1}
1	0.7	2.3	3.0
2	1.7	3.9	4.7
3	2.7	5.3	6.3
4	3.7	6.7	7.8
5	4.7	8.0	9.2
6	5.7	9.3	10.5
7	6.7	10.5	11.8
8	7.7	11.8	13.2
9	8.7	13.0	14.5
10	9.7	14.2	15.7
12	12	17	18
14	14	19	21
16	16	21	23
18	18	24	25
20	20	26	28
22	22	28	30
24	24	30	33
26	26	33	35
28	28	35	37
30	30	37	40

Tabla 7
Intervalos de confianza para las cuentas brutas verdaderas calculadas por la distribución de Poisson

Número de cuentas brutas verdaderas λ	Intervalo de confianza 95%		Intervalo de confianza 90%		Intervalo de confianza 80%	
	Nivel inferior X_L	Nivel superior X_U	Nivel inferior X_L	Nivel superior X_U	Nivel inferior X_L	Nivel superior X_U
0	0.000	3.00	0.000	3.69	0.000	5.30
1	0.051	4.74	0.025	5.37	0.005	7.43
2	0.355	6.30	0.242	7.22	0.103	9.27
3	0.818	7.75	0.619	8.77	0.338	10.98
4	1.37	9.15	1.09	10.24	0.672	12.59
5	1.97	10.51	1.62	11.67	1.08	14.15
6	2.61	11.84	2.20	13.06	1.54	15.66
7	3.29	13.15	2.81	14.42	2.04	17.13
8	3.98	14.43	3.45	15.76	2.57	18.58
9	4.70	15.71	4.12	17.08	3.13	20.00
10	5.43	16.96	4.80	18.39	3.72	21.40
11	6.17	18.21	5.49	19.68	4.32	22.78
12	6.92	19.44	6.20	20.96	4.94	24.14
13	7.69	20.67	6.92	22.23	5.58	25.50
14	8.46	21.89	7.65	23.49	6.23	26.84
15	9.25	23.10	8.40	24.74	6.89	28.16
16	10.04	24.30	9.15	25.98	7.57	29.48
17	10.83	25.50	9.90	27.22	8.25	30.79
18	11.63	26.69	10.67	28.45	8.94	32.09
19	12.44	27.88	11.44	29.67	9.64	33.38
20	13.25	29.06	12.22	30.89	10.35	34.67

1. Glosario de términos para la sección 2.2, Tabla 1 y Apéndice

- Y = Valor de y observado, caracterizado por su error e,
- σ = Desviación estandar (SD); σ/\sqrt{n} = SD (Su error estandar, SE) RSD = Desviación estandar relativa
- S = Valor neto de la señal (cuentas) ("valor esperado")
- B = Valor verdadero del fondo o blanco o línea base (cuentas) B_0 = blanco; B_1 = cuentas de interferencia
- BEA = Actividad equivalente del fondo = B/A
- x = concentración verdadera de la actividad por unidad de masa o volumen
- A = Factor general de calibración: para un recuento simple con x en pCi/g o L A = 2.22 (YEVT) donde:
 - Y = recuperación química o radioquímica
 - E = Eficiencia del detector
 - V = Volumen o masa
 - T = Factor de tiempo apropiado o función
- V_1, V_2 = Varianzas de esa cantidad
- σ_1, σ_2 = SD de esa cantidad = \sqrt{v}
- η = Factor de multiplicación que convierte σ_a a σ_b : $\sigma_b = \sigma_a \sqrt{\eta}$
Su valor depende del diseño del proceso de medida
- b = relación de los tiempos de recuento o canales blanco/ (señal + blanco) entonces $\eta = 1 + 1/b$

- S_{α}, X_{α} = niveles críticos o de decisión para juzgar cuando la radiactividad está presente con un riesgo de falso positivo α
- S_{β}, X_{β} = niveles críticos o de decisión para juzgar cuando la radiactividad está presente con un riesgo de falso negativo β

Z_{α}, Z_{β} = percentiles de la distribución normal igual a 1.645 para un valor de $\alpha, \beta = 0.05$

LLD = Limite inferior de detección (para una medida de concentración de actividad) = X_{β}
 ρ = Actividad reducida $\rho = S/B$

- μ_n = Media de las cuentas de fondo ($\alpha = \beta = 0.05$)
- n = Cuentas netas
- ρ_D = Limite de detección
- n_c = Cuentas críticas
- C = Crítico
- D = Detección
- Q = Cuantitativo

2. Glosario de términos para el criterio de la NRPB sección 2.5, y las tablas 2, 3, 4, 5, 6, 7.

- x = cuentas brutas observadas de la muestra
- y = cuentas brutas observadas del fondo
- t = tiempo de recuento de la muestra
- u = tiempo de recuento del fondo
- h = tasa de recuento de fondo observada = y/u
- c = tasa de recuento neta observada $c = (x/u) B$ si B es conocido, = x/u y u en el caso que no
- B = tasa de recuento de fondo verdadera (Como media 10 veces el recuento de la muestra)
- C = tasa de recuento neta verdadera
- k_{α}, k_{β} = Los puntos superiores 100 α y 100 β de la distribución normal
- X_L = El 100 (1- α)% Nivel de decisión por comparación con el tasa de recuento neta observada c

$\bullet X_c =$ El 100(1- α)% Nivel de decisión por comparación con las cuentas brutas de la muestra x observada

$\bullet X_{\beta} =$ El 100(1- β)% Nivel de detección tasa de recuento neto correspondiente a 100(1- α)% nivel de decisión

$\bullet X_{\beta} =$ El 100(1- β)% Nivel de detección (cuentas de la muestra brutas) correspondiente a 100(1- α)% nivel de decisión

Desarrollo pormenorizado del criterio de Currie aplicado a un fondo menor de 70 cuentas

El concepto de LID se emplea rutinariamente por la Nuclear Reactor Regulation (NRC) americana en las especificaciones técnicas para establecer la concentración de los efluentes de una Central Nuclear y las muestras ambientales de sus alrededores. La definición de LID está sujeta a diferentes interpretaciones por los diversos laboratorios participantes en el control de efluentes, lo que se producen dificultades para aplicar *uniformemente los criterios de licenciamiento. El documento de la NRC utiliza los criterios del LID desarrollados por otras agencias para otros propósitos. Existe claramente una necesidad de evaluar los conceptos e interpretaciones del LID de la bibliografía, determinando su uso y aplicaciones a las especificaciones técnicas de operación de las CCNN. El Dr. Currie del NBS (National Bureau of Standard) ha discutido los conceptos y problemas del LID para el licenciamiento de las CCNN y para los contratos de medida de laboratorios, integrando los conceptos y su experiencia a las medidas de baja actividad desarrollando un documento al menos comprensible.*

Se ha resumido el aspecto técnico estadístico del documento para el caso de interés del laboratorio radioquímico de emisores alfa en una muestra ambiental. Básicamente el autor empieza desarrollando la estadística de Poisson adaptándola posteriormente para medidas de fondo bajas. No se trata en este apartado de hacer un estudio exhaustivo de su trabajo (porque las autoras no son especialistas en esta materia) sino de introducir su criterio práctico de la medida del AMD de un emisor alfa en una muestra ambiental.

LID para los recuentos de extrema baja actividad¹

En una muestra real se han detectado sobre el fondo del detector una serie de cuentas. Se debe determinar los niveles críticos (C) y de detección para este caso (D). Al final de este apartado se resume el glosario de términos empleados.

Se obtienen las soluciones (1) y (2) respectivamente para la señal de decisión crítica y de detección cuando existe un número determinado de cuentas esperadas del blanco ($B > 5$). La expresión proviene de la sustitución de las varianzas para V_x y V_y , en $S = 0$ y $S = S_p$ en las ecuaciones de Poisson.

$$S_c = 1.645 \sqrt{B} - 1.645 \sqrt{B \left(\frac{b+1}{b} \right)} \quad (1)$$

$$S_p = z^2 + 2 S_c = 2.71 + 2 S_c \quad (2)$$

La constante z^2 de la ecuación (2) proviene de la ecuación de Poisson, resultando evidente que el límite de detección es finito aún en el caso de que el número de cuentas del blanco sea cero.

¹ Consultar el glosario de términos

Cuando se obtiene un fondo n cuentas en la línea base menor de 70 cuentas (B), la fórmula de

$$(S_D = 3.29\sqrt{B}) \quad (3)$$

recuento simple para S_D tiene que añadir el término $z^2 = 2.71$ (para $\alpha = \beta = 0.05$ Riesgos de falso positivo y falso negativo) para tener en cuenta las mínimas desviaciones de la distribución de Poisson de la Normal. Obviamente este término se puede conservar para valores de número de cuentas de fondo mayores que 70 aunque su contribución a la cantidad total es insignificante)

Cuando la media esperada del número de cuentas de fondo es menor que 5, hecho que ocurre frecuentemente en medidas alfa de baja actividad, se deben tomar

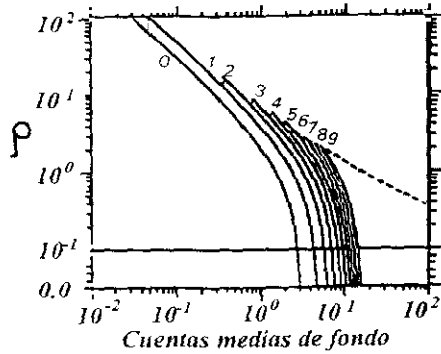


Figura 1. Actividad reducida (o) frente a Cuentas medias de fondo (μ) y Cuentas netas observadas (n). Cada curva continua representa el límite superior para el límite α , dado un valor de n . La curva envolvente de las curvas representada por la línea punteada representa el límite de detección (μ) y las curvas críticas (n) como funciones de μ y n ($\alpha = \beta = 0.05$).

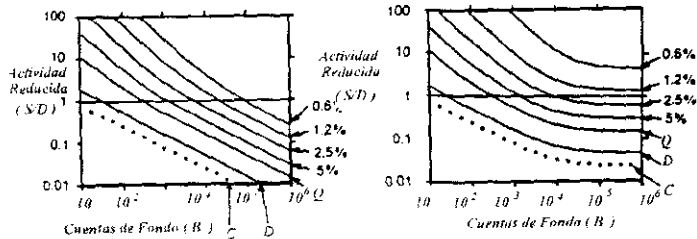


Figura 2. Curvas de actividad reducida (tasa de actividad reducida) S/D vs. número de cuentas de fondo (B) y actividad (porcentaje) (%). La parte de la curva entre los límites de Poisson, la parte horizontal representa el nivel alfa ($\alpha = 0.05$) para la tasa de recuento, 1% para la variabilidad del fondo.

precauciones debido a la desviación evidente de la curva Normal. La discusión detallada de este aspecto se hace en la bibliografía [6,7].

El caso extremo se produce obviamente cuando las cuentas de fondo son aproximadamente cero ($B=0$). En este caso la fórmula asintótica (3) daría como límite de detección "cero" cuentas y en la fórmula (2) un número de cuentas de 2.71.

En este caso, como se mostrará posteriormente, el límite de detección verdadero en el caso de fondo

indetectable es 3 cuentas (para $\alpha = \beta = 0.05$).

La fórmula intermedia (2) no resulta tan mala en este caso (un 10% para S_D), la precisión para S_D y S_c fluctúa cuando B crece de cero a 5 cuentas; pero cuando es superior a este número de cuentas ($B = 5$ cuentas) las desviaciones relativa está comprendida entre un 10% (observar que el símbolo B se refiere al valor verdadero o esperado del blanco y B' se refiere a uno determinado experimentalmente).

Para establecer los niveles críticos (para las decisiones de detección) y los límites de detección, cuando $B < 5$ cuentas, se recomienda usar estrictamente la distribución de Poisson. Los resultados de su aplicación se muestran en la tabla 1 y en las figuras 1 y 2 (a) y (b). Hay que realizar las siguientes consideraciones:

a) Se asume como conocida la media del número de cuentas del fondo. Esta suposición es razonable y necesaria. Es razonable porque, incluso en los niveles más bajos de recuento, se deberían alcanzar un número de cuentas próximas a las cien (100 Cuentas) en periodos de tiempo muy largo. Se puede asumir un RS_D de un 10% porque no se podría establecer un riguroso límite de detección a partir de la diferencia entre dos variables de Poisson estimadas. Aún así se podrían obtener decisiones rigurosas de detección y sus límites relativos [6,7,8].

b) La figura 1 presenta los límites de detección en unidades BEA (Actividad equivalente del fondo) en función del fondo B . Para pequeñas incertidumbres de B , uno puede deducir los valores limitantes de la curva.

c) Las integrales debajo de la curva envolvente indican el número crítico de cuentas brutas ($Y_c = S_c + B$) de manera que B , S e Y valores verdaderos o esperados (son números reales) el nivel crítico para Y (Y_c) así como todas las cuentas brutas observadas son integrales.

d) La estructura dentada de la envolvente refleja la naturaleza discreta de la distribución de Poisson. Como consecuencia de esto es que el riesgo del falso positivo da una desigualdad $\alpha < 0.05$. En cada pico $\alpha = 0.05$ y decrece gradualmente hasta que la siguiente integral satisface la condición $\alpha = 0.05$.

e) La curva punteada representa a la expresión intermedia (4).

f) El valor extremo del nivel más bajo se aplica cuando el límite de detección de Poisson excede el BEA. De hecho, esto ocurre cuando B es menor que 16 cuentas. Se recomienda en este caso las figuras 2 para las decisiones de detección ($S_c + B =$ integra bajo la envolvente de la curva) y para la estimación de los límites de detección (ordenada = límite de detección en unidades BEA). La curva se usa eficazmente para diseñar procesos de medida. Por ejemplo, si el BEA para un particular radionucleido es 1 pCi/l y se desea medir 5 pCi/l resulta claro que el valor esperado de cuentas de fondo debe ser al menos 1.5. Si la tasa de recuento del fondo es 3 cuentas/hora significa que son necesarios 26 minutos de medida para alcanzar este límite.

$$S_D = 2.71 + 1.645\sqrt{B} \quad (4)$$

g) Un uso de las figs 2 (a) y (b) es fijar el límite superior cuando $\alpha < \gamma$. La secuencia de curvas debajo de la envolvente del límite de detección, que representa las integrales menores que Y_c , nos muestra todos los errores posibles que se comenten cuando la actividad no es detectada. Por ejemplo, si el valor esperado de B es 1.0 cuentas, $Y_c = 3$ (así $S_c = 2.0$) y el límite de detección normalizados es 6.75 BEA. Si el valor experimental resulta ser $\gamma = 1$ cuenta, la segunda curva debajo (Etiquetada 1) intercepta con $B = 1.0$ y la ordenada en el (5%) del límite superior de 3.74 BEA.

h) La tabla 1 se da como alternativa a la Fig 1. La media de la $(1.645\sqrt{B})$ (5)

tasa del fondo se asume conocida y $\alpha = 0.05$ mientras $\beta = 0.05$. Para el caso discutido con anterioridad ($B = 1.5$ cuentas) observamos que el número crítico de cuentas netas es 1.7 (entre 3 - 1.3) donde Y_c es necesariamente una integral y el límite de detección es $7.75 - 1.30 = 6.45$ cuentas, que es 5 BEA. (Así es que β es 0.05 para este caso y α se deduce que es 0.043). La fórmula intermedia daría 1.88 cuentas para S_1 y 6.46 para S_0 resultados que son casualmente cercanos a los valores correctos (Lo casual resulta obvio cuando se calcula S_1 y S_0 para $B=2$ por ejemplo)



Influence of the Submarine Orography on the Distribution of Long-Lived Radionuclides in the Palomares Marine Ecosystem

C. Gasco & M. P. Antón

Departamento de Geoquímica e Impacto Ambiental, Instituto de Medio Ambiente, Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, Avda. Complutense 22, 28040 Madrid, Spain

(Received 10 February 1996; accepted 30 April 1996)

ABSTRACT

To trace the consequences of the Palomares accident which occurred in southeastern Spain in 1966, a number of studies were performed upon sediments collected in the adjacent marine ecosystem in 1985. The research revealed a land-to-sea transport of part of the transuranics residual contamination still remaining in the affected area after the clean up operations. The transfer routes to the Mediterranean sea (via river flooding and airborne relocation) were elucidated through the reconstruction of the sediment cores' depositional history. Present investigations focus on the distribution of Pu, Am and Cs along the complex system of submarine canyons shaping the orography of the Palomares marine environment. Marine samples were collected in 1991 to evaluate the possible removal of the radionuclides deposited in the continental shelf towards the deep sea, favoured by the strong turbidity currents and/or the topographic of the canyon itself. Copyright © 1996 Elsevier Science Limited

INTRODUCTION

The crash of a B-52 bomber carrying Pu-bearing nuclear weapons near the coastal village of Palomares (Almería, Spain) in 1966, caused the dispersal of an aerosol enriched in transuranics, contaminating agricultural, under-

bush and urban areas (Iraño *et al.*, 1987). After the clean-up operations, which included the removal of the top 10 cm of the soil, a residual transuranics contamination remained in the affected zone.

Studies carried out with sediments collected in 1985 from the nearby marine ecosystem showed a land-to-sea transfer of part of the residual contamination, stating that the accident constituted a local source of transuranics into the Mediterranean sea (Gascó *et al.*, 1992). Enhanced levels of Pu and Am were found south of the Almanzora river mouth, within the continental shelf (Fig. 1). This contribution appeared in some cases as heterogeneities, in the form of particulate inputs (Romero *et al.*, 1992).

The transport pathways to the marine environment were identified by determining, based on the geochemical and mineralogical composition of

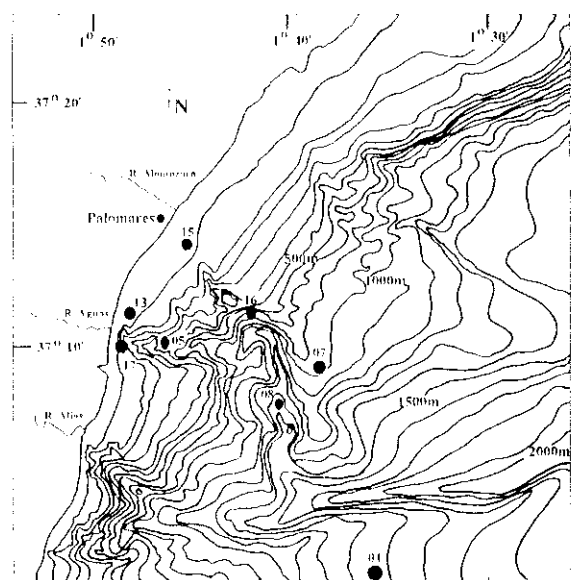


Fig. 1. Location of sampling stations along the north branch of the Palomares submarine canyon.

the selected sediments, their terrigenous origin and by tracking down the heterogeneities detected in several cores employing the ^{210}Pb dating technique. Two transfer routes were appointed: via overflowing of the Almanzora river in 1973 and aerial delivery at the time of the accident (Romero *et al.*, 1992).

Further studies were aimed at the possible relocation of the transuranics known to be deposited in the continental margin towards the deep sea, assisted by the complex system of canyons that constitute the submarine orography of the Palomares marine environment.

Canyons are known to be the most important form of submarine erosion in narrow continental shelves, such as the southeastern Spanish Mediterranean. Special features, both geological and climatic, meet in this area: volcanic processes shaping the sea floor orography, a tectonic activity that defines the structural erosive trenches, desert-like weather, etc. Scarce but heavy rainy storms strike the zone, leading to catastrophic floodings and the subsequent washing down of large volumes of terrigenous matter into the neighbouring Mediterranean margin. These avalanches enter the sea violently through submarine canyons, originating strong turbidity currents in the continental shelf that reach velocities of up to 100 km h^{-1} in the slope (Anguita & Moreno, 1980). Also, they are intimately related to the transfer of continental sediments to the deep sea to form expansive abyssal plains (Gardner, 1989).

The so called Palomares canyon ($37^{\circ}15'N$) extends from near the coast to 48 km from the shoreline, reaching depths of up to 2500 m in a W-E direction (Fig. 1). It is formed by two main submarine valleys merging at a depth of 1500 m, carved by the Almanzora and Aguja rivers on the north side and the Alfas gulch on the southern flank. In its first half, the northern channel runs in a W-E direction, turning N-S in its deepest part. The southern canyon stretches in a W-E orientation all the way into the deep sea (IGME, 1987).

In this paper, the present distribution and inventory of Pu, Am and C along the north side of the Palomares canyon is carefully examined. The main objective of the following research is to study the role of the canyon as a major conduit of the transuranics accumulated in continental sediments towards the deep sea.

MATERIALS AND METHODS

Sediments from the marine ecosystem of Palomares were brought on board the R.V. *Bannock* in July 1991 with a modified box corer (Papucci *et al.*, 1986). This device allows cores of a length up to 40 cm to be collected and on-board sectioning of slices 1 cm thick. In each layer, the outer centimetre

ring was discarded to avoid cross-contamination from the sections above. The sediments were dried at 50–60°C, then ball-milled for homogenization.

For this study, several stations, distributed along the north branch of the Palomares canyon, were selected (Fig. 1).

An aliquot of 10 g was used to determine $^{239+240}\text{Pu}$, ^{238}Pu and ^{241}Am . The transuranics were extracted from their matrices with a mixture of $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{HCl}$, purified through ion-exchange resins and electroplated onto stainless steel discs for later quantification by alpha spectrometry (Wong, 1971). Chemical recovery was calculated by adding ^{242}Pu and ^{243}Am as internal tracers.

Gamma measurements were carried out in 45–50 g subsamples with a coaxial hyperpure n-type germanium detector.

Sedimentation rates were calculated in station (St.) 16, 08 and 04 employing dating model CRS (Scheil & Barnes, 1986), based on the unsupported ^{210}Pb profiles (obtained by subtracting the ^{226}Ra activity from total ^{210}Pb). In most sections, total ^{210}Pb was measured by gamma spectrometry. In certain layers, ^{210}Pb was quantified indirectly by analysing radiochemically ^{210}Po following Fleer's procedure (Fleer & Bacon, 1984); these samples were spiked with ^{209}Po to evaluate the chemical yield of the process.

The accuracy of the radiochemical and gamma analyses was controlled with certified samples and participation in intercomparison exercises organized by IAEA.

The radionuclide inventories from each sediment core were calculated using a procedure published in the literature (Antón *et al.*, 1994). In St. 13 and 17, measurable amounts of radionuclides in the lowest horizon of the sediment are still present. Therefore, in this case, the 'inventory' should be considered as a 'lower limit'.

RESULTS AND DISCUSSION

The sediment samples gathered to illustrate the present allocation of the selected long-lived radionuclides along the Palomares submarine canyon were collected from its north valley at different water depth regimes: continental margin, slope and deep sea.

Continental margin

The stations in the shelf are all placed south of the Almanzora river mouth. St. 15 is outside the Almanzora river canyon, and St. 13, 17 and 05 are situated within the Aguas river canyon, a little further south (Fig. 1).

The concentration of activities and the inventories of Pu, Am and Cs for

the above-mentioned stations are shown in Tables 1–4, along with their coordinates and depth of collection. The radionuclide quantification was performed up to a depth at which their activities were higher than the minimum detectable activity provided by the radiochemical procedures and instruments employed. In some cases, such as St. 13 and 17, cores of sufficient length could not be collected, due to their location within the canyon and the steep sea-floor orography.

As depicted in Table 1, St. 15 presents the lowest inventories for all the radionuclides measured. Although facing the Almanzora river mouth, proven to be the major land-to-sea course for the transuranics contamination transfer, the inventories are in the same range as those calculated in other areas of the Mediterranean continental shelf only affected by fallout from nuclear-weapon detonations (Antón *et al.*, 1994). In this zone, strong submarine currents run in a N–S direction, transporting particulate matter and sediments toward southern latitudes (IGME, 1982).

Additionally, St. 15 displays less disturbed Pu and Am profiles. The perturbation is only noticeable in the first 5 cm, showing typical decreasing patterns with depth.

TABLE 1

Station 15: Pu, Am and Cs Distribution Profiles

Section	$^{239+240}\text{Pu}$	^{238}Pu	^{241}Am	Cs
0–1	0.99 ± 0.13	B/DL	NM	3.23 ± 0.23
1–2	0.84 ± 0.10	B/DL	0.08 ± 0.01	2.77 ± 0.68
2–3	0.94 ± 0.15	B/DL	0.18 ± 0.08	2.46 ± 0.68
3–4	0.62 ± 0.07	B/DL	B/DL	2.88 ± 0.50
4–5	0.91 ± 0.13	B/DL	B/DL	1.85 ± 0.85
5–6	0.51 ± 0.09	B/DL	0.15 ± 0.05	2.06 ± 0.60
6–7	0.35 ± 0.05	B/DL	0.03 ± 0.02	1.18
7–8	0.13 ± 0.02	B/DL	B/DL	1.97 ± 0.15
8–9	0.16 ± 0.02	B/DL	0.06 ± 0.02	1.51
9–10	0.36 ± 0.04	B/DL	0.11 ± 0.02	1.09
10–11	NM	NM	NM	1.21
11–12	NM	NM	NM	0.81 ± 0.50
12–13	0.16 ± 0.04	B/DL	0.07 ± 0.02	1.37
13–14	NM	NM	NM	NM
14–15	B/DL	B/DL	B/DL	NM
Σ INVT	69.5 ± 3.8		2.7 ± 0.2	200.0 ± 22.0

Coordinates: 37° 13.89' N, 11° 00' W. Depth: 600 m.

Concentration of activities expressed in Bq kg^{-1} ± 2σ. Inventories given in $\text{Bq (m}^{-2}\text{)} ± 2σ$. B/DL: below detection limit ($^{239+240}\text{Pu}$: 0.011 Bq kg^{-1} ; ^{238}Pu : 0.015 Bq kg^{-1} ; ^{241}Am : 0.03 Bq kg^{-1}).

NM: not measured.

TABLE 2
Station 13: Pu, Am and Cs Distribution Profiles

Section	$^{239+240}\text{Pu}$	^{238}Pu	$^{241}\text{Am}_{\text{L}}$	^{137}Cs
0-1	3.34 ± 0.34	0.05 ± 0.02	1.02 ± 0.56	3.57 ± 0.56
1-2	2.91 ± 0.40	0.10 ± 0.04	1.67 ± 0.62	3.48 ± 0.47
2-3	2.57 ± 0.32	0.06 ± 0.03	<1.42	2.10 ± 0.57
3-4	3.19 ± 0.33	0.07 ± 0.03	<1.93	3.32 ± 0.75
4-5	2.85 ± 0.31	0.05 ± 0.02	<1.52	2.41 ± 0.57
5-6	3.40 ± 0.44	0.06 ± 0.03	<1.63	3.12 ± 0.70
6-7	5.44 ± 0.64	0.12 ± 0.04	<2.08	3.44 ± 0.83
7-8	14.4 ± 2.01	0.23 ± 0.08	10.1 ± 1.4	2.65 ± 0.61
8-9	5.38 ± 0.84	0.14 ± 0.05	1.02 ± 0.63	2.20 ± 0.60
9-10	4.37 ± 0.48	0.06 ± 0.03	<1.25	2.56 ± 0.77
10-11	0.56 ± 0.06	0.01 ± 0.01	<1.80	<1.35
Σ INVT	674.3 ± 35.6	13.4 ± 3.3	190 ± 24.4	383 ± 29

Co-ordinates: 37° 11.21'N, 1° 47' 57"W. Depth: 57 m.

Concentration of activities expressed in $\text{Bq kg}^{-1} \pm 2\sigma$. Inventories (lower limit) given in $\text{Bq m}^{-2} \pm 2\sigma$.

The 'inventory' results in Tables 2-4 reveal higher accumulations of Pu and Am in St. 13, 17 and 05 than those estimated for marine sediments at this latitude band (Gasco *et al.*, 1992). The proximity of this area to the zone affected by the Palomares accident leads to the suggestion of the existence of an additional source of transuranics.

The ^{137}Cs inventories in St. 05 and 13 are in good agreement with those obtained for continental margin marine sediments (Molero, 1992). However, St. 17 displays results more than three times larger. Considering the co-ordinates where this latter core was collected, and also the submarine tidal direction of flow, it might be inferred that St. 17 is sited in a preferential deposition zone of the margin. The canyon walls act as a barrier for the suspended matter and sediments, not permitting their further mobility southwards.

The distribution profiles of Pu, Am and Cs in these stations (Fig. 2) are severely disturbed, pointing to the effect of the turbidity currents, bioturbation (great amounts of shells and polychaetes were found when extruding the cores) and/or the possibility of slumping phenomena within the canyon.

While performing the radiochemical analyses on these three sediment samples, several heterogeneities were detected, and therefore a deeper study has been carried out.

Typically high concentrations of Pu, as shown in Tables 2-4, were found in St. 13 (7-8 cm), St. 17 (8-9, 12-13 and 14-15 cm) and St. 05 (3-4 cm). These layers display activities much higher than the average Pu

TABLE 3
Station 17: Pu, Am and Cs Distribution Profiles

Section	$^{239+240}\text{Pu}$	^{238}Pu	$^{241}\text{Am}_{\text{L}}$	^{137}Cs
0-1	1.67 ± 0.24	0.04 ± 0.02	1.40 ± 0.31	1.93
1-2	1.28 ± 0.19	0.06 ± 0.03	0.27 ± 0.10	1.26
2-3	1.48 ± 0.18	0.05 ± 0.02	0.34 ± 0.05	1.89
3-4	1.82 ± 0.22	0.03 ± 0.02	0.49 ± 0.08	0.05 ± 0.58
4-5	2.18 ± 0.27	0.03 ± 0.02	0.56 ± 0.10	3.51
5-6	2.43 ± 0.31	0.05 ± 0.03	0.89 ± 0.10	3.66
6-7	3.04 ± 0.47	—	0.77 ± 0.19	1.52 ± 0.56
7-8	2.44 ± 0.39	0.02 ± 0.03	0.72 ± 0.19	1.44
8-9	2.72 ± 0.48	0.52 ± 0.08	0.08 ± 0.02	1.53
9-10	3.04 ± 0.35	0.04 ± 0.02	0.88 ± 0.13	2.86 ± 0.75
10-11	3.67 ± 0.42	0.07 ± 0.03	0.98 ± 0.09	37.5 ± 0.71
11-12	4.05 ± 0.60	0.08 ± 0.04	1.05 ± 0.11	2.28 ± 0.57
12-13	3.04 ± 0.87	0.18 ± 0.04	—	2.07 ± 0.57
13-14	2.28 ± 0.42	0.09 ± 0.02	—	1.33
14-15	2.51 ± 0.59	0.47 ± 0.05	—	59.4 ± 2.65
15-16	2.98 ± 0.37	0.12 ± 0.02	—	3.02 ± 0.69
16-17	5.34 ± 0.36	0.08 ± 0.02	—	4.82 ± 0.59
17-18	3.60 ± 0.40	0.09 ± 0.02	81 ± 0.12	4.75 ± 0.69
Σ INVT	1494 ± 43	25.8 ± 1.50	290 ± 7.3	445 ± 22.5

Co-ordinates: 37° 09.01'N, 1° 29' 12"W. Depth: 71 m.

Concentration of activities expressed in $\text{Bq kg}^{-1} \pm 2\sigma$. Inventories (lower limit) given in $\text{Bq m}^{-2} \pm 2\sigma$.
NM: not measured.

TABLE 4
Station 05: Pu, Am and Cs Distribution Profiles

Section	$^{239+240}\text{Pu}$	^{238}Pu	$^{241}\text{Am}_{(s)}$	^{137}Cs
0-1	1.83 ± 0.23	0.05 ± 0.02	0.75 ± 0.28	3.30 ± 0.75
1-2	1.50 ± 0.20	0.04 ± 0.02	0.43 ± 0.14	3.80 ± 0.60
2-3	1.46 ± 0.21	0.08 ± 0.04	0.17 ± 0.08	3.48 ± 0.79
3-4	1.14 ± 0.17	BIDL	0.63 ± 0.1 ^a	3.70 ± 0.57
4-5	11.4 ± 0.96	0.19 ± 0.04	1.08 ± 0.22	2.28 ± 0.60
5-6	4.57 ± 0.46	0.06 ± 0.02	0.62 ± 0.17 ^a	3.13 ± 0.58
6-7	0.50 ± 0.10	BIDL	0.16 ± 0.07	1.90 ± 0.59
7-8	0.44 ± 0.08	BIDL	0.04 ± 0.03	1.14 ± 0.81
8-9	0.55 ± 0.09	BIDL	0.15 ± 0.04	1.17 ± 0.65
9-10	0.66 ± 0.12	BIDL	0.12 ± 0.03	2.27 ± 0.66
10-11	0.18 ± 0.03	BIDL	0.08 ± 0.02	0.84 ± 0.70
11-12	0.15 ± 0.04	BIDL	0.04 ± 0.02	<1.40
12-13	0.11 ± 0.04	BIDL	0.03 ± 0.01	<1.38
13-14	0.05 ± 0.02	BIDL	0.03 ± 0.01	<0.83
14-15	0.08 ± 0.04	BIDL	0.03 ± 0.01	<1.34
15-16	0.05 ± 0.03	BIDL	0.04 ± 0.03	<0.93
N: INVT	295 ± 14	5.19 ± 0.90	56.8 ± 5.9	344.3 ± 27.6

Co-ordinates: 37°10-74'N 1°46-29'W. Depth: 95 m.

Concentration of activities expressed in $\text{Bq kg}^{-1} \pm 2\sigma$. Inventories given in $\text{Bq m}^{-2} \pm 2\sigma$.

BIDL: below detection limit (^{238}Pu = 0.015 Bq kg^{-1}).

^aInterpolated value

activity calculated for this zone of the Mediterranean continental shelf ($1.80 \pm 0.26 \text{ Bq kg}^{-1} \pm 1\sigma$) (Romero, 1991).

Furthermore, the $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ ratios obtained, namely for St. 13 (0.016 ± 0.006), St. 17 (0.019 ± 0.003 ; 0.016 ± 0.003 ; 0.019 ± 0.002) and St. 05 (0.017 ± 0.004) clearly comply with weapon-grade Pu ratios (Aarkrog *et al.*, 1984). Wherever the ^{241}Am activities allowed, the $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$ proportion was also evaluated. Thus, St. 17 (7-8 cm) and St. 05 (4-5 cm) presented values of 0.26 ± 0.04 and 0.10 ± 0.02 , respectively. (The quoted uncertainties are $\pm 2\sigma$.)

An irregular distribution of americium was also observed by gamma spectrometry (it should be noted that alpha and gamma analyses were completed in different aliquots). Remarkably large activities were detected in St. 13 (7-8 cm) and St. 17 (10-11, 14-15 and 17-18 cm), indicating (Tables 2 and 3) a supplementary contribution of ^{241}Am , likely from the accident that occurred in 1966. (At present, these inhomogeneities are being investigated at the Agricultural University of Norway. The main purpose of the research is to establish their sizes and physico-chemical composition.)

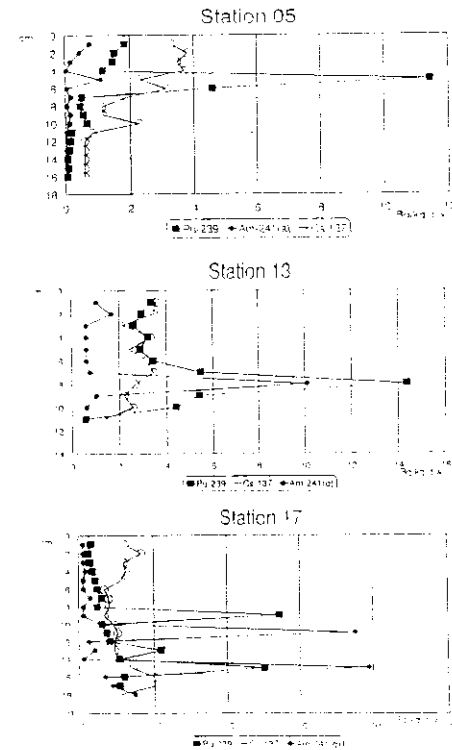


Fig. 2. Pu, Am and Cs distribution profiles in the stations affected by the Palomares accident.

Consistent with our results, a certain number of Pu and Am heterogeneities were identified in the first centimetres of some of the cores collected in 1985 south of the Almanzora river bed (Romero, 1991). The mean isotopic ratios $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ (0.018 ± 0.002 , 1σ) and $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$ (<0.3) confirmed the nuclear device impact as the origin

of the extra input of transuranics (Romero *et al.*, 1992). In St. 13, 17 and 05, the particulate contributions from the accident appear to be randomly distributed at different section depths, reinforcing the theory of the large perturbation affecting these sediments.

In accord with the presence of two sources of transuranics in this district of the southeastern Spanish margin, it seemed interesting to differentiate the input from global fallout from that arising from the Palomares accident. The results indicated an accident contribution of plutonium of 88%, 95% and 76% and an input of ^{241}Am of 99%, 98% and 77% for St. 13, 17 and 05, respectively. The assumptions adopted to obtain these percentages, plus the mathematical calculations employed, are detailed elsewhere (Antón *et al.*, 1994).

Slope

St. 16 is located on the slope at the end of the submarine canyon shaped by the Almanzora river and close to the merging zone with the Aguas river canyon (Fig. 1).

The Pu, Am and Cs distribution profiles and inventories are presented in Table 5. The unsupported ^{210}Pb values calculated for each section of the core are also indicated.

The radionuclide inventories are lower than those obtained for the stations placed in the continental margin, but in reasonably good concordance with those reported by other authors (Dellanti & Papucci, 1995) for slope sediments retrieved from a submarine canyon.

The average ratios $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ (0.03 ± 0.008 , $+2\sigma$) and $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$ (0.68 ± 0.10 , $+2\sigma$) denote global fallout deposition as the source of these transuranics (Perkins & Thomas, 1980).

When examining the plutonium and caesium distribution patterns, it could be pointed out that their minor perturbation is hardly noticeable. The $^{239+240}\text{Pu}$ fallout maximum could be assigned to the 4–5 cm section; unfortunately, there is no americium value recorded in this layer. For ^{137}Cs , a more conservative element, the fallout peak appears in the 5–6 cm slice.

The mean sedimentation rate determined for this station is $0.20 \text{ g cm}^{-2} \text{ year}^{-1}$, higher than expected at this depth, but in the range of that estimated for elevated deposition areas, such as submarine canyons (Carpenter *et al.*, 1982).

This accumulation rate reveals the existence, in addition to atmospheric input, of an important lateral supply of suspended matter and sediments that could be attributed to turbidity currents transporting solids through the submarine canyon.

TABLE 5
Station 16: Pu, Am, Cs and Pb Distribution Profiles

Section	$^{239+240}\text{Pu}$	^{238}Pu	^{241}Am	^{137}Cs	$^{210}\text{Pb}_{\text{unsp}}$
0.1	0.53 ± 0.06	0.02 ± 0.02	0.78 ± 0.08	3.0 ± 0.86	133.0 ± 29.9
1.2	0.69 ± 0.10	0.03 ± 0.02	0.75 ± 0.12	3.20 ± 0.60	268.9 ± 21.7
2.3	0.65 ± 0.08	0.02 ± 0.02	0.81 ± 0.18	3.57 ± 0.77	111.0 ± 22.1
3.4	0.61 ± 0.08	0.03 ± 0.02	0.52 ± 0.76	3.16 ± 0.71	136.3 ± 20.7
4.5	1.27 ± 0.74	0.01 ± 0.02	NM	3.59 ± 0.58	238.3 ± 23.3
5.6	0.61 ± 0.12	0.02 ± 0.02	NM	3.65 ± 0.76	117.6 ± 21.0
6.7	0.56 ± 0.08	0.03 ± 0.02	0.40 ± 0.20	3.39 ± 0.74	199.1 ± 20.7
7.8	0.47 ± 0.07	0.02 ± 0.01	0.43 ± 0.79	2.46 ± 0.72	172.3 ± 18.7
8.9	0.50 ± 0.09	BDF	0.7 ± 0.70	2.46 ± 0.55	136.3 ± 17.7
9.10	0.43 ± 0.10	BDF	NM	1.62 ± 0.49	234.2 ± 15.8
10.11	NM	NM	NM	1.56 ± 0.48	82.2 ± 17.7
11.12	NM	NM	NM	1.77 ± 0.24	67.0 ± 21.1
12.13	0.15 ± 0.06	BDF	BDF	0.85 ± 0.81	65.1 ± 23.6
13.14	NM	NM	NM	0.90 ± 0.50	77.6 ± 16.9
14.15	NM	NM	NM	0.68 ± 0.48	64.2 ± 16.6
15.16	BDF	BDF	BDF	1.39	41.7 ± 19.0
17.18	NM	NM	NM	0.69	34.7 ± 18.8
MINV	3.1 ± 3.2	1.37 ± 0.36	29.3 ± 3.8	241.8 ± 39.3	

Coordinates: 37° 11' 03" N, 11° 30' W. Depth: 582 m.

Concentration of activities expressed in Bq kg^{-1} . Inventories given in Bq m^{-2} . %: %.

NM: not measured.

BDF: below detection limit (^{238}Pu : 0.011 Bq kg^{-1} ; ^{241}Pu : 0.015 Bq kg^{-1} ; ^{241}Am : 0.03 Bq kg^{-1}).

Deep sea

There are three stations situated in the deep sea. St. 08 is located in the convergence zone of both the Almanzora and Aguas canyons. St. 07 is sited on the verge of the Almanzora river submarine trench, and St. 04 is in the abyssal plain clearly outside the Palomares canyon influence area (Fig. 1).

The radionuclide inventories estimated in St. 08 are displayed in Table 6. They are larger than those recorded in sediments affected only by pelagic sedimentation, but in good conformity with the inventory values obtained for deep-sea sediments within a canyon (Dellanti & Papucci, 1995). When observing the radionuclide penetration depth, and considering the profundity of collection, it might be suggested that an extra contribution of sedimentary matter reaches this area.

The origin of the transuranics measured is global atmospheric fallout, as confirmed by the isotopic ratios $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ (0.04 ± 0.01 , 2σ) and $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$ (0.66 ± 0.08 , 2σ).

TABLE 6
Station 08: Pu, Am, Cs and Po Distribution Profiles

Section	$^{239+240}\text{Pu}$	^{238}Pu	$^{241}\text{Am}_{\text{tot}}$	^{137}Cs	$^{210}\text{Po}_{\text{interp}}$
0 1	0.97 ± 0.10	0.02 ± 0.01	0.56 ± 0.13	4.61 ± 0.57	183.4 ± 22.1
1 2	0.58 ± 0.06	0.02 ± 0.01	0.21 ± 0.14	4.15 ± 0.53	187.7 ± 32.7
2 3	0.60 ± 0.13	0.05 ± 0.03	0.47 ± 0.10	3.84 ± 0.67	104.5 ± 17.3
3 4	0.43 ± 0.09	BDL	0.42 ± 0.11	4.66 ± 0.60	116.0 ± 17.0
4 5	0.47 ± 0.08	BDL	0.36 ± 0.11	5.49 ± 0.61	202.5 ± 20.0
5 6	0.39 ± 0.06	BDL	0.33 ± 0.11	4.99 ± 0.55	177.6 ± 17.8
6 7	0.30 ± 0.05	0.02 ± 0.01	0.35 ± 0.09	4.17 ± 1.52	128.4 ± 37.0
7 8	0.21 ± 0.05	0.02 ± 0.01	0.11 ± 0.08	1.77 ± 1.05	112.3 ± 26.6
8 9	0.19 ± 0.03	0.02 ± 0.01	0.07 ± 0.05	< 1.25	80.8 ± 19.3
9 10	0.03 ± 0.01	BDL	0.04 ± 0.01	< 1.79	63.2 ± 24.9
10 11	0.05 ± 0.01	BDL	0.04 ± 0.01	< 1.03	42.7 ± 14.2
11 12	0.04 ± 0.01	BDL	NM	< 1.08	45.8 ± 13.7
12 13	0.02 ± 0.01	BDL	NM	< 1.19	21.1 ± 16.4
14 15	BDL	BDL	BDL	NM	
Σ INVT	47.1 ± 2.5	1.70 ± 0.42	31.3 ± 3.3	343.8 ± 23.0	

Co-ordinates: 37° 06.45'N 1° 41.63'W. Depth: 1092 m.

Concentration of activities expressed in $\text{Bq kg}^{-1} \pm 2\sigma$. Inventories given in $\text{Bq m}^{-2} \pm 2\sigma$. BDL: below detection limit ($^{239+240}\text{Pu} = 0.014 \text{ Bq kg}^{-1}$; $^{238}\text{Pu} = 0.015 \text{ Bq kg}^{-1}$; $^{241}\text{Am} = 0.03 \text{ Bq kg}^{-1}$).

NM: not measured.

St. 07 and 04 show lower radionuclide accumulations (Tables 7 and 8). These inventories confirm the findings of other research carried out with Mediterranean pelagic sediments incorporating the radionuclides via atmospheric deposition (IAEA-TECDOC, 1988).

The transuranic isotopic ratios are not presented for St. 07 due to the large uncertainties associated with the ^{238}Pu and ^{241}Am data. In the case of St. 04, the ^{238}Pu results were below the minimum detectable activity (0.015 Bq kg^{-1}).

The average accumulation rates calculated for St. 08 (0.20 $\text{g cm}^{-2} \text{ year}^{-1}$) and St. 04 (0.08 $\text{g cm}^{-2} \text{ year}^{-1}$) might imply two different sedimentary material incorporation routes.

St. 08 presents a sedimentation rate resembling that estimated for continental margins (Romero, 1991), revealing that the north side of the Palomares canyon is an active passage for the suspended load and sediments delivered by the submarine tides from the shelf toward the deep sea.

St. 04, with a significantly lower accumulation rate, indicates that atmospheric input of particulate matter is the only pathway to pelagic sedimentation in the abyssal plain.

TABLE 7
Station 07: Pu, Am and Cs Distribution Profiles

Section	$^{239+240}\text{Pu}$	^{238}Pu	$^{241}\text{Am}_{\text{tot}}$	^{137}Cs	$^{210}\text{Po}_{\text{interp}}$
0 1	0.23 ± 0.05	0.01 ± 0.01	0.38 ± 0.06	2.71 ± 0.50	
1 2	0.44 ± 0.09	0.09 ± 0.01	0.53 ± 0.06	5.16 ± 1.16	
2 3	0.39 ± 0.10	0.06 ± 0.01	0.39 ± 0.26	4.15 ± 1.02	
3 4	0.32 ± 0.07	0.04 ± 0.02	0.28 ± 0.14	2.25 ± 0.86	
4 5	0.21 ± 0.06	0.05 ± 0.02	0.36 ± 0.14	1.70 ± 0.71	
5 6	0.06 ± 0.03	BDL	NM	1.15	
6 7	0.05 ± 0.02	BDL	NM	1.17	
7 8	0.07 ± 0.03	BDL	NM	1.33	
8 9	0.05 ± 0.01	BDL	0.06 ± 0.01	NM	
9 10	0.03 ± 0.01	BDL	0.05 ± 0.01	NM	
Σ INVT	14.4 ± 1.20	1.90 ± 0.40	15.2 ± 1	127 ± 22.6	

Co-ordinates: 37° 09.46'N 1° 37.27'W. Depth: 1025 m.

Concentration of activities expressed in $\text{Bq kg}^{-1} \pm 2\sigma$. Inventories given in $\text{Bq m}^{-2} \pm 2\sigma$. BDL: below detection limit ($^{239+240}\text{Pu} = 0.015 \text{ Bq kg}^{-1}$).

NM: not measured.

TABLE 8
Station 04: Pu, Am, Cs and Po Distribution Profiles

Section	$^{239+240}\text{Pu}$	^{238}Pu	$^{241}\text{Am}_{\text{tot}}$	^{137}Cs	$^{210}\text{Po}_{\text{interp}}$
0 1	0.64 ± 0.10	BDL	< 2.08	7.71 ± 1.07	323.0 ± 35.3
1 2	0.72 ± 0.12	BDL	1.55	6.81 ± 1.19	398.1 ± 41.6
2 3	0.63 ± 0.08	BDL	0.87 ± 0.78	4.86 ± 0.94	201.9 ± 21.3
3 4	0.08 ± 0.04	BDL	< 1.12	3.11 ± 0.73	191.5 ± 33.1
4 5	0.10 ± 0.04	BDL	< 1.97	< 1.34	68.2 ± 19.6
5 6	0.02 ± 0.01	BDL	< 1.20	< 1.19	16.9 ± 21.5
6 7	0.06 ± 0.02	BDL	< 0.97	0.91	49.8 ± 12.1
7 8	0.04 ± 0.02	BDL	< 1.33	1.40	69.3 ± 22.6
8 9	0.06 ± 0.02*	BDL	0.79	0.83	80.0 ± 16.8
9 10	0.07 ± 0.01	BDL	< 1.28	1.30	51.1 ± 21.9
Σ INVT	13 ± 1.1			139 ± 12.5	

Co-ordinates: 36° 58.22'N 1° 35.67'W. Depth: 1490 m.

Concentration of activities expressed in $\text{Bq kg}^{-1} \pm 2\sigma$. Inventories given in $\text{Bq m}^{-2} \pm 2\sigma$. BDL: below detection limit ($^{239+240}\text{Pu} = 0.015 \text{ Bq kg}^{-1}$).

*Interpolated value.

CONCLUSIONS

The distribution of Pu, Am and Cs in the Palomares marine environment is affected by the submarine orography shaping this ecosystem:

- the largest inventories of $^{239+240}\text{Pu}$, ^{238}Pu , ^{241}Am and ^{137}Cs appear in the continental margin in the Aguas river submarine canyon. A number of Pu and Am heterogeneities arising from the Palomares accident have been found distributed at random within the cores at different section depths. These particulate contributions seem to be retained in a preferential deposition zone of the margin, with the canyon walls blocking their further transport southwards;
- the high perturbation observed in the shelf sediments might be caused by the strong turbidity currents, along with the bioturbation and/or the slumping phenomena characterizing this canyon;
- the north branch of the Palomares canyon could act as a conduit of shelf sedimentary matter and its associated radionuclides, towards the deep sea. The large accumulation rates estimated in the slope and deep-sea cores confirm this assumption. However, up to now, there is no evidence that the land-to-sea transferred Palomares contamination has reached deep-sea areas.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank Dr Papucci, Dr Delfanti and Dr Dahlgård for their helpful suggestions and comments. They express their appreciation to the *Bannock* crew and collaborating scientists, especially to Dr de Andrés for the useful information about the Palomares canyon. They are also grateful to J. Meral and A. González for the analytical work performed, to M. Pozuelo, F. Santos and J. Palomares for carrying out the gamma measurements and to C. Giménez for his computer assistance.

This work was supported by EC contract F13PCT920046, ENRESA (Empresa Nacional de Residuos Radiactivos, S.A.) and CICYT (Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología).

REFERENCES

- Antkrog, A., Dahlgård, H., Nilsson, K. & Holm, E. (1984). Further studies of Pu and Am at Thule, Greenland. *Health Phys.*, **46**, 29-44.
- Anguita, F. & Moreno, I. (1980). *Geología: Procesos Externos*. Edelvives, Zaragoza.
- Antón, M. P., Gasco, C. & Romero, I. (1994). Global inventory of radionuclides along the Mediterranean continental shelf of Spain. In *The Radiological Exposure of the Population of the European Community to Radioactivity in the Mediterranean Sea: Marina Med Project*. Report EUR 15564 EN, pp. 469-85.
- Carpenter, R., Peterson, M. L. & Bennet, J. J. (1987). ^{210}Pb derived sediment accumulation and mixing rates for the Washington continental slope. *Mar. Geol.*, **48**, 135-64.
- Delfanti, R. & Papucci, C. (1995). Inventories of $^{239+240}\text{Pu}$ in slope and deep sea sediments from the Ionian sea and the Aegean basin. *Rep. Comm. Int. Mer. Médit.*, **34**, 225.
- Fleer, A. P. & Bacon, M. P. (1981). Determination of ^{210}Pb and ^{210}Po in seawater and marine particulate matter. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Rev.*, **223**, 213-19.
- Gardner, W. D. (1989). Baltimore Canyon as a modern conduit of sediment to the deep sea. *Deep-Sea Res.*, **36**, 323-58.
- Gasco, C., Iranzo, F. & Romero, I. (1992). Transmarine transfer in a Spanish marine ecosystem. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **156**, 151-63.
- IAEA-TECDOC (1988). *Inventory of Selected Radionuclides in the Oceans*, no. 481. International Atomic Energy Agency, Vienna.
- IGME (Instituto Geológico y Minero de España) (1982). *Atena Geológica de la Plataforma Continental Española y Zonas Adyacentes: Almería, Cádiz y Chubla Las Ginevreses*. Servicio de Publicaciones del Ministerio de Industria y Energía, Madrid.
- Iranzo, F., Salvador, S. & Iranzo, C. T. (1987). Air concentrations of ^{239}Pu and ^{240}Pu and potential radiation doses to persons living near Pu contaminated areas in Palomares, Spain. *Health Phys.*, **52**, 533-61.
- Molero, J. (1992). Comportamiento y distribución de los radionúclidos de vida larga en ecosistemas marinos. Estudio relativo a radiocesio y a los transuránicos plutonio y americio en el entorno ambiental de la costa mediterránea española. PhD Thesis, Universidad Autónoma de Barcelona.
- Papucci, C., Jennings, C. D. & Lavarello, G. (1986). A modified box corer and extruder for marine pollution studies. *Continental Shelf Res.*, **6**, 671-75.
- Perkins, R. W. & Thomas, C. W. (1980). Worldwide fallout. In *Transuranic Elements in the Environment*, ed. W. C. Hanson, DOE-TC-22800 US DOE, Washington, DC, pp. 53-87.
- Romero, I. (1991). Estudio de transporte, fijación de elementos transuránicos. Aplicación al accidente de Palomares (Almería) de 1966. PhD Thesis, Universidad Complutense de Madrid.
- Romero, I., Lobo, A. M. & Holm, E. (1992). New aspects on the transmarine transfer in the Palomares marine environment. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **161**, 489-94.
- Romero, I., Lobo, A. M., Holm, E. & Sánchez, F. A. (1997). Transmarine contribution off Palomares coast: tracing history and routes to the marine environment. In *Radionuclides in the Study of Marine Processes*. Elsevier Science, Amsterdam, pp. 245-53.
- Schell, W. R. & Barnes, R. S. (1986). Environmental isotope and anthropogenic tracers of recent lake sedimentation. In *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, Vol. 2, Elsevier Science, Amsterdam, pp. 169-206.
- Wong, K. M. (1974). Radiochemical determination of plutonium in sea water sediments and marine organisms. *Analyt. Chim. Acta*, **56**, 355-64.

Procedures to define Pu isotopic ratios characterizing a contaminated area in Palomares (Spain)

C. Gascó,¹ M. P. Adón,¹ A. Espinosa,¹ A. Aragón,¹ A. Álvarez,² N. Navarro,² E. García-Torales³

¹Instituto de Medio Ambiente,
²Servicio de Protección Radiológica,
³Dirección de Tecnología,
 CIEMAT, Avda. de la Complutense 22, Madrid 28040, Spain

(Received January 15, 1997)

Plutonium isotopic ratios have been calculated in soils contaminated by the Palomares accident which occurred in 1966 (Almería, Southeastern Spain). Contrasted techniques have been used to determine the radionuclide activities: ²³⁸Pu and ²³⁹⁺²⁴⁰Pu were analysed by α -spectrometry prior purification on anion-exchange resin, the ratio ²³⁹Pu/²⁴⁰Pu was estimated by α -spectra deconvolution and ²⁴¹Pu was directly measured by liquid scintillation counting and indirectly through quantification of in-grown ²⁴¹Am from aged plutonium discs. The mean activity ratios ²³⁸Pu/²³⁹Pu, ²³⁹Pu/²⁴⁰Pu, ²⁴¹Pu/²³⁹Pu, backdated to 1966, were 0.027 ± 0.002 (1 σ), 4.5 ± 0.2 (1 σ) and 8.2 ± 0.8 (1 σ) respectively, characterizing the accident of Palomares as the source term of the measured plutonium.

Introduction

Defining the isotopic ratios of the radionuclides released into the environment is essential to identify their source term (i.e., a controlled discharge or a nuclear accident) and to determine their influence range. In areas located further away from the discharge/impact point these characteristic proportions appear perturbed due to the radionuclides concentration dilution while mixing with lower radioactive background levels.¹

Such is the case in the Palomares ecosystem (Almería, Southeastern Spain) affected in 1966 by the accidental dispersion of an aerosol enriched in transuranics. The bibliography about the Palomares accident²⁻⁵ deals mostly with its environmental influence in the vicinity of the impact point^{6,7} and its radiological consequences.⁸⁻¹¹ This event, which also resulted in a partial land-to-sea transfer of the contamination into the neighbouring marine ecosystem¹²⁻¹⁶ had a minor radiological impact upon the marine biota.¹⁷

Up to now, the accident contribution percentages in sediments collected from the adjacent Mediterranean continental shelf have been estimated by concentrating on the deviations found in the ratio ²³⁸Pu/²³⁹⁺²⁴⁰Pu in samples taken from both the terrestrial¹ (0.017 ± 0.002) and marine¹⁸ (0.024 ± 0.002) environments. Therefore, the accurate assignment of the isotopic fractions characterizing the Palomares accident as a source term of transuranics (²³⁸Pu/²³⁹Pu, ²³⁹Pu/²⁴⁰Pu, ²⁴¹Pu/²³⁹Pu, ²⁴¹Am/²³⁹Pu, ²⁴¹Cs/²³⁹Pu) would be indispensable to evaluate the perturbation of the ratios obtained in sediments gathered from the affected marine ecosystem,¹⁹ allowing discrimination and quantification of the transuranics percentage arising from the accident from that originating from fallout following atmospheric nuclear tests.

This work presents the procedures used for the determination of ²³⁸Pu, ²³⁹Pu, ²⁴⁰Pu and ²⁴¹Pu and thus, their isotopic ratios separation with ion-exchange resins and quantification by α -spectrometry, α -spectrometry

deconvolution, liquid scintillation counting and indirect measurement of ²⁴¹Pu by ingrowth of ²⁴¹Am from aged plutonium discs. Americium was analysed by using a new separation method from plutonium, using TRU.Spec^{20,21} resins. The liquid scintillation technique was employed to separate alpha- and beta-activities; the results obtained were compared with those produced by alpha spectrometry and the extraction of americium from old plutonium discs. (Further studies will focus on the establishment of the ratios ²⁴¹Am/²³⁹Pu, ¹³⁷Cs/²³⁹Pu, etc.).

The soils selected to establish the Pu isotopic ratios by the above mentioned techniques were sampled in Palomares close to the impact area of one of the four thermonuclear bombs dropped during the accident² (it should be remembered that two devices suffered non-nuclear explosion; the other two weapons were recovered intact). In these samples the contribution of background plutonium due to global fallout (calculated in the area of Almería not affected by the accident as ²³⁹⁺²⁴⁰Pu < 0.005 Bq · kg⁻¹) is known to be negligible.²²

Experimental

Two hundred grams of surface soil were collected within the limits of the coastal village of Palomares from an area used for watermelon cultivation located 160 m away from the so-called second impact point, in a 43° NE direction. The samples were dried, sieved through a 0.5 mm mesh and then manually ground for homogenization.

The scheme of the general operating procedure is presented in Fig. 1. All analyses were carried out in four aliquots of 2 g each. Briefly, isolated Pu was electroplated onto stainless steel discs for later quantification by α -spectrometry. The discs were stored for at least 1 year, allowing in-growth of ²⁴¹Am from ²⁴¹Pu. The deposited alpha-radionuclides were extracted and the solution so-obtained was divided in two aliquots to perform (a) a

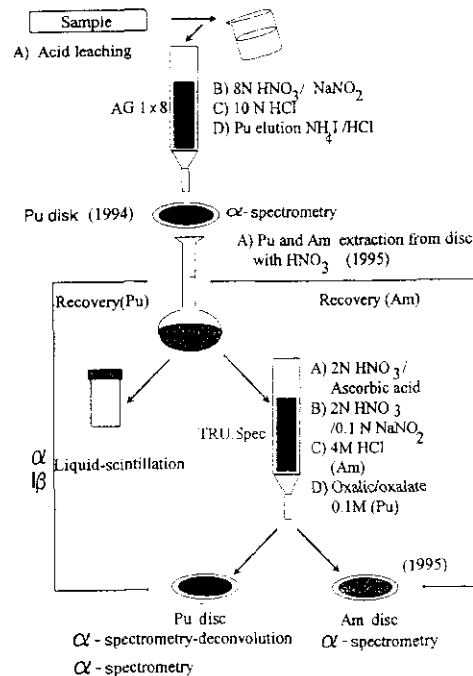


Fig. 1. Scheme of the general operating procedure.

direct determination of ²⁴¹Pu by liquid scintillation counting and (b) an indirect measurement through ²⁴¹Am quantification by α -spectrometry after purification from plutonium isotopes.

²³⁸⁺²⁴⁰Pu and ²³⁹Pu determination by α -spectrometry

In 1994, plutonium was leached from 2 g soil subsamples with a mixture of HF/HCl/HNO₃ using H₂O₂ to destroy the fluorides. ²⁴²Pu was added as an internal tracer and the solution was evaporated to dryness. The residue was dissolved with 8N HNO₃ in NaNO₂ medium, then drained down a column filled with resin AG 1X8 (50-100 mesh) in NO₃⁻ medium.

8N HNO₃ and 10N HCl were successively passed through the column; plutonium was at last eluted with HCl/NH₄ using standard procedures.^{23,24} The solution was electroplated following TALVITE²⁵ method onto stainless steel discs that were immediately counted by α -spectrometry using a silicon implanted detector providing a 450 mm² active area. ²³⁸Pu and ²³⁹⁺²⁴⁰Pu were quantified by integrating each peak in the alpha spectrum, thereby allowing the ratio ²³⁸Pu/²³⁹⁺²⁴⁰Pu to be calculated.

The analytical method employed has been validated by analysing IAEA and NIST certified samples and by participating in annual IAEA intercomparison exercises.

²³⁹Pu/²⁴⁰Pu determination by α -spectra deconvolution

The ²³⁹Pu/²⁴⁰Pu activity ratio was determined by high-resolution alpha spectrometry and numerical analysis of spectra. The experimental setup employed in the measurements included a silicon detector with a 50 mm² active area and a chamber provided with a temperature stabilization system. The measurements were carried out in a geometry $\Omega = 5\%$ of 4π sr to improve the energy resolution of the spectra and to minimize the summing effect of the conversion electrons emitted in coincidence with the α -particles.

The use of numerical techniques to obtain the ²³⁹Pu/²⁴⁰Pu activity ratio by α -spectrometry has been the subject of a recent international intercomparison.²⁶ Alpha-spectra from the ²³⁹Pu + ²⁴⁰Pu mixture are characterized by a multiplet formed by 5 major peaks from both nuclides. All lines are strongly overlapped and the numerical analyses of the spectra require the application of powerful techniques to separate the contribution of each individual peak. Spectral fittings were carried out with a computer program²⁷ which operates with a numerical shape function to represent the peaks and several minimization techniques to determine the peaks parameters, including their position and σ 's. This method also provides the corresponding uncertainties, calculated by the mentioned program through the covariance matrix of the fittings by a full covariance analysis.

²⁴¹Pu determination: liquid scintillation counting and in-grown ²⁴¹Am quantification

Plutonium electroplated discs were stored for a year to enable ²⁴¹Pu (a β -emitter with a half-life of 14.4 y) to partially decay to ²⁴¹Am. These radionuclides were removed from the aged discs with 8N HNO₃ and H₂O₂ (4x). Some drops of 6N HCl were added on the fourth extraction to avoid Fe excess and microtraces in the solution. The removal percentages were calculated for each extraction by measuring the remnant plutonium on the discs. The solution containing the dissolved plutonium was evaporated to dryness and the residue was diluted with 2N HNO₃ in a 25 ml volumetric flask. An aliquot of 5 ml was used to measure ²⁴¹Pu by liquid scintillation; the remaining 20 ml subsample was employed to determine ²⁴¹Am by α -spectrometry. The results produced by both techniques were statistically compared.

Liquid scintillation counting: Ten millilitres of Instagel and 5 ml plutonium solution in 2N HNO₃ medium were mixed in glass vials, then measured with a liquid scintillation counter for 60 minutes. Pulse-shape discrimination was used to separate ²⁴¹Pu emissions (0–25 keV region) from α -events falling into the 25–2000 keV region (approximately at 100 keV) produced by decay of the α -emitters present in the solution.

²⁴¹Pu activity was determined applying the CIEMAT/NIST method,²⁸ allowing relation of the counting efficiencies for both ²⁴¹Pu and ³H by using an efficiency-efficiency curve. This curve was calculated

based on the common free parameter λ , which is independent of the studied radionuclide.

Total α -activity corresponding to the sum of ²³⁹⁺²⁴⁰Pu, ²⁴¹Pu and ²⁴¹Am was also determined by liquid scintillation counting, assuming a 100% counting efficiency. This assumption was made based on the high energy emissions of α -emitters. Total α -activity estimated by liquid scintillation and the sum of the ²³⁹⁺²⁴⁰Pu, ²⁴¹Pu and ²⁴¹Am activities obtained by alpha counting were compared.

In-grown ²⁴¹Am determination by α -spectrometry with TRU. Spec resins: ²⁴¹Am was spiked as an internal tracer into the 20 ml Pu aliquot. Ascorbic acid was used to reduce Fe(III) to Fe(II) and thus, avoid changes in the americium retention constant within the column. The resulting solution was directly passed through a column containing 2 ml of TRU. Spec resin (made of the chemical compound CMPO (octyl(phenyl)-N,N-diisobutyl carbonylmethyl phosphine oxide) dissolved in TPB (tributyl phosphate) and supported on an inert substrate). The resin was washed with 20 ml of 2N HNO₃, 4 ml of 9M HCl and the americium²⁹ was eluted with 4N HCl. The plutonium remaining in the column was eluted in oxalic medium. Americium and plutonium were separately electroplated on stainless steel discs by TALVRE's method.²⁵

Plutonium chemical recovery was calculated by comparing the ²³⁹⁺²⁴⁰Pu activity calculated in 1995 with that obtained in 1994, applying the appropriate correction for the collected aliquot. ²⁴²Pu was not used for chemical yield calculations to avoid any traces of ²⁴¹Am from ²⁴¹Pu impurities. Americium recovery was calculated using ²⁴³Am as an internal tracer, previously checked for self-contained ²⁴¹Am impurities. The eluted americium fraction was also examined for ²³⁹⁺²⁴⁰Pu and ²³⁸Pu contamination and this was quantified. Plutonium decontamination factors achieved with the TRU. Spec resins were obtained as the ratio between the Pu electroplated in the discs in 1994 and the one remaining in the americium fraction a year later, thus allowing calculation and subtraction of ²³⁸Pu cross-contamination in the ²⁴¹Am peak.

²⁴¹Pu calculation procedures: From ²⁴¹Am data, ²⁴¹Pu activity³⁰ was obtained applying BATEMAN'S³¹ formula [Eq. (1)]. Associated uncertainties calculations are detailed elsewhere.³²

$$A_{Pu-241} = \frac{\lambda_{Am-241} - \lambda_{Pu-241}}{A_{Am-241}} \cdot \frac{A_{Am-241}}{(\lambda_{Am-241} - \lambda_{Pu-241})} \quad (1)$$

where t = elapsed time in years between the initial separation of plutonium from ²⁴¹Am and separation from in-grown ²⁴¹Am.

A_{Pu-241} = activity of ²⁴¹Pu immediately after the initial separation of plutonium from americium.

A_{Am-241} = activity of ²⁴¹Am found on the disc.

λ_{Pu-241} = ²⁴¹Pu decay constant (γ^{-1}).

λ_{Am-241} = ²⁴¹Am decay constant (γ^{-1}).

Table 1. Plutonium isotope activities (Bq \pm σ) in soils affected by the Palomares accident

Sample	Alpha-spectrometry		in-growth	Deconvolution	
	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	²³⁸ Pu	²⁴¹ Pu*	²⁴⁰ Pu	²³⁹ Pu
POL	0.360 \pm 0.005	0.007 \pm 0.001	0.690 \pm 0.006	0.065 \pm 0.007	0.295 \pm 0.008
POL2B	1.440 \pm 0.010	0.024 \pm 0.001	2.770 \pm 0.220	0.280 \pm 0.018	1.200 \pm 0.019
POL3B	3.460 \pm 0.015	0.059 \pm 0.002	5.980 \pm 0.280	0.662 \pm 0.043	2.798 \pm 0.045
POL1B	4.990 \pm 0.018	0.087 \pm 0.002	7.410 \pm 0.320	0.832 \pm 0.049	4.158 \pm 0.051

*Backdated to 7/19/1994.

Table 2. ²³⁹⁺²⁴⁰Pu extraction percentages from aged electroplated plutonium discs

Sample	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu, Bq		1st attack		2nd attack		3rd attack		4th attack	
	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu, Bq	Extracted, %	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu, Bq	Extracted, %	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu, Bq	Extracted, %	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu, Bq	Extracted, %	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu, Bq	Extracted, %
POL	0.36	0.068	81	0.018	95	0.014	96	0.007	98	
POL2B	1.48	0.28	81	0.028	98	0.006	99	0.003	99.8	
POL3B	3.46	1.05	70	0.29	92	0.057	98	0.0006	99.9	
POL1B	4.99	—	—	—	—	—	—	0.0002	99.9	

These data were compared with the ²⁴¹Pu values obtained by liquid scintillation counting (corrected for 1 year decay). A duplicates statistical analysis was carried out applying the formula:

$$D = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{2P}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \frac{x_{\text{liquid scintillation}} - x_{\text{spectrometry}}}{2P}}{2P}} \quad (2)$$

where D = difference between duplicates.

d_i = difference between the data obtained by two methods divided by its average value.

P = number of duplicate analyses.

$x_{\text{liquid scintillation}}$ = value of ²⁴¹Pu obtained by scintillation counting.

$x_{\text{spectrometry}}$ = value of ²⁴¹Pu obtained by α -spectrometry.

\bar{x} = average between $x_{\text{liquid scintillation}}$ and $x_{\text{spectrometry}}$.

Results and discussion

The activity of the major plutonium isotopes detected in soils affected by the Palomares accident are presented in Table 1. It can be noted that for all the analysed samples the isotopes abundance sequence is ²⁴¹Pu > ²³⁹Pu > ²⁴⁰Pu > ²³⁸Pu. The procedures employed to measure each individual isotope are also indicated: ²³⁹Pu and ²³⁹⁺²⁴⁰Pu were measured by α -spectrometry, being possible to split ²³⁹Pu and ²⁴⁰Pu emissions in the spectrum employing the deconvolution technique. ²⁴¹Pu activity was calculated by estimation of the in-grown ²⁴¹Am activity, affected by a

smaller uncertainty than when measured by liquid scintillation counting.

Plutonium extraction percentages from stainless steel aged discs with strong acids are shown in Table 2. The extractions efficiency was checked by counting the discs after each attack. As it can be observed, the mean recovery percentage obtained after the fourth extraction corresponds to a 99.5% of the deposited plutonium existing on the discs.

An aliquot of the solution so-extracted was measured by liquid scintillation counting. Data on total α -emissions were produced and compared with the sum of the ²³⁹Pu, ²³⁹⁺²⁴⁰Pu and ²⁴¹Am activity values measured by α -spectrometry. The results obtained for total α -duplicates using different techniques (liquid scintillation and α -spectrometry) presented a statistical concordance (calculated with formula 2) of a 92%, with a 95% confidence level, as displayed in Table 3.

The activity results corresponding to ²⁴¹Pu determined directly by liquid scintillation counting and indirectly through the calculation of in-grown ²⁴¹Am are given in Table 4. The duplicates are statistically concordant [Eq. (2)] in a 86%, considering a confidence level of 95%. The

Table 3. Duplicate analysis of total α -activity (Bq \pm σ) in soils affected by the Palomares accident

Sample	α -activity		Analysis between duplicates: d_i^2
	α -scintillation	α -spectrometry*	
POL	0.36 \pm 0.06	0.37 \pm 0.01	0.0025
POL2B	1.40 \pm 0.20	1.50 \pm 0.02	0.0048
POL3B	3.60 \pm 0.20	3.52 \pm 0.03	0.0005
POL1B	5.40 \pm 0.20	5.07 \pm 0.02	0.0040
			$\Sigma = 0.012$

*Sum of ²³⁹⁺²⁴⁰Pu, ²³⁸Pu (Table 1) and ²⁴¹Am (Table 4). Duplicates concordance [Eq. (2)], $D = 92\%$ (σ).

Table 4. Duplicate analyses of ^{241}Pu (Bq \pm 1 σ) in soils affected by the Palomares accident

Sample	^{241}Pu α -liquid scintillation	^{241}Am ingrowth $\alpha/\text{Bq} \pm 1\sigma$	^{241}Pu α -calculated by ^{241}Am ingrowth	Analyses between duplicates (σ) ^a
POL	4.82	1.20 \pm 0.10	0.69 \pm 0.006	—
POL2B	3.20 \pm 0.70	5.00 \pm 0.40	2.77 \pm 0.22	0.0208
POL3B	6.30 \pm 1.60	10.8 \pm 0.50	5.98 \pm 0.28	0.0027
POL1B	8.00 \pm 0.80	11.6 \pm 0.50	7.41 \pm 0.32	0.0059
				Z = 0.029

^aBackdated to 7/19/1994.

Duplicates concordance (Eq. (2)). $O = 86\%$ (2 σ).

slight differences encountered might be caused by a longer manipulation of the samples when measuring ^{241}Pu indirectly; however, it can be observed that in this case the associated uncertainties are remarkably smaller due to the larger accuracy of the applied methodology.

The plutonium and americium recovery percentages achieved by employing TRU.Spec resins are shown in Table 5. (Calculation procedures have been previously indicated). Chemical yields are smaller for ^{241}Am (64%) than for Pu (83%). This fact could be attributed to a decrease in the americium retention constant caused by any traces of Fe(III) produced by air oxidation of Fe(II) within the column, not altering the plutonium retention constant. Pu decontamination factors in the americium fraction are exhibited as well, ranging from $9 \cdot 10^2$ to $6.5 \cdot 10^3$ and thus, confirming the reliability of TRU.Spec resins to separate americium from plutonium. These factors, when compared with those obtained ($6 \cdot 10^4$) from ion-exchange resins¹² such as Bio-Rad Ag (1 \times 8) are one order of magnitude smaller, but they still ensure a fairly good determination of ^{241}Am without a noticeable interference from ^{239}Pu traces. Also, when compared to the traditional americium separation methodology based on ion-exchange resins in methanol medium) TRU.Spec resins make the whole process less time-consuming, resulting in an easier handling and a better resolution in the α -spectrum.

The plutonium isotopic ratios obtained in soils contaminated by the accident of Palomares are shown in Table 6. The ratio $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ was estimated considering the radionuclide decay between the time of the accident (1966) and the α -analyses date (1994). ^{241}Pu decay corrections are related to the time span between the initial analyses in 1994 and the measurements carried out with

Table 5. Pu and Am chemical recoveries and decontamination factors achieved with TRU.Spec resins

Sample	Pu recovery, %	Am recovery, %	Decontamination factors in the Am fraction
POL	72.7	67.7	$6.5 \cdot 10^3$
POL2B	89.5	67.5	$5.5 \cdot 10^2$
POL3B	87.7	60.3	$9 \cdot 10^2$
POL1B	—	60.0	$9 \cdot 10^2$
Mean (4)	83 \pm 7	64 \pm 3	$(3.4 \pm 2.5) \cdot 10^3$

aged plutonium discs, approximately one year later. No significant differences have been detected in the plutonium ratios from the various soils analysed, since they were all sampled in a small 225 m² area close to the second impact point. A noticeable difference, however, could be inferred when comparing this average ratio $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ with that obtained¹⁵ (8.3 ± 0.78) in sediments accidentally contaminated by Pu-bearing weapons at Thule (Greenland)¹⁴ in 1968. This ratio variation might indicate that different types of nuclear devices were dropped in both accidents.

The plutonium experimental isotopic ratios verify that the measured Pu arises from one of the four nuclear weapons dropped in the accident of Palomares. These proportions could be applied to achieve a more accurate quantification of the ^{241}Am originating from ^{241}Pu in samples affected by the mentioned accident, as well as to define its percentage contribution in low-contaminated samples, such as the shelf sediments collected in the Palomares marine ecosystem.

Table 6. Plutonium isotopic ratios characterizing the Palomares accident

Sample	$^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ (1994) ^a	$^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ (1994) ^b	$^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ (1966) ^c	$^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ (1966) ^d	$^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$
POL	0.024 \pm 0.001	2.34 \pm 0.06	0.030 \pm 0.003	4.02 \pm 0.25	4.50 \pm 0.55
POL2B	0.020 \pm 0.001	2.35 \pm 0.19	0.025 \pm 0.001	3.89 \pm 0.72	4.28 \pm 0.33
POL3B	0.021 \pm 0.001	2.14 \pm 0.11	0.026 \pm 0.001	3.22 \pm 0.41	4.23 \pm 0.34
POL1B	0.021 \pm 0.001	1.78 \pm 0.08	0.026 \pm 0.001	6.86 \pm 0.31	5.00 \pm 0.35
Mean (4)	0.021 \pm 0.001	2.14 \pm 0.22	0.027 \pm 0.002	3.2 \pm 0.8	4.50 \pm 0.2

Quoted uncertainties are $\pm 1\sigma$.

^aBackdated to 7/19/1994; ^bbackdated to 11/7/1966.

^cCalculated by ^{241}Am in-growth.

Conclusions

^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu have been determined by α -spectrometry and α -spectrum deconvolution. ^{241}Pu can be measured applying two different methodologies: liquid counting and quantification of in-grown ^{241}Am with TRU.Spec resins. The results obtained with both techniques are in fairly good agreement, being the latter one more precise, with smaller associated uncertainties.

Pu isotopic ratios $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ and $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ characterizing an area contaminated by the accident of Palomares have been defined, allowing further calculation of the Pu percentage contribution arising from the accident in low-contaminated samples collected from the adjacent marine ecosystem, as well as the accurate assignment of the ^{241}Am activity originating from ^{241}Pu .

The authors would like also to express their appreciation to Dr. J. L. GASCO and Dr. P. A. COLGAN for their advice and helpful discussions. They also thank J. VIBRAL and A. GONZALEZ for their meticulous analytical work.

This research has been partially funded by the E. C. (Contract EJP/CT920046) and ENRESA (Empresa Nacional de Reservas S. A.).

References

- UNSCAR, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, Report to the General Assembly, United Nations, New York, 1988.
- IRANZO, S. SALVADOR, C. E. IRANZO, Health Phys., 52 (1987) 453.
- IRANZO, E. MONTARRO, S. SALVADOR, C. E. IRANZO, P. RIVAS, Geochemical distribution of Plutonium and Americium in Palomares soils. Seminar on Cycling of Long-lived Radionuclides in the Biosphere: Observations and Models II, Madrid (Spain) 1987.
- IRANZO, P. RIVAS, E. MONTARRO, C. MADON, A. ESPINOSA, C. E. IRANZO, Radiochim. Acta, 5253 (1991) 240.
- IRANZO, A. ESPINOSA, C. E. IRANZO, Evaluation of Remedial Actions taken in an Agricultural Area Contaminated by Transuranides. Seminar on Impact des Accidents d'origine Nucleaire sur l'Environnement, 2, CEA-Cadastre (France) 1988.
- IRANZO, A. ESPINOSA, A. BELLOSO, C. GASCO, A. ARAGON, E. IRANZO, J. GUTIERREZ, Summary Report on the Palomares Surveillance Programme. CIEMAT/DIMA/UGI/A/MSA010292, CIEMAT, Madrid, 1992.
- IRANZO, A. ESPINOSA, C. E. IRANZO, Dose Estimation by Bioassay for Population involved in an accident with a plutonium release. Proc. Int. Conf. on Radiation Protection and Dosimetry, Orlando, FL, USA, 1988.
- E. IRANZO, A. ESPINOSA, Estudios de Dosimetria interna en personas contaminadas con radionucleidos de vida larga. Proc. II Congreso Nacional de Protección Radiológica, S. E. P. R., Toledo (Spain) 1991 (in Spanish).
- IRANZO, A. ESPINOSA, J. MARTINEZ, A. ARAGON, Estudio de la contaminación ambiental de suelos y aire en distintos escenarios como consecuencia de la liberación a la atmósfera de radionucleidos por accidentes nucleares. Implicaciones a la población. Proc. V Congreso y Promesas Tomadas Hispano-Lusas de Protección Radiológica, S. E. P. R. Santiago de Compostela (Spain) 1994 (in Spanish).
- E. IRANZO, A. ESPINOSA, J. MARTINEZ, J. AERONAL, Sci., 25 (1994) 1.
- J. GUTIERREZ, C. E. IRANZO, A. ESPINOSA, E. IRANZO, Spanish experience in intervention in an accidentally-contaminated site. Proc. Remediation and Restoration of Radioactive-Contaminated Sites in Europe, Aachen (Belgium) 1993.
- C. GASCO, Ph. D. Thesis, Estudio de la distribución de plutonio en el ecosistema marino de Palomares después de una descarga accidental de un aerosol de transuránidos. Colección de la Universidad Complutense de Madrid No. 10491, Madrid, 1990 (in Spanish).
- C. GASCO, L. ROMERO, E. IRANZO, J. Radiacion. Nucl. Chem., 156 (1992) 151.
- C. GASCO, L. ROMERO, A. M. LOBO, J. Radiacion. Nucl. Chem., 161 (1992) 389.
- L. ROMERO, Ph. D. Thesis, Estudio del transporte tierra-mar de elementos transuránicos. Aplicación al accidente de Palomares (Almería) de 1966. Colección de la Universidad Complutense de Madrid, 1991 (in Spanish).
- L. ROMERO, A. LOBO, E. HOLM, J. A. SANZ, Transuranio contamination off Palomares coast: tracing history and routes to the marine environment. In: Radionuclides in the Study of Marine Processes, P. J. KERMAN and D. S. WOODHEAD (Eds.), Elsevier Science Publisher, England, 1991.
- C. GASCO, M. P. ANTON, L. ROMERO, Radioprotección, 1 (1994) 21 (in Spanish).
- M. P. ANTON, C. GASCO, L. ROMERO, Global inventory of long-lived radionuclides along the Mediterranean coastal shelf of Spain. Proc. Seminar on the Radiological Exposure of the Population of the European Community from Radioactivity in the Mediterranean Sea, Rome (Italy) 1994.
- C. GASCO, M. P. ANTON, J. EVILSON, Radioc., 34 (1997) 111.
- Eichrom Industries, Inc. Americium-241, plutonium and uranium determination in water. Analytical Procedure ACTW01, Rev. 1.1, Eichrom Industries (Ed.), Denver (USA) 1994.
- E. P. HOWARTH, R. OSAGAKA, M. L. DRETT, H. DRAMON, Anal. Chim. Acta, 281 (1993) 361.
- C. GASCO, M. P. ANTON, P. RIVAS, Rad. Prot. Dosem., 58 (1995) 301.
- E. HOLM, R. PURAL, S. A. BALLESTA, Talanta, 26 (1979) 791.
- K. W. WONG, Anal. Chim. Acta, 56 (1971) 355.
- N. A. TALVITE, Anal. Chim., 44 (1972) 280.
- EUROMET Project No. 325. Analysis of Plutonium Alpha-Particle Spectra. Report GEM/RN/01/96. European Commission, Institute for Reference Materials and Measurements, Geel (Belgium) 1996.
- E. GARCIA-TORANO, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res., A369 (1996) 608.
- A. GRAU, E. GARCIA-TORANO, Intern. J. Appl. Radiation Isotopes, 33 (1982) 249.
- C. GASCO, M. P. ANTON, A. ALVAREZ, N. NAVARRO, S. SALVADOR, Método analítico para la determinación de ^{241}Am en muestras biológicas y sedimentos marinos mediante el uso de una columna con extractante orgánico. Report CIEMAT-745, Madrid (Spain) 1995 (in Spanish).
- C. GASCO, Proc. para la determinación indirecta de ^{241}Pu en muestras ambientales con resinas TRU.Spec. in: Standards of CIEMAT PR-X-09, CIEMAT, Madrid (Spain) 1995 (in Spanish).
- H. ZEMMER, Introduction to Health Physics, A. WHEATON (Ed.), Pergamon Press, New York, 1987.
- C. GASCO, M. P. ANTON, Cálculo de la contaminación residual al mar por el accidente de Palomares en el sistema de intercambio oceánico en el área de protección práctica. Report CIEMAT-775, Madrid (Spain) 1995 (in Spanish).
- P. MITCHELL, L. LEON-VINTRO, H. DAHLGAARD, C. GASCO, I. A. SANZ, CABELLA, Penetration of the $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ global fallout rate in local sediments following the nuclear accident at Thule (Greenland) and Palomares (Spain). Intern. Conf. on Environmental Radioactivity in the Arctic, Oslo (Norway) 1995.
- A. AMARDO, S. BOELSCHLIE, H. DAHLGAARD, S. DINGRE, E. HOLM, J. N. SMITH, J. Radiacion. Nucl. Chem., 115 (1987) 39.