



Trabajo Fin de Grado

GRADO EN FÍSICA

DETERMINACIÓN DE U ANTROPOGÉNICO MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON ACELERADORES

Tutores: Elena Chamizo Calvo y Manuel García León

Laura Díaz Tomé

2 de septiembre de 2021

Índice

1. Introducción	2
2. Procedimiento	6
2.1. Métodos radioquímicos	6
2.1.1. Pesado y adición del trazador de ^{242}Pu	8
2.1.2. Calcinación y digestión ácida	9
2.1.3. Coprecipitación de actínidos con $\text{Fe}(\text{OH})_2$	10
2.1.4. Separación del uranio y el plutonio con las resinas TEVA [®] y UTEVA [®]	11
2.1.5. Preparación de los cátodos	12
2.2. Medida de isótopos de U y Pu mediante AMS	14
2.2.1. Técnica de medida de isótopos de U y Pu con SARA	16
3. Resultados y discusión	26
3.1. Resultados de ^{239}Pu , ^{240}Pu y ^{241}Pu	27
3.2. Resultados de ^{233}U y ^{236}U	31
4. Conclusiones y perspectivas	35
5. Agradecimientos	38

1. Introducción

El uso de la energía nuclear ha llevado a la introducción en el medio ambiente de una serie de radionucleidos artificiales o antropogénicos. Las pruebas atmosféricas de armas nucleares entre 1945 y 1980 dieron lugar a la dispersión de aerosoles radiactivos a escala mundial (fallout global), que afecta a todo el planeta. Los accidentes de las centrales nucleares de Chernobyl (actual Ucrania, antigua URSS, 1986) y Fukushima (Japón, 2011) liberaron también radiactividad al medio ambiente a escala local y regional. Por otra parte, las centrales de reprocesamiento de combustible nuclear han realizado vertidos radiactivos controlados líquidos y gaseosos. Dentro de los diversos radionúclidos liberados al medio ambiente se encuentran algunos isótopos de plutonio y de uranio que por razones técnicas han sido poco estudiados. En este trabajo, estudiaremos la composición isotópica del uranio y del plutonio antropogénicos mediante Espectrometría de Masas con Aceleradores (AMS, del inglés *Accelerator Mass Spectrometry*) de una serie de muestras de sedimentos clasificados como materiales de referencia por la Agencia Internacional de la Energía Atómica (IAEA por *International Atomic Energy Agency*). La novedad fundamental de este estudio será la medida conjunta de los radionucleidos ^{233}U y ^{236}U . Los primeros resultados de ^{233}U se han publicado en los últimos años [9], [13], mientras que el ^{236}U se viene estudiando por AMS desde hace una década, pero existe poca información sobre su presencia en suelos y sedimentos [15], [16]. Con este trabajo pretendemos aportar nueva información sobre la presencia de ^{233}U y ^{236}U en distintas zonas afectadas por diferentes fuentes de contaminación. Ambos radionucleidos están presentes en concentraciones muy bajas en la naturaleza, con relaciones isotópicas $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ de entre 10^{-12} y 10^{-6} , y alrededor de cien veces menor en el caso del ^{233}U [9]. Es por esto que se hacen necesarias técnicas de medida ultrasensibles para su análisis y tan solo AMS ha sido capaz de cubrir ese amplio rango de abundancias isotópicas [12]. El método radioquímico que se va a emplear para purificar las muestras permite separar químicamente el uranio del plutonio por lo que también daremos resultados

del ^{239}Pu , ^{240}Pu y ^{241}Pu .

La información sobre estos 5 radioisótopos aparece en la tabla 1. Los radioisótopos que se han usado comúnmente como material fisible para generar energía son el ^{235}U y ^{239}Pu , y a partir de ellos se generan los demás isótopos que queremos estudiar. El ^{233}U también es un isótopo fisible que fue utilizado en armamento nuclear, aunque la información disponible indica que fueron muchas menos las armas construidas con este radionucleido que con los otros dos mencionados anteriormente [9]. Ya que la producción de ^{233}U a partir del ^{235}U requiere de neutrones rápidos (tabla 1), el ^{233}U está presente en el fallout global, y prácticamente es despreciable en la mayoría de los reactores nucleares operativos en la actualidad basados en neutrones térmicos y en uranio como combustible. Se estima que como consecuencia del fallout global se han producido unos 1000 kg de ^{236}U mientras que de ^{233}U se habrían liberado unos 14 kg si consideramos la relación isotópica $^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$ medida para esta fuente en turbas de Alemania en [9]. De los distintos isótopos de plutonio que se van a estudiar cabe destacar que el fallout global liberó 5000 kg de ^{239}Pu , 1000 kg de ^{240}Pu y 1 kg de ^{241}Pu , del que la mayoría habrá decaído ya a ^{241}Am .

Las muestras que van a estudiarse son tres sedimentos de referencia certificados de la IAEA procedentes del: Mar Báltico (IAEA-300), Mar de Irlanda (IAEA-385) y Océano Pacífico (IAEA-412). Todas estas localizaciones se ven afectadas por el fallout global, sin embargo, en el caso de la IAEA-300 y la IAEA-385 habrá parte de contaminación proveniente de fuentes locales y/o regionales. Se espera que la IAEA-300 contenga residuos procedentes de centrales nucleares de los países circundantes, además de verse afectada por contaminación de las centrales de reprocesamiento de Sellafield y La Hague que llegan al Báltico a través del estrecho de Kattegat [11], mientras que la IAEA-385 estará afectada principalmente por los vertidos líquidos que la central de reprocesamiento de Sellafield lleva descargando al mar de Irlanda desde 1952 [14]. Con la IAEA-412 podremos medir las relaciones isotópicas procedentes del fallout global y, quizás, el fallout regional procedente de los ensayos

nucleares realizados en Pacífico Ecuatorial, ya que la zona de la que procede no se ha visto afectada por ninguna otra fuente de contaminación [20].

Radionucleido	Principal vía de desintegra- ción	$T_{1/2}$ (a)	Vías de producción	Fuente
^{233}U	α	$1,592 \cdot 10^5$	$^{235}\text{U}(n,3n)^{233}\text{U}$ $^{232}\text{Th}(n,\gamma)^{233}\text{Th} \rightarrow$ $^{233}\text{Th}(\beta^-,22\text{ m})^{233}\text{Pa} \rightarrow$ $^{233}\text{Pa}(\beta^-,27\text{ d})^{233}\text{U}$	Bombas nucleares. Reactores nucleares.
^{236}U	α	$2,342 \cdot 10^7$	$^{235}\text{U}(n,\gamma)^{236}\text{U}$ $^{238}\text{U}(n,3n)^{236}\text{U}$ $^{240}\text{Pu}(\alpha,6564\text{ a})^{236}\text{U}$	Reactores y bombas nucleares. Bombas nucleares. Decaimiento
^{239}Pu	α	$2,411 \cdot 10^4$	$^{238}\text{U}(n,\gamma)^{239}\text{U} \rightarrow$ $^{239}\text{U}(\beta^-,23,5\text{ m})^{239}\text{Np} \rightarrow$ $^{239}\text{Np}(\beta^-,2,4\text{ d})^{239}\text{Pu}$	Bombas y reactores nucleares.
^{240}Pu	α	6564	$^{239}\text{Pu}(n,\gamma)^{240}\text{Pu}$	Reactores y bombas nucleares.
^{241}Pu	β^-	14,290	$^{240}\text{Pu}(n,\gamma)^{241}\text{Pu}$	Reactores y bombas nucleares.

Tabla 1: Información sobre los radionucleidos que van a medirse.

Para obtener las concentraciones de los distintos isótopos se usará el sistema de AMS de 1 MV del Centro Nacional de Aceleradores (CNA), localizado en Sevilla. Este dispositivo, conocido como SARA por las siglas en inglés de *Spanish Accelerator for Radionuclides Analysis*, es una de las pocas instalaciones que ha demostrado su capacidad para abordar el estudio de actínidos por AMS de baja energía [2]. La medida de ^{233}U está aún en fase de experimentación y con este trabajo se pretenden dar

uno de los primeros resultados en sedimentos marinos determinados en el CNA. Las muestras de U serán también analizadas en el sistema de AMS de 600 kV del ETH de Zürich, Suiza. Por sus características de diseño, este sistema ofrece sensibilidades mejores que el sistema del CNA, y ha demostrado su capacidad para medir relaciones isotópicas de $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ y $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ de, al menos, 10^{-12} en número de átomos en ambos casos [6]. Comparando ambos conjuntos de resultados podremos explorar la sensibilidad que ofrece nuestro sistema para medir ^{233}U y ^{236}U en sedimentos marinos. Hay que destacar que en este tipo de matrices se esperan concentraciones bajas de uranio antropogénico, ya que el uranio es soluble en agua de mar y, por tanto, se mantendrá fundamentalmente disuelto en la columna de agua. La novedad de este estudio es también la masa de muestra procesada, superior a la habitual, con lo que se podrán explorar las limitaciones del procedimiento radioquímico empleado actualmente en el CNA.

Utilizar espectrometría de masas en este caso presenta una gran ventaja respecto a las técnicas de recuento de radiación ya que, para el caso del uranio, se tienen concentraciones extremadamente pequeñas y que dado su alto periodo de desintegración llevarían a actividades prácticamente despreciables. Por ejemplo, para el ^{236}U procedente del fallout global se esperarían concentraciones en actividad del orden del nBq/g en sedimentos. En espectrometría de masas se cuentan directamente los átomos por lo que la sensibilidad es varios órdenes de magnitud superior. Para el caso del plutonio, la resolución en energía de la espectrometría alfa no permite distinguir las emisiones del ^{239}Pu y ^{240}Pu en la mayoría de los casos, con lo cual solo se puede obtener la actividad conjunta de estos [3]. Para la caracterización del ^{241}Pu , se requerirían técnicas de centelleo líquido. Frente a otras técnicas de espectrometría de masas, AMS ofrece dos ventajas esenciales: la eliminación de isóbaros moleculares en el proceso conocido como *stripping*, y la aceleración de las partículas. Ambos ocurren en el interior de un acelerador electrostático tipo *tandem*, que en AMS se combina con una serie de deflectores magnéticos y electrostáticos. Por ejem-

plo, para la medida del ^{233}U el isóbaro molecular más problemático es el $^{232}\text{Th}^1\text{H}$, el cual consigue eliminarse en el proceso de *stripping*. Acelerar las partículas permite el uso de detectores nucleares, normalmente cámaras de ionización, en los que pueden separarse las partículas que lleguen con la misma relación masa/carga en función de su energía. Los radionucleidos que vamos a medir se encuentran en muy bajas cantidades en la naturaleza y es necesario un sistema que ofrezca la resolución necesaria para poder determinar sus concentraciones sin que influyan en la medida otros isótopos que se encuentran naturalmente en el ambiente en cantidades mucho mayores, como puede ser el caso del ^{238}U . La sensibilidad que ofrece SARA para la medida de la relación isotópica en número de átomos $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ es del orden de 10^{-10} , y la interferencia que genera el ^{238}U sobre el ^{239}Pu es del orden de 10^{-9} [12]. Ambas son al menos dos órdenes de magnitud inferiores a las que ofrecen otros sistemas más convencionales de espectrometría de masas. En definitiva, el hecho de manejar concentraciones tan bajas, sumado a los factores expuestos anteriormente, hace que la única técnica viable para obtener las relaciones isotópicas que buscamos sea AMS.

En este trabajo expondremos en primer lugar el procedimiento radioquímico seguido para la purificación de las muestras. A continuación, se presentará la técnica de medida con AMS para estos radionucleidos, para posteriormente centrarnos en los resultados obtenidos con dicha técnica y su análisis. Finalmente, se incluirá un resumen y conclusiones sobre estos resultados.

2. Procedimiento

2.1. Métodos radioquímicos

En este apartado se hará un breve resumen de los métodos radioquímicos empleados para aislar los elementos problema, uranio y plutonio, de las muestras de sedimentos y poder medir los radionucleidos ^{236}U , ^{233}U , $^{239,240,241}\text{Pu}$ mediante AMS en el CNA.

Esta fase de preparación de las muestras es crucial ya que con ella se consigue eliminar un parte importante de los componentes de la matriz que podrían afectar a la medida posterior en el sistema de AMS. A través de la purificación química de las muestras se consigue separar el uranio del plutonio, lo que es crítico debido a la interferencia existente con el ^{238}U , el isótopo natural del uranio más abundante en la naturaleza (99,27 % de abundancia isotópica), al medir el ^{239}Pu y ^{240}Pu . También se va a separar el torio del uranio ya que el ^{232}Th , otro radionucleido de origen natural (100 % de abundancia isotópica), interfiere de manera significativa con la medida del ^{233}U . Con este último propósito en mente se va a emplear el método desarrollado por el CNA en el último año [12] para la medida de ^{233}U mediante la introducción de una tercera resina de extracción cromatográfica. En la figura 2 se puede ver un esquema del procedimiento que se va a seguir. Por otro lado, en la figura 1 está esquematizada la metodología que va a emplearse en la separación cromatográfica del uranio y el plutonio con las resinas. El hecho de incluir una segunda resina TEVA[®] es determinante para eliminar una fracción importante del ^{232}Th .

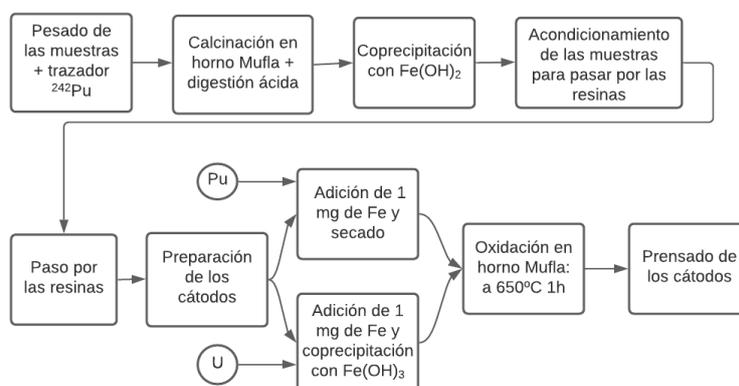


Figura 1: Diagrama resumen del procedimiento seguido para la purificación química de las muestras.

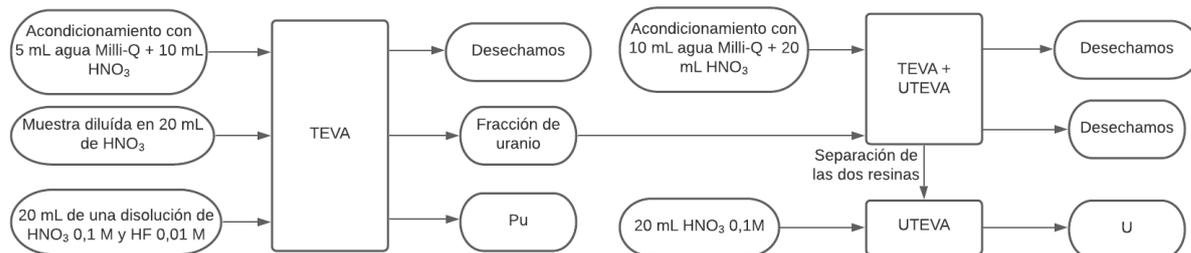


Figura 2: Esquema del paso por las resinas, incluyendo el acondicionamiento de estas al medio óptimo y los resultados tras cada paso.

2.1.1. Pesado y adición del trazador de ^{242}Pu

El primer paso es pesar las muestras y añadir el trazador de ^{242}Pu . Este trazador se obtiene a partir de una disolución de ^{242}Pu con una concentración certificada de 130,76 pg/g ($1 \text{ pg} = 10^{-12}\text{g}$). Tomamos tres muestras de cada material de referencia (figura 3) de unos 10 g cada una en un crisol de porcelana y añadimos unos 30 mg de trazador a cada muestra, lo que implican unos 4,1 pg de ^{242}Pu . Puesto que el procedimiento que vamos a llevar a cabo es un procedimiento químico, las relaciones isotópicas $^x\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$, que son las que se miden en AMS, no van a cambiar, por lo que podremos utilizar la masa añadida de ^{242}Pu para estimar las concentraciones del ^{239}Pu , ^{240}Pu y ^{241}Pu que había en nuestras muestras (método de dilución isotópica). También es útil introducir este trazador para conseguir una idea cualitativa del buen funcionamiento del proceso químico, ya que la obtención de buenas tasas de recuento de ^{242}Pu implicará un buen rendimiento químico para el plutonio.



Figura 3: Recipientes con los materiales de referencia de los que van a tomarse las muestras.

2.1.2. Calcinación y digestión ácida

Con el objeto de eliminar toda la materia orgánica presente en la muestra, se realiza la calcinación de éstas y posteriormente se las somete a un ataque ácido. Con la digestión ácida se consigue también poner en disolución el uranio y el plutonio. Para la calcinación se introducen las muestras en un horno Mufla a 200°C durante 2 horas y a 500°C durante 6 horas. Tras la calcinación se procede a la digestión ácida, añadiendo agua regia (mezcla de ácido nítrico y ácido clorhídrico concentrados en una proporción 1:3) y calentando la disolución a 100°C en una placa calefactora a presión atmosférica durante 5 horas. Después se procede igual añadiendo HNO_3 concentrado y H_2O_2 . El líquido sobrenadante se separa por centrifugación y se filtra con filtros de jeringa de 1,2 μm de tamaño de poro. De esta manera, el uranio y el plutonio que estaban en la matriz sólida se ponen en disolución. La disolución una vez filtrada se trasvasa a tubos de 50 mL.

2.1.3. Coprecipitación de actínidos con $Fe(OH)_2$

El siguiente paso es la coprecipitación con $Fe(OH)_2$, que nos permite hacer una primera preconcentración de los actínidos y separación de los componentes de la matriz presentes en la muestra, siendo más eficiente su posterior purificación mediante resinas de extracción cromatográficas. (figura 4). Para ello, se trasvasa el contenido de los tubos a vasos de 1L y se enrasa con agua ultra pura Milli-Q®. A estos vasos se le añade un agente reductor ($K_2S_2O_5$) y $FeSO_4$, que incorpora el Fe^{2+} como portador para hacer la coprecipitación. Para que el precipitado se forme es necesaria aumentar el pH hasta que este tenga un valor de 9 aproximadamente, para ello añadimos NH_4OH . Una vez que se ha formado el precipitado retiramos el sobrenadante y centrifugamos. El precipitado se disuelve con HNO_3 concentrado y se lleva a sequedad.

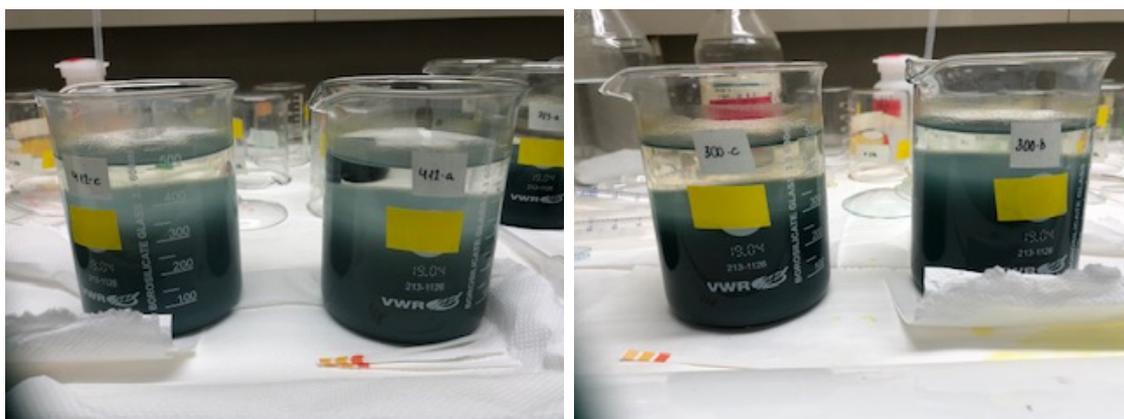


Figura 4: Muestras en la fase de coprecipitación con $Fe(OH)_2$. Puede verse como en el fondo empieza a depositarse el precipitado.

Para separar el uranio y el plutonio vamos a utilizar resinas TEVA® y UTEVA®, producidas por la empresa Eichrom Technologies. Para que estas resinas funcionen de forma eficaz es necesario introducir la muestra en un medio en particular y con los elementos de interés en determinados estados de oxidación. Para conseguir dichas condiciones debemos ajustar el estado de oxidación del Pu a Pu(IV) y para ello

se añade HNO_3 1M y sal de Mohr. Añadimos unos mL de nítrico concentrado para ajustar la molaridad de la disolución final a 3, que será la óptima para la separación cromatográfica. Tras este paso tendremos el uranio y el plutonio en los estados óptimos de oxidación para que las resinas funcionen correctamente: Pu(IV) y U(VI).

2.1.4. Separación del uranio y el plutonio con las resinas TEVA[®] y UTEVA[®]

Para separar el uranio del plutonio usaremos resinas TEVA[®] y UTEVA[®] acopladas a un sistema de vacío que permite controlar la velocidad de elución (6). Antes de introducir las muestras es necesario acondicionar las resinas. En primer lugar usaremos la TEVA[®], que retendrá el plutonio y dejará pasar el uranio. También permitirá eliminar una parte importante del torio de la fracción de uranio, que se eluirá junto con el plutonio. Para acondicionarla, haremos pasar por ella agua Milli-Q[®] y HNO_3 . Introducimos la muestra y lavamos el vaso con un volumen equivalente de HNO_3 3M. Las fracciones eluidas contendrán al uranio y se reservarán para el paso siguiente. El plutonio se separa de la resina con una disolución 0,1M de HNO_3 y 0,1M de HF. A continuación vamos a obtener el uranio y para ello vamos a utilizar primero la resina TEVA[®] y después la UTEVA[®] (figura 6). Esta segunda resina TEVA[®] es esencialmente la novedad del procedimiento usado, y se introduce para separar el torio que aún hubiera en la fracción de uranio. Este paso es crucial para la medida del ^{233}U como ya hemos comentado anteriormente, ya que el ^{232}Th es un radionucleido de origen natural que se encuentra en nuestras muestras en concentraciones del orden del ug/g, o 10^{15} átomos/g.

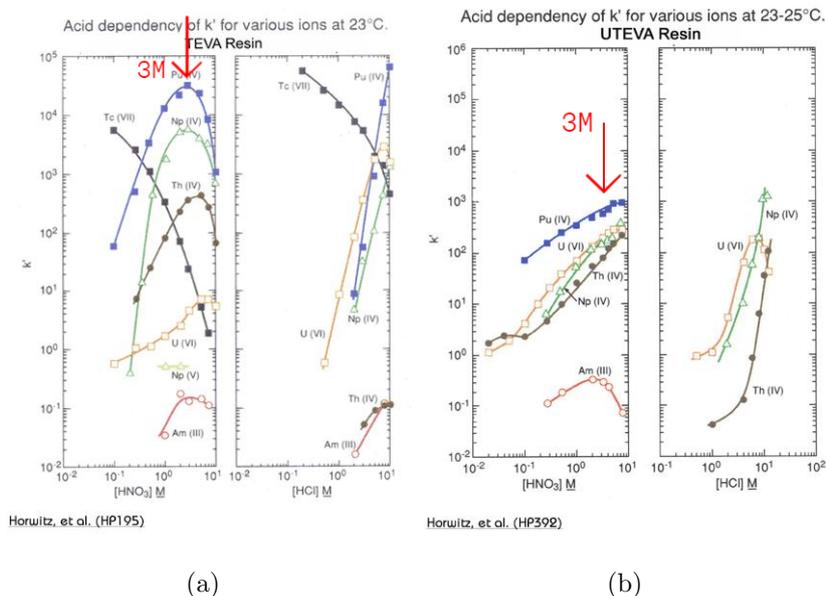


Figura 5: Eficiencia de las resinas TEVA[®](a) y UTEVA[®] (b) para retener distintos radioisótopos en función de la molaridad y del ácido con el que se prepare [21], [22]. En rojo aparece señalada la concentración a la que trabajaremos nosotros.

Acondicionaremos las dos resinas en *tandem* con agua Milli-Q[®] y HNO_3 y a continuación hacemos pasar la muestra. La solución que introducimos ahora en las resinas es el residuo que se obtuvo tras pasar la muestra original por la resina TEVA[®]. Una vez eluida la muestra, lavamos la resina con HNO_3 0,1M para separar el uranio.

2.1.5. Preparación de los cátodos

Una vez tenemos las disoluciones con el uranio y el plutonio purificados el paso final es preparar los cátodos, que serán lo que introduciremos en el sistema de AMS. Este proceso consiste en la adición de 1 mg de hierro y NH_3 para subir el pH hasta 9 y que se produzca la coprecipitación con $Fe(OH)_3$. Separamos el sobrenadante y centrifugamos dos veces, lavando con etanol entre una centrifugación y otra. Finalmente, secamos el precipitado y lo llevamos a la mufla a 650°C durante una hora para que se oxide. Una vez sale del horno, el óxido de hierro que se ha formado se

mezcla con 1 mg de Nb y se prensa en el cátodo (figura 7).

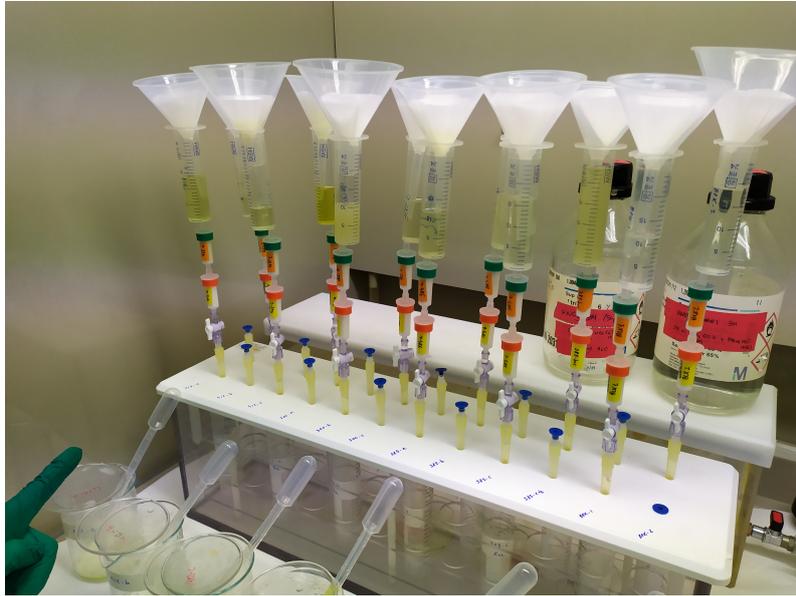


Figura 6: Muestras pasando primero por la resina TEVA[®] y luego por la UTEVA[®]



Figura 7: Material para el prensado de los cátodos

2.2. Medida de isótopos de U y Pu mediante AMS

Como comentamos en la introducción, AMS es una técnica ultrasensible capaz de medir radionucleidos con una semivida muy larga y que se encuentran en concentraciones muy pequeñas en muestras naturales. Este es el caso de los isótopos de uranio y plutonio que se quieren medir en este trabajo. La idea básica de la espectrometría de masas es el hecho que las partículas cargadas describen trayectorias circulares cuyo radio depende de su masa, carga y energía cuando se les aplica un campo magnético perpendicular a la dirección de su movimiento:

$$r = \frac{mv}{qB} = \frac{\sqrt{2mE}}{qB} \quad (1)$$

Siendo B el módulo del campo magnético aplicado, m la masa de la partícula, q su carga, v su velocidad y E su energía, que dependerá del voltaje aplicado para acelerarla. Por lo tanto, las técnicas MS (del inglés *Mass Spectrometry*) permiten caracterizar la composición isotópica de una muestra problema. La versión más simple de un sistema de este tipo sería una fuente de iones, un sector magnético que seleccionara la masa de las partículas y un detector para contarlas. En el caso de los radionucleidos que nos interesan en este trabajo, las técnicas MS convencionales tienen interferentes insalvables; los iones con las mismas propiedades cinemáticas y los isóbaros atómicos y moleculares. Por ejemplo, en el caso de una medida del ^{239}Pu , el $^{238}\text{U}^1\text{H}$, o el $^{232}\text{Th}^1\text{H}$ en la medida del ^{233}U . AMS permite eliminar los isóbaros moleculares gracias al proceso conocido como *stripping*, que ocurre en el terminal de un acelerador electrostático tipo *tandem*. Las altas energías conseguidas en el proceso de aceleración permite usar detectores nucleares para discriminar los fragmentos moleculares con las mismas propiedades cinemáticas que los isótopos de interés.

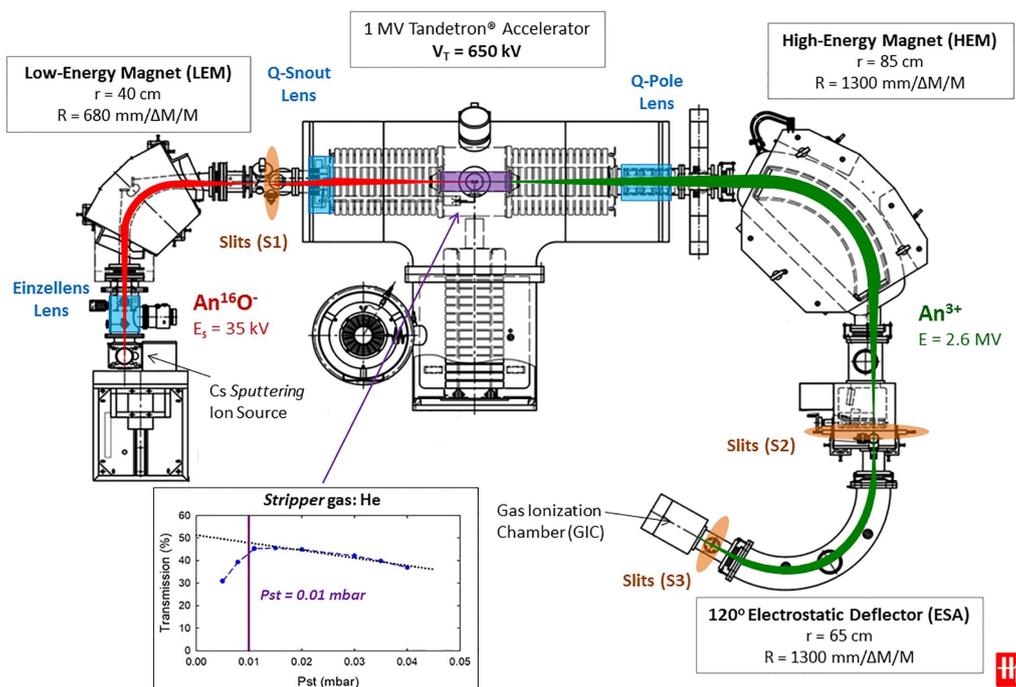


Figura 8: Esquema de SARA, el sistema de AMS del CNA. En él se indican los aspectos fundamentales para la medida de actínidos. Figura tomada de [12]

En la figura 8 pueden verse las distintas partes que conforman el sistema de AMS de 1 MV del CNA, al que denominamos SARA. El sistema está dividido en tres partes principalmente: la zona de baja energía, el acelerador electrostático tipo *tandem* y la zona de alta energía. La parte de baja energía comprende la fuente de iones y el primero de los dos sectores magnéticos de 90° que tiene el sistema. En la zona de alta energía se encuentran el segundo selector magnético, un deflector electrostático de 120° y el detector, una cámara de ionización gaseosa. Además, a lo largo de la línea hay lentes electrostáticas y *steerers* que permiten mejorar la transmisión del haz. A la salida de los deflectores magnéticos y eléctricos hay colocadas cámaras de Faraday insertables que se utilizan durante el proceso de sintonización del sistema. Existe una cámara de Faraday móvil a la salida del segundo sector magnético, que nosotros hemos usado para la monitorización de la corriente de ^{238}U durante la medida de ^{236}U . Para controlar el tamaño del haz y, por tanto, la resolución en

masa y/o energía de los componentes del sistema, se utilizan aberturas a la salida de los deflectores o *slits*.

2.2.1. Técnica de medida de isótopos de U y Pu con SARA

Como aparece en la figura 8, los radionucleidos son extraídos de los cátodos en forma de iones $An^{16}O^-$, siendo An cualquiera de los radionucleidos de interés. En el deflector magnético de baja energía se realiza una primera selección de la masa problema, para posteriormente acelerar las partículas en el terminal de alto voltaje del acelerador aplicando una diferencia de potencial de unos 670 kV. En el terminal del acelerador los iones negativos se someten al proceso de *stripping* donde, al interactuar con gas de He a baja presión, por procesos de intercambio de carga, adquieren una carga neta positiva, y por repulsión coulombiana las moléculas se disocian. Los iones positivos pueblan distintos estados de carga positiva y para conseguir la mayor transmisión posible será necesario elegir el estado de carga más poblado. Desde el año 2015, el gas usado como *stripper* es He [17]. En [5] se encuentra que este estado de carga es el 3+, por lo que es el que se selecciona a la salida del acelerador (figura 9(b)). La presión del gas de trabajo será siempre la que se corresponda con valores cercanos o ligeramente superiores al máximo de transmisión, pues en estas condiciones el proceso de *stripping* se producirá en condiciones de equilibrio. Como puede verse en la figura 9(a), el He consigue una transmisión hasta 4 veces superior a la conseguida utilizando Ar, que es el gas que se usaba por defecto en el acelerador hasta la implantación del He [4]. Además en dicha imagen podemos ver como existe una presión a la cual se alcanza el máximo de transmisión, algo superior a unos 0,01 mbar.

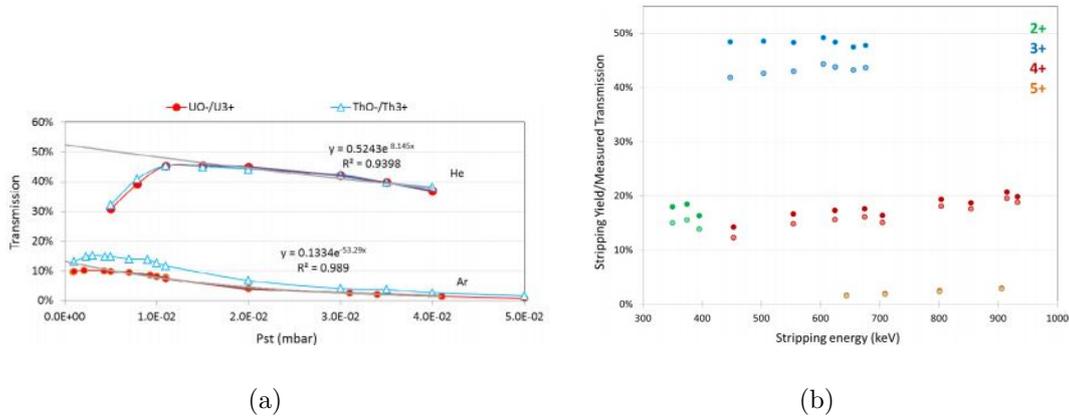


Figura 9: Transmisión de iones $^{238}\text{U}^{3+}$ y $^{232}\text{Th}^{3+}$ (isótopos mayoritarios de cada elemento) en gas de He y Ar con energías de 640 keV y 680 keV respectivamente (a) y transmisión máxima (símbolos huecos) y eficiencias de *stripping* estimadas (símbolos rellenos) de iones de U en distintos estados de carga (b). Figuras tomadas de [5]

La selección del estado de carga 3+ se lleva a cabo en el sector magnético de alta energía situado a la salida del acelerador. Existirán en este punto masas similares a la masa problema que simulan la trayectoria de ésta y que tienen energías ligeramente diferentes debido a los procesos dispersivos y de intercambio de carga con el gas residual procedente del *stripper*, que se dan fundamentalmente en el tubo de aceleración de alta energía. Para seleccionar la energía adecuada se utiliza el deflector electrostático de 120°. La identificación final de la masa problema se lleva a cabo en el detector que, como comentamos anteriormente, consiste en una cámara de ionización gaseosa. Aunque su ánodo está dividido en dos secciones, para la medida de actínidos se frenan los iones en la primera sección para el análisis de la señal de energía total (i.e. los dos ánodos son necesarios durante la medida de ^{10}Be , para la separación de su isóbaro atómico el ^{10}B). Este tipo de detectores constan de una cavidad rellena de un gas, isobutano en nuestro caso, que se ioniza al paso del haz de partículas cargadas. Esta ionización genera electrones libres que son recogidos en

el ánodo dando lugar a una corriente eléctrica que será procesada por la electrónica del detector, que normalmente está formada por: preamplificador (en este caso incorporado al ánodo del propio detector para minimizar el ruido electrónico, esto puede verse en la figura 10) amplificador, ADC y analizador multicanal.

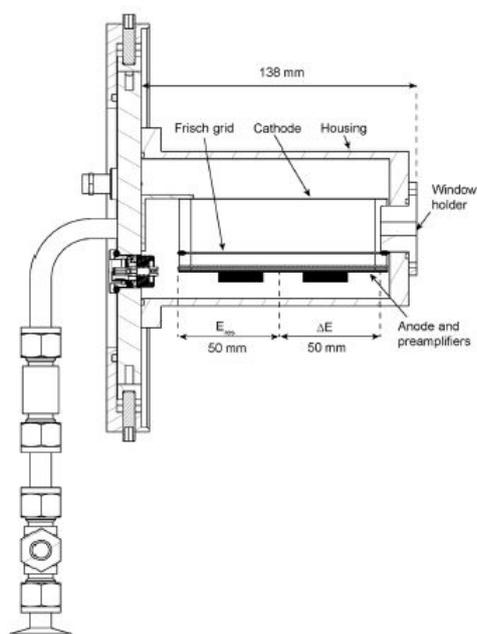


Figura 10: Esquema del detector de SARA. Figura tomada de [17]

La resolución del detector depende fundamentalmente de tres factores: la ventana del detector, la naturaleza del frenado de los iones en el gas de recuento, y el ruido asociado al procesado de las señales eléctricas (ruido electrónico). En el caso de iones pesado como los actínidos, los dos primeros juegan un papel crítico [18]. El uso de ventanas de nitruro de silicio asegura un efecto mínimo sobre la calidad del haz en términos de dispersiones energéticas y angulares [8]. Las pérdidas en el gas de recuento están condicionadas por el frenado nuclear que no libera directamente carga eléctrica. Como ejemplo, en la figura 11 podemos ver el espectro resultado de la medida del ^{240}Pu en una de las alícuotas de la muestra IAEA-412 (i.e. 412-a). En este espectro se pone de manifiesto la existencia de masas distintas a la

problema en el sistema final de detección. En este caso, el pico correspondiente a la masa problema es el de la derecha, mientras que el pico central y el de la izquierda corresponden a iones con la misma relación M/q que el $^{240}\text{Pu}^{3+}$. En concreto, el pico central es el del $^{160}\text{Dy}^{2+}$ y el de la izquierda el del $^{80}\text{Se}^{1+}$. Estos dos iones tienen la misma relación M/q que la masa problema por lo que consiguen atravesar los distintos filtros cinemáticos y llegar al detector. Por otro lado, en la figura 12 podemos ver el espectro del ^{239}Pu . Para esta masa no tenemos el problema de que haya otras masas con la misma relación M/q al no ser 3 divisor de 239, sin embargo, en el caso de que llegue ^{238}U al detector durante su medida por procesos dispersivos, caerá en la misma región de interés y no será posible distinguir estas masas en el detector, por lo que deberá corregirse esta interferencia por métodos indirectos.

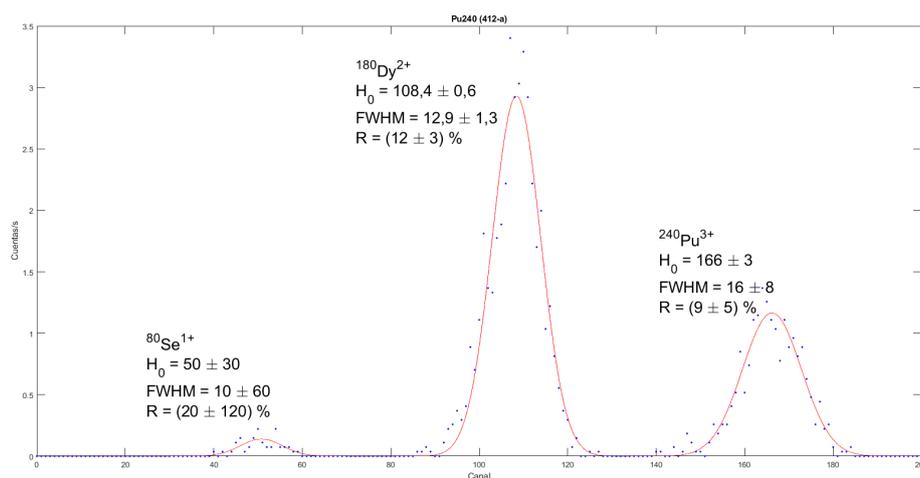


Figura 11: Espectro obtenido para el ^{240}Pu de la muestra IAEA-412-a

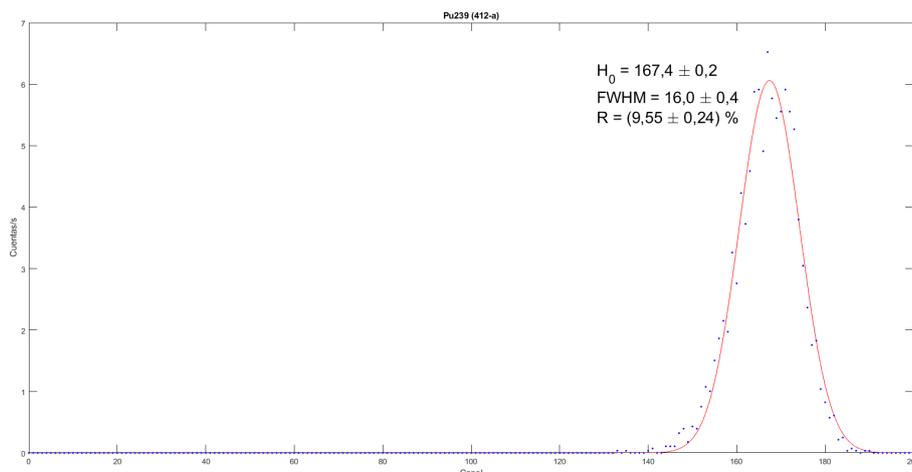


Figura 12: Espectro obtenido para el ^{239}Pu de la muestra IAEA-412-a

Sintonización del sistema

Para llevar a cabo la medida de los radioisótopos de interés es necesario sintonizar el sistema de AMS. Para ello se usa como haz de referencia el asociado al ^{238}U , pues al ser un radionucleido natural pueden fabricarse cátodos con cantidades suficientes para producir corrientes mensurables en las cámaras de Faraday del sistema. El proceso consiste en monitorizar la corriente de $^{238}\text{U}^{16}\text{O}^-$ en la zona de baja energía, y de $^{238}\text{U}^{3+}$ en la de alta energía, en las correspondientes cámaras de Faraday, optimizando finalmente la corriente en la cámara de Faraday situada a la entrada del detector. De esta forma se configuran los campos eléctricos y magnéticos de los filtros cinemáticos para conseguir una tasa de recuento máxima en esta última cámara. Una vez conocidos los valores de estos campos para el ^{238}U pueden extrapolarse para las medidas de las masas que queremos medir. Puesto que los dispositivos magnéticos presentan histéresis, es preferible ajustar solo los electrostáticos para la medida de cada masa. Para conseguir esto es necesario que las masas problema tengan la misma rigidez magnética que el ^{238}U al pasar por los deflectores magnéticos. El sector magnético de baja energía tiene acoplado un dispositivo conocido como

bouncer que aplica un pulso de voltaje durante un tiempo muy breve a las partículas que pasan por él, de forma que se puede cambiar la energía de estas para que pasen por el deflector magnético sin cambiar el campo magnético de este. En la zona de alta energía conseguimos controlar la rigidez magnética del haz jugando con el voltaje de aceleración del terminal para conseguir la energía adecuada. Aparte del *bouncer* y el voltaje del terminal de aceleración, el tercer parámetro que debe ser ajustado es el voltaje del deflector electrostático para compensar los cambios de energía introducidos en el acelerador. También habrá que ajustar las distintas lentes electrostáticas y *steerers* para conseguir que las pérdidas de transmisión del haz sean mínimas [3].

Aunque lo expuesto anteriormente es el procedimiento general para la sintonización del sistema, para cada masa existirán interferentes que generarán un fondo que deberá ser eliminado de manera directa, por ejemplo con la radioquímica, o bien de manera indirecta.

En el caso del ^{239}Pu y el ^{240}Pu el principal interferente es el ^{238}U . Al ser elementos diferentes, el desempeño de la radioquímica representa un papel fundamental. Sin embargo, los procedimientos radioquímicos no son perfectos por lo que debe esperarse siempre que haya una cierta cantidad de uranio que quede en la muestra. El ^{238}U que consigue atravesar el sistema tiene la misma rigidez magnética que el ^{239}Pu o el ^{240}Pu al llegar al deflector electrostático, y aunque este consigue resolver la interferencia en cierta medida, podrán ocurrir procesos dispersivos que hagan que estas iones de ^{238}U simulen exactamente la misma trayectoria que el ^{239}Pu y, en menor medida, que el ^{240}Pu . Para minimizar esta interferencia es necesario optimizar la presión del gas de *stripping* y ajustar el tamaño de las aberturas o *slits* del sistema, tal y como se describe en [12], ya que el paso de iones $^{238}\text{U}^{3+}$ se debe principalmente a procesos de intercambio de carga con el gas residual en la segunda parte del tubo de aceleración. Estos procesos aparecen esquematizados en la figura 13. La diferencia de energía con la que llegan los iones de ^{238}U es de un 0,4% respecto a la del

^{239}Pu , por lo que el detector, cuya resolución en energías es de un 7-8 %, no podrá distinguir ambas masas.

El ^{238}U también podrá dar lugar a isóbaros moleculares (como el $^{238}\text{U}^1\text{H}^{3+}$) que, si no son eliminados durante el proceso de *stripping*, podrán llegar al detector [12]. Para cuantificar esta interferencia y poder corregirla se mide el número de cuentas generadas al medir una muestra de uranio natural (que no contiene plutonio) con el sistema de AMS configurado para la medida de ^{239}Pu y ^{240}Pu . De esta forma se estima que en una muestra con $0,5 \mu\text{g}$ de ^{238}U generarían cuentas falsas correspondientes a 2 fg de ^{239}Pu [12]. Monitorizando la cantidad de ^{238}U en las muestras problema (i.e. monitorizando las cuentas que llegan al detector con el deflector electrostático sintonizado para esta masa), podremos eliminar el fondo generado por este en las medidas de ^{239}Pu y ^{240}Pu [3]. El ^{241}Pu también se verá afectado en cierta medida por el fondo creado por el ^{238}U , sin embargo está tres unidades de masa por encima de este por lo que la interferencia será muchos menos significativa que para el ^{239}Pu . La radioquímica asegura que no existe una cantidad relevante de americio en la fracción de plutonio (figura 1) y que, por tanto, la medida de ^{241}Pu no está influenciada por la presencia del isóbaro atómico ^{241}Am cuando no existe un lapso de tiempo de varios años entre el procesado de las muestras y la medida, como es nuestro caso, ya que el ^{241}Pu se desintegra y da ^{241}Am .

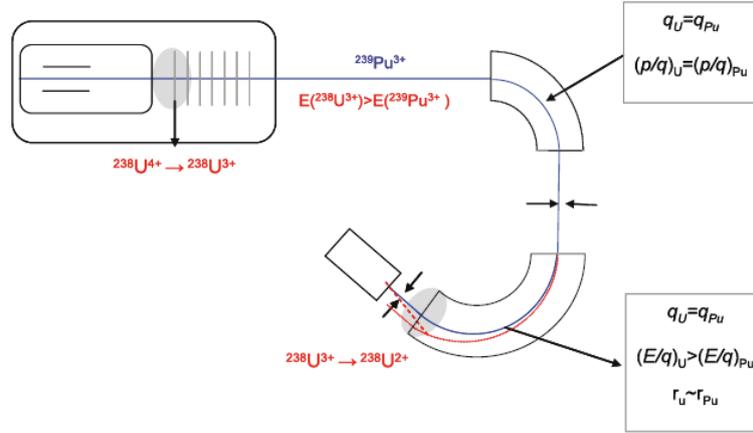


Figura 13: Esquema de los procesos que pueden llevar a iones de $^{238}\text{U}^{3+}$ a entrar en el detector durante la inyección de $^{239}\text{Pu}^{3+}$. Figura tomada de [3]

En el caso de los dos isótopos de uranio que queremos medir, ^{233}U y ^{236}U , algunos de los principales interferentes serán el ^{234}U , ^{235}U y ^{238}U , por lo que la radioquímica no podrá eliminarlos. El ^{234}U afecta principalmente a la medida del ^{233}U por encontrarse una unidad de masa por encima de este. Además, como ya mencionamos en apartados previos, el ^{232}Th también jugará un papel importante como interferente del ^{233}U , aunque una parte significativa de este habrá sido eliminado con la radioquímica. En cuanto al ^{236}U , el fondo de la medida lo creará principalmente el ^{235}U y, en menor medida, el ^{238}U , que pese a encontrarse dos unidades de masa por encima, influirá en la medida por ser el isótopo natural más abundante. Para controlar estos fondos será necesario restringir la abertura de las *slits* y optimizar la presión del gas de *stripping*, tal y como se explica en [5]. Como los minerales de U contienen trazas de ^{236}U , el control del fondo asociado a los isótopos naturales de U se realiza de manera indirecta. En el caso del fondo asociado al ^{235}U , lo que hacemos es asumir que el fondo que produce el ^{238}U sobre la masa 239, " ^{239}Pu ", es el mismo que produciría el ^{235}U sobre la masa 236, " ^{236}U ". Ya que los minerales de U no tienen cantidades mensurables de ^{239}Pu , esta interferencia se cuantifica usando este

material. La asociada al ^{238}U se corresponderá con el fondo no explicado por el ^{235}U . Para ello, se usan minerales de U con relaciones isotópicas $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ conocidas.

Secuencia de medida y análisis de datos

Las masas problema se inyectan usando el software *Slow Sequential Injection Analysis System* (SSI). La secuencia de muestras suele incluir: a) muestras cuya composición isotópica es conocida, y que sirven para corregir las relaciones isotópicas experimentales (i.e. los valores medidos suelen diferir de los nominales en un 5-10% dependiendo de los parámetros de la sintonización), b) minerales de U, c) blancos químicos, d) blancos de reactivos procesados junto con las muestras problemas (control del fondo introducido durante la radioquímica), y e) blancos instrumentales, muestras de óxido de hierro y niobio solo sometidas al proceso de prensado, para controlar el fondo introducido en esta etapa y durante la medida por AMS. Un grupo de medida consta de materiales de este tipo más unas 5-10 muestras problema. Para cada muestra, se miden durante varios segundos los distintos radionucleidos hasta completar un ciclo, y este ciclo se repite 5 veces, completándose un paso. Para cada muestra se realizan 7 pasos.

El resultado de la medida por AMS es siempre una relación isotópica. Al no poder controlarse la eficiencia de medida asociada a los diferentes procesos físico-químicos implicados en la técnica, las tasas de recuento no ofrecen información cuantitativa sobre los radionucleidos. Sin embargo, sí serán representativas las relaciones entre átomos de un mismo elemento, en las que las eficiencias se anulan. Para obtener las relaciones isotópicas, en primer lugar calculamos los cocientes $^X\text{U}/^{238}\text{U}$ y $^X\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$ de cada paso como el cociente entre las tasas de recuento acumulada de cada radionucleido a lo largo de los 5 ciclos. Para la propagación de errores tenemos en cuenta que el error de número del cuentas, N, será \sqrt{N} .

$$r_j^X = \sum_{i=1}^5 n_i^X / n^{242,238} \quad (2)$$

Siendo $n_i^X = N_i^X / t^X$, con t^X el tiempo de medida del radionucleido X y $n^{242,238} =$

$N^{242,238}/t^{242,238}$ la tasa de recuento del ^{242}Pu o del ^{238}U , según analicemos los datos del plutonio o del uranio. Hallamos los cocientes $^X\text{U}/^{238}\text{U}$ y $^X\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$ de cada muestra como el promedio de los cocientes de los 7 pasos:

$$r^X = \frac{\sum_{j=1}^7 r_j^X}{7} \quad (3)$$

Como error de estos cocientes elegimos el mayor entre el calculado a partir de la propagación de errores (ecuación 4) y la desviación estándar (ecuación 5) de la media de los 7 pasos:

$$\delta^X = \frac{\sum_{j=1}^7 \sqrt{\frac{1}{N_j^X} + \frac{1}{N_j^{242,238}} r_j^X}}{7} r^X \quad (4)$$

$$\sigma^X = \sqrt{\frac{1}{7} \sum_{j=1}^7 (r_j^X - r^X)^2} \quad (5)$$

Una vez se tienen las relaciones isotópicas finales es necesario corregirlas por fondo. Para ellos se corrigen los tres posibles fondos: químico, instrumental y el generado por los isótopos naturales de uranio y/o el ^{232}Th . Para ello se utilizan las distintas muestras blanco que introducimos en la secuencia de medida y se realizan las correcciones a las tasas de recuento, con su correspondiente error estadístico en cada caso. En nuestras muestras, el fondo creado por estas fuentes fue despreciable en la medida de los isótopos de plutonio y de ^{236}U . Sin embargo, este no fue el caso para el ^{233}U , ya que los fondos creados por el ^{232}Th y ^{234}U eran comparables a las cantidades de ^{233}U en las muestras. Debido a esto, los errores estadísticos de las medidas de ^{233}U son mucho mayores que aquellos del plutonio o el ^{236}U , como veremos en el siguiente apartado. Finalmente, estas relaciones isotópicas corregidas por fondo, serán corregidas por estándar utilizando las muestras estándar de composición conocida que también hemos medido. La relación isotópica corregida vendrá dada por:

$$r_{corr}^X = \frac{r^X \cdot stda^X}{stda_{med}^X} \quad (6)$$

Donde $stda^X$ es la relación isotópica que sabemos que tiene la muestra y $stda_{med}^X$ es la relación medida.

En el caso del plutonio se dan también las concentraciones en actividad que pueden compararse con las hojas de certificación de la IAEA. Para calcular esta concentración se tiene en cuenta la cantidad de trazador de ^{242}Pu que se añadió al comienzo del tratamiento radioquímico y su concentración.

3. Resultados y discusión

En la tabla 3 se presentan los resultados de plutonio obtenidos: relaciones isotópicas $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ y $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ en número de átomos, y concentraciones en actividad de $^{239+240}\text{Pu}$. Se ha optado por presentar la actividad suma de ^{239}Pu y ^{240}Pu porque esta es la magnitud que certifica la IAEA para sus materiales de referencia [1], [10], [19]. La razón es que la técnica más difundida para caracterizar el plutonio es la espectrometría alfa, que no permite separar las emisiones alfa del ^{239}Pu y ^{240}Pu , como ya hemos comentado. Los datos de ^{241}Pu se han corregido por decaimiento a la fecha de medida: marzo de 2021. La tabla 4 indica las relaciones isotópicas $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ y $^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$ medidas en el CNA y en el ETH de Zürich (de las siglas en alemán de *Escuela Politécnica Federal* de Zürich). Recordemos que las fracciones de uranio se dividieron en dos alícuotas idénticas para su determinación en estas dos instalaciones de AMS, a modo de ejercicio de intercomparación. La IAEA no ofrece información de referencia para estos radionucleidos, ya que se vienen estudiando desde hace relativamente poco tiempo. En el ETH las muestras se midieron empleando un sistema de AMS de 600 kV, conocido como *Tandy*. Este dispositivo incorpora un segundo imán en la zona de alta energía, lo que le permite reducir en varios órdenes de magnitud la interferencia generada por masas cercanas [6]. Esto es especialmente crítico en el caso del ^{236}U y del ^{233}U , alcanzándose límites de detección para las relaciones isotópicas $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ y $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ al menos tres

órdenes de magnitud inferiores a las de SARA (i.e. 10^{-14} para la ratio $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ frente a 10^{-10} que ofrece SARA) [5], [6].

Fuente de contaminación	Valor esperado			Referencias
	$^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ [át/át]	$^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ [át/át] ($\cdot 10^{-4}$)	$^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$ [át/át] ($\cdot 10^{-2}$)	
Global fallout	0,1808 \pm 0,0057	7,5 \pm 0,6	1,40 \pm 0,15	[7], [9]
Vertidos líquidos de de Sellafield	0,1838	33	0,23 \pm 0,03	[7], [9]

Tabla 2: Valores esperados para los cocientes de las fuentes de contaminación más significativas en las muestras. El ^{241}Pu se refiere a la fecha de medida de las muestras de este trabajo (marzo de 2021).

3.1. Resultados de ^{239}Pu , ^{240}Pu y ^{241}Pu

Si nos fijamos en primer lugar en los resultados del plutonio (tabla 3) veremos que existe, en general, un buen acuerdo entre los resultados medidos con SARA y los valores de referencia de la IAEA. En la figura 14.(b) podemos observar como especialmente en la muestra IAEA-412-b se obtiene un cociente $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ inusualmente alto en relación a las muestras a y c. En la muestra IAEA-300-b también tenemos un valor más alto del cociente $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ en relación a las muestras a y c. Una posible explicación podría encontrarse en la radioquímica. Con la resina TEVA[®] separamos el plutonio del uranio pero también eliminamos en este paso el americio, que podría interferir en nuestra medida por ser el ^{241}Am isóbaro del ^{241}Pu . Además, sabemos que nuestras muestras van a contener ^{241}Am ($T_{1/2} = 432,2$ años) ya que este es el producto del decaimiento β^- del ^{241}Pu ($T_{1/2} = 14,3$ años). Si no conseguimos eliminar completamente el americio de la fracción de plutonio, la relación isotópica $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ estará sobrestimada. Otra posibilidad es que existan inhomogeneidades en los sedimentos medidos, de manera que una de las alícuotas tuviera un mayor cantidad de ^{241}Pu que el resto. Sin embargo, esto es bastante más improbable que la primera de las hipótesis ya que, en el caso de existir, estas inhomogeneidades se manifestarían también en la relación isotópica $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, así como en la actividad

suma de los mismos, por lo que suponemos que no es esto lo que ocurre. A la hora de hacer el promedio de este cociente entre las tres alícuotas no tendremos en cuenta estas muestras.

Material de referencia	Número de muestra	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ [át/át]	$^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ [át/át](10^{-4})	$^{239+240}\text{Pu}$ (mBq/g)
IAEA-300	300-a	$0,169 \pm 0,010$	$10,3 \pm 0,7$	$3,43 \pm 0,10$
	300-b	$0,183 \pm 0,010$	$24,7 \pm 0,9$	$3,72 \pm 0,15$
	300-c	$0,169 \pm 0,010$	$10,1 \pm 0,6$	$3,37 \pm 0,12$
	Valor medio	$0,174 \pm 0,006$	$10,2 \pm 0,4$	$3,50 \pm 0,17$
	Valor de referencia	$0,161 \pm 0,007$	-	$3,55 \pm 0,11$
IAEA-385	385-a	$0,213 \pm 0,015$	$34,3 \pm 1,8$	$2,72 \pm 0,09$
	385-b	$0,209 \pm 0,11$	$35,1 \pm 1,7$	$2,52 \pm 0,06$
	385-c	$0,208 \pm 0,012$	$35,7 \pm 2,2$	$2,54 \pm 0,07$
	Valor medio	$0,21 \pm 0,03$	$35,0 \pm 1,1$	$2,59 \pm 0,07$
	Valor de referencia	$0,17 \pm 0,06$	28 ± 6	$2,96 \pm 0,06$
IAEA-412	412-a	$0,17 \pm 0,01$	$7,1 \pm 0,6$	$0,585 \pm 0,017$
	412-b	$0,18 \pm 0,03$	26 ± 12	$0,568 \pm 0,016$
	412-c	$0,163 \pm 0,013$	$6,1 \pm 1,7$	$0,585 \pm 0,018$
	Valor medio	$0,17 \pm 0,05$	$6,6 \pm 0,9$	$0,579 \pm 0,017$
	Valor de referencia	$0,180 \pm 0,010$	$7,4 \pm 6$	$0,598 \pm 0,016$

Tabla 3: Resultados para el plutonio comparados con los valores de referencia dados por la IAEA. Los datos del ^{241}Pu están referidos a la fecha de medida, marzo de 2021. Los resultados que aparecen en negrita no se han tenido en cuenta a la hora de calcular el valor medio.

El valor medio que obtenemos para la relación isotópica $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ fue de $(0,174 \pm 0,006)$ para la muestra IAEA-300, de $(0,21 \pm 0,03)$ para la muestra IAEA-385, y de $(0,17 \pm 0,05)$ para la IAEA-412. Estos valores concuerdan con los valores esperados para la contaminación producida por el global fallout (IAEA-412) y para el valor promedio de los vertidos líquidos de Sellafield (IAEA-385) como podemos ver en la tabla 3. En el caso de la muestra IAEA-300, esperamos que esté afectada por una mezcla de diferentes fuentes locales además del global fallout y de residuos de Sellafield, por lo que el cociente que obtenemos está en concordancia con esta hipótesis. Como podemos ver, los cocientes $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ de todos los materiales de

referencia resultan ser muy similares al cociente correspondiente al global fallout, por lo que este no nos va a dar información respecto al origen de la contaminación de cada material, en cambio será el cociente $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ el que nos permitirá diferenciar más claramente estas dos fuentes (figura 14.(b)). Esto se debe a que en estas centrales tendremos neutrones térmicos, menos energéticos que los neutrones rápidos de las bombas nucleares. La formación del ^{241}Pu mediante captura neutrónica por parte del ^{240}Pu (tabla 1) para este tipo de neutrones tiene una mayor sección eficaz, lo que hace más probable que este radionucleido esté presente en una mayor cantidad en vertidos provenientes de centrales nucleares.

Para los materiales de referencia IAEA-385 y IAEA-412 los valores medios del cociente $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ son $(35,0 \pm 1,1) \cdot 10^{-4}$ y $(6,6 \pm 0,9) \cdot 10^{-4}$, que comparados con aquellos que aparecen en la tabla 3, vemos que concuerdan con los vertidos de Sellafield en el primer caso, y con el global fallout en el segundo. Esto nos va a indicar que, efectivamente, el material de referencia IAEA-412 está afectado principalmente por contaminación que proviene del global fallout, mientras que el material IAEA-385 contiene radionucleidos que fueron introducidos en la naturaleza debido a las descargas de la central de reprocesamiento de Sellafield. En cuanto a la muestra IAEA-300, esperamos que esté afectada por diferentes fuentes: fallout global, Chernobyl, vertidos de centrales nucleares de países circundantes (Alemania, Suecia, Rusia...) y vertidos de las centrales de reprocesamiento de Sellafield y La Hague que llegan al Báltico desde el Mar del Norte a través del estrecho de Kattegat. En los cocientes vemos como aquellos obtenidos para este material son muy cercanos a los del global fallout, pero en el caso del $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ los valores son superiores a los de esta fuente debido a la influencia de fuentes locales y regionales relacionadas con el uso civil de la energía nuclear.

En cuanto a los resultados de la concentración en actividad para el $^{239+240}\text{Pu}$, podemos verlos en la figura 14.(c). Se observa como la concentración es 5 y 7 veces mayor para las muestras IAEA-385 y IAEA-300 que para la IAEA-412, y a su vez

los sedimentos de la IAEA-300 tienen una concentración mayor que los de la IAEA-385. Sin embargo, puesto que cada muestra tiene un origen muy diferente no es posible compararlas en cuanto a actividad, aunque es significativo el hecho de que la IAEA-412 tenga una concentración mucho menor que las otras dos.

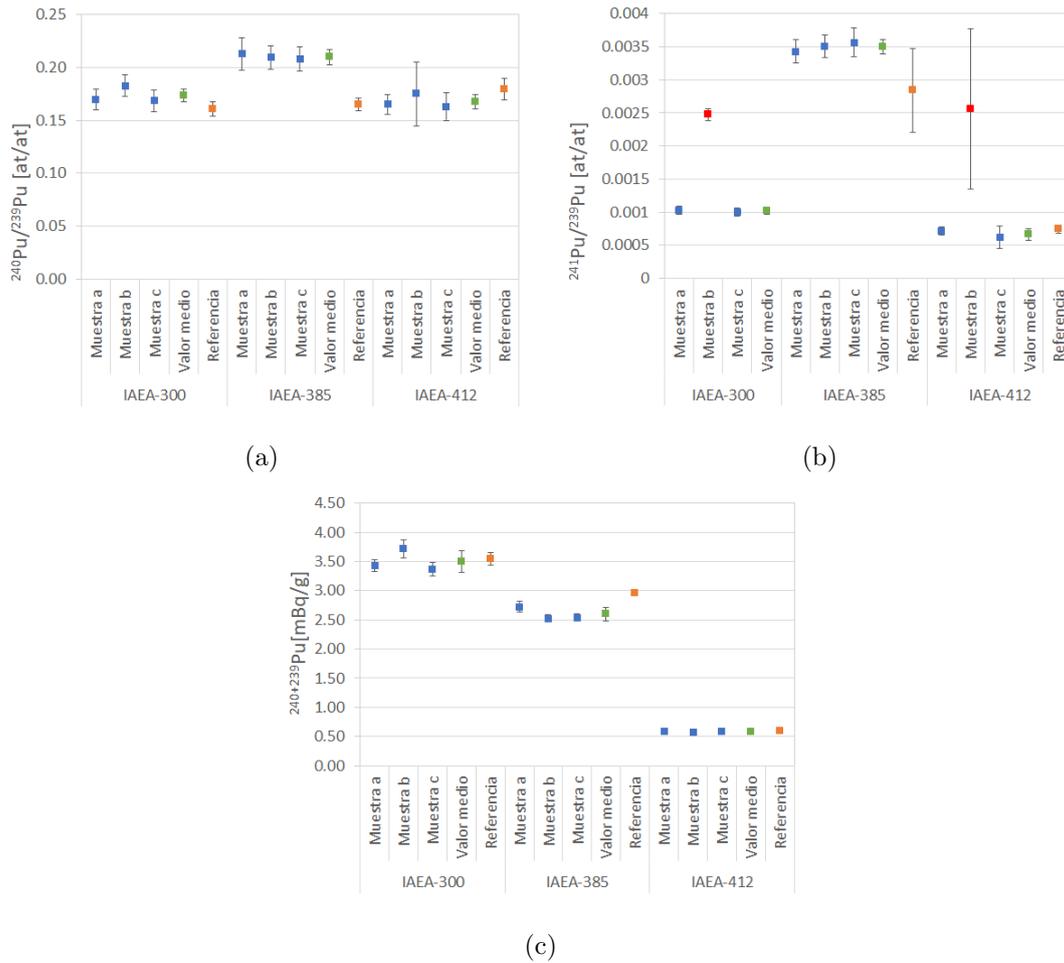


Figura 14: Comparación entre los resultados obtenidos en el CNA y los datos de las hojas de referencia de la IAEA para las relaciones isotópicas $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ (a) y $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ (b) y la concentración en actividad del $^{239}+^{240}\text{Pu}$. En (b), los puntos que parecen en rojo no se han tenido en cuenta a la hora de hacer el promedio para cada muestra.

3.2. Resultados de ^{233}U y ^{236}U

En la tabla 4 podemos ver los resultados de la medida de los isótopos de uranio en el CNA: relaciones isotópicas $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ y $^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$. No se ofrecen valores de concentraciones en este caso debido a que no se añadió ningún trazador.¹ Estos se muestran junto a aquellos obtenidos en el sistema de AMS del ETH de Zürich. En general existe una buena concordancia entre los resultados de ambos laboratorios para la ratio $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ (figura 15.(a)). No obstante, se observan diferencias más significativas en el caso de las relaciones isotópicas $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ y, por tanto, en el cociente $^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$. La razón es que los cocientes isotópicos $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ fueron en general bajos, cercanos al límite de detección de nuestro sistema experimental en el caso de las muestras IAEA-412 e IAEA-385 (del orden de $40 \cdot 10^{-12}$). Sin embargo, a pesar de todas las correcciones de fondo realizadas, los errores finales no explican las diferencias observadas. Esto indica que en el caso de matrices complejas como los sedimentos estudiados, deben valorarse más en detalle los efectos de fondo sobre la masa 233 en el sistema del CNA. Por tanto, a efectos de discusión de las fuentes de contaminación, nos basaremos en los resultados obtenidos en el ETH. Es importante destacar que estas muestras se estudiaron con la idea de explorar los límites de la técnica de medida (radioquímica más AMS) de ^{233}U en el CNA, porque se esperaban concentraciones muy bajas de ^{233}U y ^{236}U , y porque se procesaron cantidades de material muy superiores a los usuales (i.e. 10 g de sedimentos).

¹Las concentraciones de ^{238}U en las muestras están pendientes de medida por ICP-MS. Con estos valores podríamos determinar las concentraciones de ^{236}U y ^{233}U .

Material de referencia	Número de muestra	$^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ [át/át](10^{-12})		$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ [át/át](10^{-12})		$^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$ [át/át](10^{-2})	
		CNA	ETH	CNA	ETH	CNA	ETH
IAEA-300	300-a	170 ± 8	183 ± 6	17100 ± 500	18260 ± 210	0,99 ± 0,06	1,00 ± 0,4
	300-b	214 ± 14	192 ± 6	18500 ± 800	18760 ± 210	1,16 ± 0,09	1,03 ± 0,03
	300-c	205 ± 13	191 ± 5	17500 ± 400	18390 ± 210	1,18 ± 0,08	1,04 ± 0,03
	Valor medio	197 ± 7	189 ± 3	17700 ± 300	18470 ± 120	1,11 ± 0,05	1,021 ± 0,019
IAEA-385	385-a	112 ± 15	NM	16900 ± 700	NM	0,66 ± 0,09	NM
	385-b	110 ± 17	NM	14800 ± 400	NM	0,74 ± 0,12	NM
	385-c	110 ± 30	NM	14100 ± 500	NM	0,77 ± 0,19	NM
	385-b+c	60 ± 30	41 ± 10	13600 ± 700	14310 ± 190	0,45 ± 0,20	0,29 ± 0,07
	Valor medio	110 ± 11		15300 ± 300		0,72 ± 0,08	
IAEA-412	412-a	30 ± 30	36 ± 11	2890 ± 190	2740 ± 80	1 ± 1	1,3 ± 0,4
	412-b	60 ± 30	42 ± 9	2770 ± 230	2760 ± 70	2 ± 1	1,5 ± 0,3
	412-c	90 ± 30	47 ± 9	3200 ± 300	2660 ± 60	2,6 ± 0,9	1,8 ± 0,3
	Valor medio	58 ± 16	42 ± 6	2970 ± 130	2720 ± 40	1,9 ± 1,0	1,53 ± 0,21

Tabla 4: Resultados para el uranio obtenidos en el CNA comparados con aquellos medidos en el ETH.

El valor más alto para el cociente $^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$ se encuentra para la muestra IAEA-412: $(1,53 \pm 0,21) \cdot 10^{-2}$ medido en el ETH. Recordemos que suponemos que este material está afectado principalmente por el global fallout y el hecho de que el ^{233}U haya sido producido de una manera más significativa durante las pruebas nucleares atmosféricas que en las centrales nucleares es consistente con este resultado. Este valor se encuentra en concordancia con el valor esperado que se muestra en la tabla 3. Si además tenemos en cuenta los resultados del plutonio, que como comentamos anteriormente también concuerdan con los valores medidos para el fallout global, podemos confirmar nuestra hipótesis inicial de que esta muestra está afectada exclusivamente por dicha fuente de contaminación. Por su parte, el cociente más bajo es el correspondiente a las muestras del Mar de Irlanda (IAEA-385-b+c). El valor medido en el ETH del cociente $^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$ para estos sedimentos es $(0,29 \pm 0,07) \cdot 10^{-2}$, que está en concordancia con el valor medio encontrado por [9] para sedimentos del Mar de Irlanda (tabla 3). Este cociente se espera que sea inferior debido a la falta de neutrones rápidos necesarios para la formación de ^{233}U en las centrales de reprocesamiento que, sin embargo, sí pueden encontrarse en las bombas nucleares [9], además

del hecho de que el ^{236}U se da de forma más habitual en las centrales nucleares como consecuencia del uso del ^{235}U como combustible (i.e. el ^{236}U se forma por activación neutrónica de éste), lo que implica una bajada en el cociente $^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$ respecto al del global fallout. Teniendo en cuenta que los resultados para el plutonio indicaban de igual manera la central de Sellafield como principal fuente contaminante de estos sedimentos, podemos confirmar esta hipótesis atendiendo también a los resultados obtenidos para el uranio.

En cuanto a la muestra IAEA-300, como comentamos anteriormente, suponemos que va a contener una mezcla de contaminación procedente de diferentes fuentes. En las gráficas de las figuras 15 (a), (b) y (c) podemos ver como los cocientes $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ y $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ para la IAEA-300 son más altos que para las demás muestras, y el cociente $^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$ toma un valor intermedio $((1,021 \pm 0,019) \cdot 10^{-2}$ obtenido en el ETH y $(1,11 \pm 0,05) \cdot 10^{-2}$ medido en el CNA) entre los valores encontrados para los sedimentos de los materiales IAEA-385 y IAEA-412. Como esta muestra estaría afectada por centrales nucleares de los países circundantes, así como por las centrales de reprocesamiento de Sellafield y La Hague, habría una mayor cantidad de ^{236}U , lo que implicaría una disminución en el cociente $^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$ respecto del global fallout. En [11] se encuentra que, en efecto, existe un exceso de ^{236}U en el Mar Báltico debido a las fuentes locales limítrofes que diluyen el cociente $^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$, lo que es consistente con nuestros resultados. Además, si de nuevo nos fijamos en los resultados que obtuvimos para el plutonio en esta muestra, podemos concluir que efectivamente hay una mezcla de diferentes fuentes en estos sedimentos.

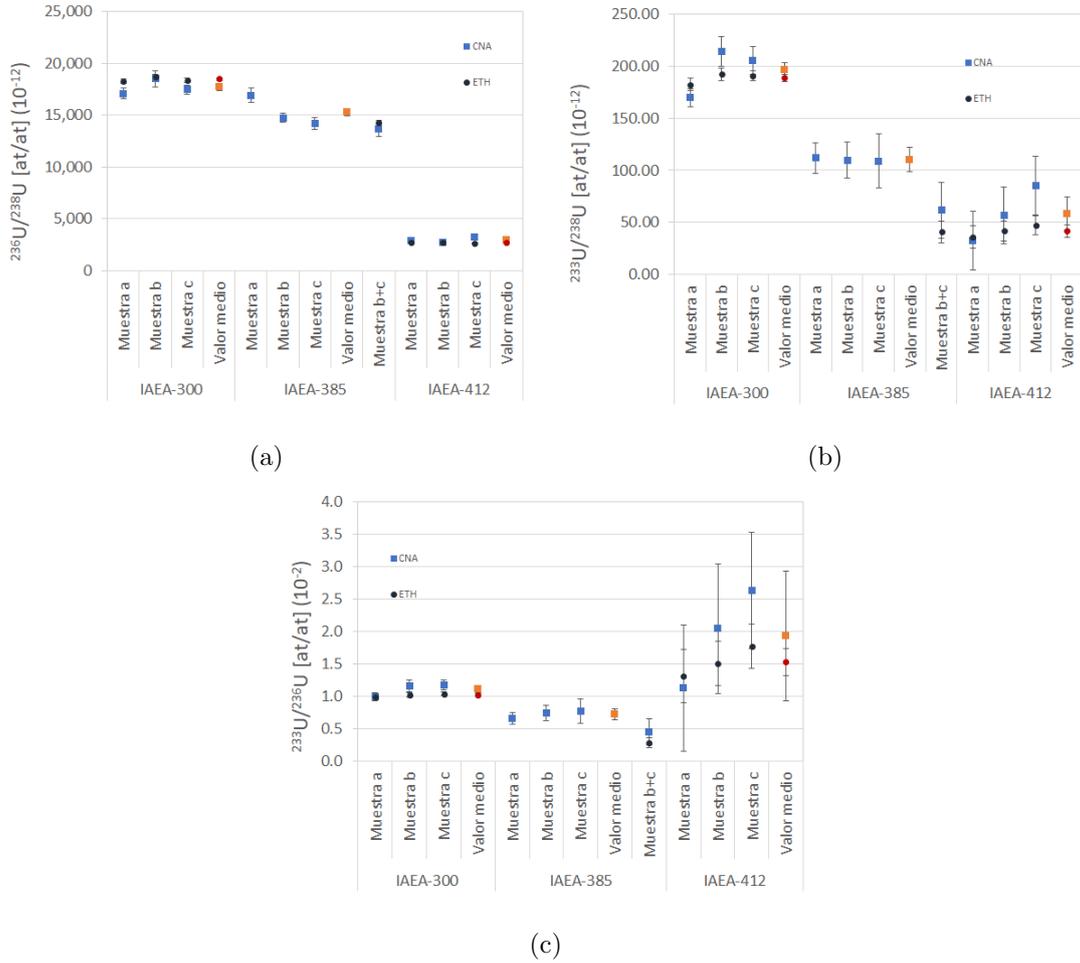


Figura 15: Gráficas con los resultados obtenidos en el ETH de Zurich y el CNA para las relaciones isotópicas $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ (a), $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ (b) y $^{233}\text{U}/^{235}\text{U}$.

En la figura 16 puede observarse la correlación existente entre las relaciones isotópicas $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ y $^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$ para las muestras estudiadas en este trabajo. Ambos cocientes tienen por tanto un gran potencial para distinguir la presencia de uranio y plutonio procedentes de centrales nucleares o de centrales de reprocesamiento de combustible nuclear en una muestra ambiental en particular. Por la naturaleza soluble del uranio, el uso de la relación isotópica $^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$ será la mejor opción en el caso de estudios en muestras líquidas.

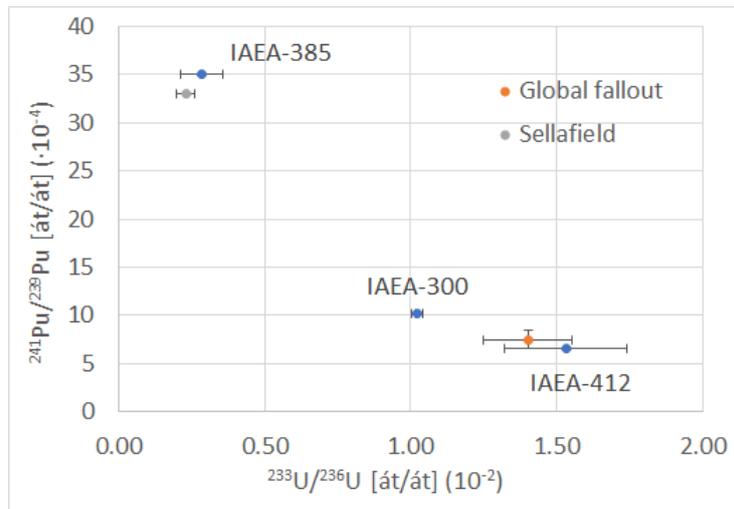


Figura 16: Representación del cociente $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ frente al cociente $^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$. Aparecen los valores esperados para estos cocientes para contaminación proveniente del global fallout y de la central de reprocesamiento de Sellafield.

4. Conclusiones y perspectivas

En este trabajo hemos discutido la presencia de isótopos de plutonio y de uranio en tres materiales de referencia de la IAEA, pertenecientes a tres localizaciones geográficas distintas afectadas por diferentes fuentes de contaminación. Conocer las relaciones isotópicas calculadas en este trabajo ($^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$, $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ y $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$) nos ha permitido estudiar el origen de la contaminación radiactiva en cada uno de estos sedimentos, además de poder comparar los resultados medidos en el CNA con los facilitados en las hojas de certificación de la IAEA en el caso del plutonio y con los resultados medidos en el ETH de Zürich en el caso del ^{233}U y del ^{236}U , lo que nos ha permitido valorar nuestros resultados y estudiar las limitaciones de la técnica seguida.

Los radionucleidos estudiados en este trabajo se encuentran en cantidades muy pequeñas en la naturaleza, tal y como ponen de manifiesto los resultados obtenidos,

por lo que hemos podido comprobar que usar la técnica de AMS es indispensable en el caso del uranio, y nos ofrece la posibilidad de obtener información isotópica sobre la composición del plutonio en ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu que no está al alcance de técnicas de recuento y de espectrometría de masas convencionales. Sin embargo, las medidas no habrían podido llevarse a cabo sin el tratamiento radioquímico de las muestras que nos permitió separar el plutonio y el uranio y purificarlos, reduciendo la presencia de algunos radionucleidos que generan interferencias durante la medida (por ejemplo, el ^{232}Th durante la medida del ^{233}U , el ^{238}U durante la medida del ^{239}Pu , y el ^{241}Am durante la medida del ^{241}Pu). La eliminación del ^{232}Th es crítica en la medida del ^{233}U dada la baja cantidad de este radionucleido en la naturaleza e incluso tras el proceso radioquímico ha sido necesaria la corrección indirecta del fondo generado por este isótopo en la medida del ^{233}U , dando lugar a incertidumbres considerables en sus medidas en el CNA. En general, en todas las medidas existirán interferentes que darán lugar un fondo que deberá ser corregido a través de métodos tanto directos como indirectos, a través de los diferentes métodos mencionados en este trabajo.

Los sedimentos que hemos estudiado son materiales de referencia de la IAEA procedentes del Mar Báltico (IAEA-300), del Mar de Irlanda (IAEA-385) y del Océano Pacífico (IAEA-412). Hemos encontrado que los resultados obtenidos para el plutonio concuerdan con los valores de referencia de la IAEA, lo que nos permite concluir que la técnica de medida para los isótopos de este elemento que hemos estudiado en este trabajo es efectiva y proporciona resultados fiables. En cuanto a los resultados del uranio, debido a las bajas relaciones isotópicas $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ en las muestras, cercanas al límite de detección de nuestro dispositivo experimental (del orden de 10^{-11}), los resultados obtenidos presentan valores de las incertidumbres muy elevados y no concuerdan en las muestras IAEA-412 y IAEA-385 con los medidos en el ETH, donde se utiliza un sistema de AMS con una mayor sensibilidad. Esto pone de manifiesto las limitaciones de la técnica actual de medida de ^{233}U en el CNA, y

la necesidad de: a) hacer una optimización de la radioquímica cuando se procesan cantidades superiores a 5 g de sedimentos, y b) de valorar más en detalle los efectos de fondo y las posibilidades de corregirlo. Hay que recordar que el objetivo de este trabajo era explorar las limitaciones de esta técnica, por lo que se seleccionaron sedimentos de referencia en los que se esperaban concentraciones muy pequeñas de ^{233}U y de ^{236}U y se procesaron cantidades superiores a las usuales. No obstante, los resultados para el cociente $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ obtenidos en el CNA concuerdan de manera satisfactoria con los dados por el ETH ya que este radionucleido se encuentra en mayor cantidad en nuestras muestras, y el fondo generado por sus interferentes no implica dificultades tan drásticas como en el caso del ^{233}U .

En este trabajo se han realizado por primera vez medidas de ^{233}U en una muestra con 10 g de material, una cantidad considerable frente a los 5 g habituales. Si bien el procedimiento de medida se lleva poniendo a punto desde hace varios años, es la primera vez que se ha aplicado a tanta cantidad de material, y una de las primeras que se ha llevado a cabo con suelos y sedimentos y de ahí el interés en las medidas llevadas a cabo en este trabajo. Hemos podido comprobar como el cociente $^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$, así como el cociente $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, aportan información muy valiosa a la hora de distinguir la contaminación debida al global fallout y aquella proveniente de centrales nucleares. La mejora de los métodos radioquímicos y de la técnica de medida nos permitirá caracterizar la composición isotópica del uranio y del plutonio en una gran variedad de matrices, y ampliar así el conocimiento sobre las fuentes de contaminación radiactiva en el medio ambiente en general. De esta forma, a la larga podrían llevarse a cabo medidas de muestras naturales de diferentes partes del mundo, ampliando así el archivo de datos de estos radioisótopos y empleándolos como trazadores de diferentes procesos naturales.

5. Agradecimientos

Este trabajo no habría sido posible sin la ayuda de Elena y Manolo, que me han guiado a lo largo de la redacción de esta memoria, así como en la realización de las medidas. Gracias también a Mercedes López y a Victoria Lérica por la ayuda prestada en la preparación de las muestras. Agradecer a Marcus Christl, del Laboratorio de Haces de Iones del ETH de Zürich, las medidas de ^{233}U llevadas a cabo en dicho laboratorio. Gracias a mi familia y amigos por el apoyo que me han dado a lo largo de estos 4 años. Finalmente, agradecer al proyecto del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (PGC 2018-094546-B-I00) la financiación de las medidas realizadas en este trabajo.

Referencias

- [1] Ballestra, S., Gastaud, J., Lopez, J. J., Parsi, P., Vas, D., Atomic, I., Agency, E. (1994). Intercomparison of Radionuclide Measurements in Marine Sediment Sample Iaea-300. 800.
- [2] Chamizo, E., López-Gutiérrez, J. M., Ruiz-Gómez, A., Santos, F. J., García-León, M., Maden, C., Alfimov, V. (2008). Status of the compact 1 MV AMS facility at the Centro Nacional de Aceleradores (Spain). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 266(10), 2217–2220.
- [3] Chamizo Calvo, E. (2009). Medida de isotopos de Plutonio, ^{239}Pu y ^{240}Pu , mediante espectrometria de masas con aceleradores de baja energía (tesis doctoral).
- [4] Chamizo, E., Christl, M., Fifield, L. K. (2015). Measurement of ^{236}U on the 1 MV AMS system at the Centro Nacional de Aceleradores (CNA). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 358, 45–51.

- [5] Chamizo, E., López-Lora, M. (2019). Accelerator mass spectrometry of ^{236}U with He *stripping* at the Centro Nacional de Aceleradores. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 438(January 2018), 198–206.
- [6] Christl, M., Casacuberta, N., Lachner, J., Maxeiner, S., Vockenhuber, C., Synal, H. A., Goroncy, I., Herrmann, J., Daraoui, A., Walther, C., Michel, R. (2015). Status of ^{236}U analyses at ETH Zurich and the distribution of ^{236}U and ^{129}I in the North Sea in 2009. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 361, 510–516.
- [7] Cooper, L. W., Kelley, J. M., Bond, L. A., Orlandini, K. A., Grebmeier, J. M. (2000). Sources of the transuranic elements plutonium and neptunium in arctic marine sediments. Marine Chemistry, 69(3–4), 253–276.
- [8] Döbeli, M., Kottler, C., Stocker, M., Weinmann, S., Synal, H. A., Grajcar, M., Suter, M. (2004). Gas ionization chambers with silicon nitride windows for the detection and identification of low energy ions. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 219–220(1–4), 415–419.
- [9] Hain, K., Steier, P., Froehlich, M. B., Golser, R., Hou, X., Lachner, J., Sakaguchi, A. (2020). $^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$ signature allows to distinguish environmental emissions of civil nuclear industry from weapons fallout. Nature Communications, 11(1), 1–3.
- Richard, P. (1980). 1. Introduction. Methods in Experimental Physics, 17(C), 1–23.
- [10] IAEA Analytical Quality in Nuclear Applications Series No. 54. (2018). Certification of Massic Activities of Radionuclides in IAEA-412 Pacific Ocean Sediment. 54.
- [11] Lin, M., Qiao, J., Hou, X., Dellwig, O., Steier, P., Hain, K., Golser, R., Zhu, L.

- (2021). 70-Year Anthropogenic Uranium Imprints of Nuclear Activities in Baltic Sea Sediments. *Environmental Science Technology*.
- [12] López Lora, M. (2019). Low-Energy Accelerator Mass Spectrometry of actinides (^{236}U , ^{237}Np , $^{239,240}\text{Pu}$) at the Centro Nacional de Aceleradores and its applications in oceanography (tesis doctoral).
- [13] Qiao, J., Hain, K., Steier, P. (2020). First dataset of ^{236}U and ^{233}U around the Greenland coast: A 5-year snapshot (2012–2016). *Chemosphere*, 257, 127185.
- [14] Ray, D., Leary, P., Livens, F., Gray, N., Morris, K., Law, K. A., Fuller, A. J., Abrahamsen-Mills, L., Howe, J., Tierney, K., Muir, G., Law, G. T. W. (2020). Controls on anthropogenic radionuclide distribution in the Sellafield-impacted Eastern Irish Sea. *Science of the Total Environment*, 743, 140765.
- [15] Sakaguchi, A., Kawai, K., Steier, P., Quinto, F., Mino, K., Tomita, J., Hoshi, M., Whitehead, N., Yamamoto, M. (2009). First results on ^{236}U levels in global fallout. *Science of the Total Environment*, 407(14), 4238–4242.
- [16] Sakaguchi, A., Kadokura, A., Steier, P., Takahashi, Y., Shizuma, K., Hoshi, M., Nakakuki, T., Yamamoto, M. (2012). Uranium-236 as a new oceanic tracer: A first depth profile in the Japan Sea and comparison with caesium-137. *Earth and Planetary Science Letters*, 333–334(June 2012), 165–170.
- [17] Scognamiglio, G., Chamizo, E., López-Gutiérrez, J. M., Müller, A. M., Padilla, S., Santos, F. J., López-Lora, M., Vivo-Vilches, C., García-León, M. (2016). Recent developments of the 1 MV AMS facility at the Centro Nacional de Aceleradores. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 375, 17–25.
- [18] Suter, M., Döbeli, M., Grajcar, M., Müller, A., Stocker, M., Sun, G., Synal, H. A., Wacker, L. (2007). Advances in particle identification in AMS at low

- energies. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 259(1), 165–172.
- [19] Pham, M. K., Sánchez-Cabeza, J. A., Povinec, P. P. (2005). Report on the Worldwide Intercomparison Exercise IAEA-385. 1–85.
- [20] Vaughan T. Bowen, Victor E. Noshkin, Hugh D. Livingston, Herbert L. Volchok. (1980). Fallout radionuclides in the Pacific Ocean: Vertical and horizontal distributions, largely from GEOSECS stations. Earth and Planetary Science Letters. Volume 49, Issue 2, 411-434.
- [21] TEVA[®] Resin. (2019, 30 julio). Eichrom Technologies Inc. <https://www.eichrom.com/eichrom/products/teva-resin/>
- [22] UTEVA[®] Resin. (2020, 1 junio). Eichrom Technologies Inc. <https://www.eichrom.com/eichrom/products/uteva-resin/>