



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

DETERMINACIÓN Y COMPARACIÓN DEL COEFICIENTE DE
CONTAMINACIÓN RADIACTIVA (RCF), EN SEDIMENTOS MARINOS EN
COSTAS MEXICANAS Y CUBANAS.

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Lic. MARISÉ GARCÍA BATLLE

DR. JUAN MANUEL NAVARRETE TEJERO
DPTO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y NUCLEAR
FACULTAD DE QUÍMICA. U.NA.M.

CIUDAD DE MÉXICO, JUNIO 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

DETERMINACIÓN Y COMPARACIÓN DEL COEFICIENTE DE
CONTAMINACIÓN RADIACTIVA (RCF), EN SEDIMENTOS MARINOS EN
COSTAS MEXICANAS Y CUBANAS.

T E S I S
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

P R E S E N T A

Lic. MARISÉ GARCÍA BATLLE



Ciudad de México, 10 de junio de 2017.

Dedicatoria

*A mi hermanito Aarón García Rodríguez, por la luz,
inocencia y alegría que entrega a mi vida.*

Agradecimientos

A la vida por darme la oportunidad de seguir creciendo.

A México por abrirme sus puertas y acogerme como una hija más.

Al posgrado de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, por permitirme cursar mis estudios de maestría en esta prestigiosa institución.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico durante mis estudios de posgrado.

A mi tutor el Dr. Juan Manuel Navarrete Tejero por su paciencia y apoyo constante durante la elaboración de este trabajo, así como por sus valiosas enseñanzas.

A los profesores y técnicos del laboratorio 325 de Química Nuclear de la Facultad de Química por darme su apoyo desde el primer día.

Al Dr. Guillermo Espinosa y el Dr. Ignacio Golzarri del Instituto de Física de la UNAM por su vital colaboración en el desarrollo de este trabajo.

A los sinodales: Dra. Alicia Negrón, Dra. Melania Jiménez, Dr. Emilio Bucio, Dr. Epifanio Cruz y el Dr. Mario Villalobos por sus excelentes observaciones.

Al Dr. Peter Shaff y el personal del Laboratorio de Geoquímica Isotópica del Instituto de Geofísica por su apoyo en mucho de los experimentos realizados.

A los coordinadores, profesores y secretarías que forman parte del personal administrativo del posgrado en ciencias químicas por la vital labor que desarrollan día a día.

Con todo mi amor agradezco a mis padres. A mi madre Magaly Batlle Ricardo y mi padre José Heriberto García Peña por seguir siendo mi sostén, mi ejemplo y la fuerza que me impulsa a seguir.

A mi esposo, Fabricio Mulet Martínez, que ha sido mi alma, mi confidente y mi compañero de vida durante esta difícil etapa de nuestras vidas.

A mi familia toda, que siempre han estado regalándome sonrisas, palabras de aliento y que con su cariño me motivan cada día a amar mi profesión.

A todos mis amigos, los de ayer y los de hoy que han llenado mi vida de alegría y buenos momentos.

Gracias

“Lo importante es no dejar de hacerse preguntas”

Albert Einstein.

Tabla de contenido

Resumen	1
Abstract	2
Introducción	3
Diseño de Investigación	5
Capítulo I Marco Teórico	8
I.1 Contaminación Ambiental	8
I.1.1 Clases de Contaminación	8
I.1.2 Contaminación Química	9
<i>I.1.2.1 Contaminación Radiactiva</i>	9
<i>I.1.2.2 Características del contaminante radiactivo antropogénico ¹³⁷Cs</i>	11
<i>I.1.2.3 Modelos de dispersión de los contaminantes</i>	13
I.1.3 Radiactividad Natural	15
<i>I.1.3.1 Características del isótopo primordial ⁴⁰K</i>	17
<i>I.1.3.2 Medios receptores</i>	18
Capítulo I.2 Radiactividad	20
I.2.1 Clasificación de las radiaciones emitidas	20
<i>I.2.1.1 De acuerdo al tipo de partículas que emiten</i>	20
<i>I.2.1.2 De acuerdo a la energía</i>	21
<i>I.2.1.3 De acuerdo al grado de ionización</i>	21
<i>I.2.1.4 De acuerdo al poder de penetración</i>	21
I.2.2 Unidades de Radiación	21
<i>I.2.2.1 Unidades de Actividad</i>	22
<i>I.2.2.2 Unidades de dosis</i>	22
I.2.3 Medición de partículas alfas	22
I.2.4 Espectro de las partículas Beta	25
I.2.5 Interacción de la radiación gamma con la materia	26
<i>I.2.5.1 Absorción de rayos Gamma</i>	26

I.2.6 Espectrometría Gamma.....	27
<i>I.2.6.1 Detectores de Radioactividad gamma.....</i>	<i>28</i>
<i>I.2.6.2 Detectores de centelleo.....</i>	<i>30</i>
<i>I.2.6.3 Detectores semiconductores.....</i>	<i>32</i>
<i>I.2.6.4 Detectores semiconductores hiperpuros.....</i>	<i>33</i>
<i>I.2.6.5 Aplicaciones de la Espectrometría gamma.....</i>	<i>34</i>
Capítulo II Materiales y Métodos.....	35
2.1 Muestreo.....	36
2.2 Secado y tamizado de las muestras.....	40
2.3 Pulverización de las muestras.....	41
2.4 Digestión química de las muestras.....	42
2.5 Análisis de elementos mayoritarios por Fluorescencia de Rayos X.....	43
2.6 Espectrometría de Masas por Inducción de Plasma Acoplado.....	44
2.7 Detección de partículas alfas totales por Trazas Nucleares.....	46
<i>2.7.1 Preparación de la solución KOH 6.25 M.....</i>	<i>48</i>
<i>2.7.2 Medición de partículas alfas con detectores CR-39.....</i>	<i>48</i>
2.8 Análisis por Espectrometría Gamma.....	50
<i>2.8.1 Espectrometría gamma con detector de centello con cristal de NaI (Tl).....</i>	<i>50</i>
<i>2.8.2 Espectrometría gamma con detector semiconductor de bajo fondo de Germanio Hiperpuro (HPGe).....</i>	<i>52</i>
Capítulo III Resultados y Discusión.....	55
3.1 Elementos mayoritarios por XRF-WD.....	55
3.2 Estudio de metales trazas por ICP-MS.....	57
3.3 Cálculo del Factor de Enriquecimiento y el Índice de Geoacumulación.....	64
3.4 Partículas alfas totales por el método de Detección de Trazas Nucleares.....	68
3.5 Espectrometría Gamma.....	70
<i>3.5.1 Calibración en energías.....</i>	<i>70</i>
<i>3.5.2 Calibración en eficiencias.....</i>	<i>71</i>
Conclusiones.....	78

Recomendaciones	80
Bibliografía	81
Referencias electrónicas.....	86
Anexos	87
Anexo 1 Concentraciones de Pb, Cu, Ni, Zn, Cr en los sedimentos marinos cubanos.....	87
Anexo 2 Factores de Enriquecimientos calculados en las muestras de sedimentos marinos cubanos.....	89
Anexo 3 Índices de Geoacumulación calculados en las muestras de sedimentos marinos cubanos.....	91
Anexo 4 Cálculo del error estadístico asociada a la detección radiactiva.....	93
Anexo 5 Fuente estándar de Multinúclidos para la calibración en energías del detector de centelleo NaI(Tl).....	94
Anexo 6 Certificado de Calibración de la fuente estándar de Multinúclidos.....	95
Anexo 7 Espectro de fondo tomado en el detector de centello NaI(Tl) durante 86400 segundos.....	96
Presentación en congresos 2015-2017.....	97

Tabla de Figuras

Figura A Localización de los puntos de Muestreo en el Golfo de México, Valores de RCF reportados.....	4
Figura I a) Rendimiento de los productos de fisión del ^{235}U b) Actividad de los residuos de una tonelada de combustible nuclear gastado	11
Figura I-1 Esquema de desintegración del ^{137}Cs	12
Figura I-2 Modelos de distribución del contaminante Cs-137.....	14
Figura I-3 Dosis debida a fuentes naturales para un adulto.....	16
Figura I-4 Esquema de desintegración del ^{40}K	18
Figura I.2 Espectro alfa de fuentes fina y gruesa de la serie radiactiva del ^{232}Th	23
Figura I.2-1 Espectro característico del emisor beta ^{210}Bi	25
Figura I.2-2 Dibujo que simula el espectro gamma del ^{137}Cs	27
Figura I.2-3 a) Definición de resolución de energía. Cálculo de la eficiencia del detector.....	29
Figura I.2-4 Diagrama esquemático de un detector centellador.....	31
Figura I.2-5 a) Zonas del detector de HPGe b) Detector marca ORTEC c) Cristal de Germanio Hiperpuro.....	33
Figura II Localización de la zona Occidental de Cuba.....	37
Figura II-1 Localización en la costa norte occidental de la Playa Guanabo.....	37
Figura II-2 Localización en la costa norte occidental de la Playa Náutico.....	38
Figura II-3 Localización en la costa sur occidental de la Playa Bibijagua.....	38
Figura II-4 Localización en la costa sur occidental del Surgidero de Batabanó.....	39
Figura II-5 a) Sedimentos marinos b) Estufa de secado c) Tamiz de 2000 μm d) Contenedor Marinelli.....	40
Figura II-6 Geometría del Contenedor Marinelli.....	41
Figura II-7 Muestras pulverizadas, fraccionamiento de las muestras, equipo pulverizador.....	41
Figura II-8 a) Representación esquemática de la XRF-WD b) Espectrómetro secuencial de Rayos X (Siemens SRS 3000).....	43
Figura II-9 a) Muestra pulverizada para digerir b) Espectrómetro ICP-MS Agilent Technologies Modelo 7500 ce de última generación. Instituto de Geofísica UNAM.....	45
Figura II-10 Formula química del Alilo-diglicol policarbonato (CR-39).....	47

Figura II-11 a) Perlas de KOH para 1 litro de solución 6.25 M b) Cuadrantes que se consideraron en los CR-39.....	48
Figura II-12 Potamuestra con los plásticos CR-39.....	48
Figura II-13 a) Cuadrantes seleccionados en los CR-39 b) Microscopio óptico Marca Zeiss.....	49
Figura II-14 Detector de centelleo NaI (TI), Laboratorio 325, Edificio D, Facultad de Química, UNAM.....	51
Figura II-15 Detector de Germanio Hiperpuro, marca ORTEC. Laboratorio A-23, Instituto de Física, UNAM.....	53
Figura III Concentración de elementos mayoritarios en los sedimentos marinos cubanos.....	57
Figura III-1 Concentraciones elevadas de Estroncio y Cromo en los sedimentos marinos cubanos.....	59
Figura III-2 Concentraciones menores de Cesio y Antimonio en los sedimentos marinos cubanos.....	60
Figura III-3 Concentraciones de Torio-232 y Uranio-238 en los sedimentos marinos cubanos.....	60
Figura III-4 Concentraciones de metales alcalinotérreos y metales del grupo p en los sedimentos marinos cubanos.....	61
Figura III-5 Concentraciones de metales de transición en los sedimentos marinos cubanos.....	62
Figura III-6 Concentraciones de elementos tierras raras en los sedimentos marinos cubanos.....	64
Figura III-7 Trazas nucleares por cuadrante a) Fondo b) Muestra de sedimento marino.....	69
Figura III-8 Serie radiactiva del Uranio-238(izq.) y el Torio-232(der.).....	70
Figura III-9 Espectro de calibración en energías para detector de HPGe.....	71
Figura III-10 Espectro de calibración en energía para detector de centelleo.....	71
Figura III-11 Espectro de calibración en eficiencias para detector de HPGe.....	72
Figura III-12 Espectro con el detector de NaI(Tl) para una de las muestras de sedimentos de la costa norte de Cuba.....	74
Figura III-13 Espectro que muestra la información del pico seleccionado en el programa Maestro.....	75
Figura III-14 Espectros obtenidos con el detector de HPGe para los sedimentos de la costa norte de Cuba.....	75
Figura III-15 Espectros obtenidos con el detector de HPGe para los sedimentos de la costa sur de Cuba.....	76

Índice de Tablas

Tabla A Valores de RCF publicados.....	4
Tabla 1 Accidentes y pruebas nucleares más importantes.....	10
Tabla 1.2 Unidades establecidas para cuantificar la radiación.....	22
Tabla 2 Peso de las muestras en los contenedores Marinelli.....	52
Tabla 3 Concentración de elementos mayoritarios en los sedimentos marinos cubanos	57
Tabla 3.1 Límites permisibles (ppm) para metales en sedimentos establecidos por la norma mexicana.....	58
Tabla 3.2 Abundancias (ppm) de los elementos tierras raras (ETR) en la corteza terrestre.....	63
Tabla 3.3 Interpretación del factor de enriquecimiento	65
Tabla 3.4 Interpretación del Índice de Geoacumulación	66
Tabla 3.5 Abundancias (mg/kg) de elementos en la corteza terrestre.....	66
Tabla 3.6 Resultados del estudio de trazas nucleares con los plásticos CR-39.....	68
Tabla 3.7 Partículas alfas totales en las muestras de sedimentos marinos cubanos.....	69
Tabla 3.8 Valores de eficiencia calculados para ambos detectores.....	72
Tabla 3.9 Valores de RCF obtenidos para la costa norte y sur de Cuba con el detector NaI(Tl).....	73
Tabla 3.10 Valores de RCF obtenidos para la costa norte y sur de Cuba con el detector HPGe.....	73

Índice de Ecuaciones

Ecuación 1 Factor de Contaminación Radiactiva en Bq/g.....	3
Ecuación 2 Ley exponencial que describe la absorción de rayos gamma.....	27
Ecuación 3 Cálculo del Factor de Enriquecimiento.....	64
Ecuación 4 Cálculo del Índice de Geoacumulación.....	65
Ecuación 5 Cálculo del porcentaje de errores estadísticos.....	73

RESUMEN

Todas las actividades humanas, el metabolismo de la biomasa y los fenómenos naturales que se producen en la superficie o en el interior de la Tierra, van acompañados de emisiones de gases, especies disueltas y material particulado. Estos, al difundirse en la atmósfera, se integran en los distintos ciclos biogeoquímicos que se desarrollan en la Tierra y pueden ser considerados contaminantes, cuando dan lugar a riesgo o daño para las personas. En ecosistemas acuáticos, los principales indicadores de contaminación son los sedimentos marinos, que constituyen el repositorio primario de radionúclidos y productos químicos en el ambiente marino. Por esta razón, se propone el estudio del contenido de elementos mayoritarios, metales trazas e isótopos radiactivos, en sedimentos marinos cubanos, ya que, en altas concentraciones, pueden presentar una amenaza significativa para la biosfera.

Materiales y Métodos: Se tomaron muestras de sedimentos marinos de las costas norte y sur del occidente cubano. Los sedimentos marinos fueron procesados por diferentes técnicas analíticas que permitieron caracterizarlos. La espectrometría gamma fue el método utilizado para la determinación de radioisótopos emisores gamma con energías entre 60 y 2000 keV, específicamente ^{137}Cs y ^{40}K (662 y 1460 keV respectivamente). La técnica de Fluorescencia de Rayos X (XRF-WD) se utilizó para obtener el contenido de óxidos mayoritarios. El análisis por ICP-MS se realizó para conocer las concentraciones de metales trazas. Se realizó la determinación de las partículas alfas totales mediante la técnica de Detección de Trazas Nucleares (NTD). **Resultados y Discusión:** La caracterización química de los sedimentos cubanos mediante las técnicas de XRF-WD e ICP-MS posibilitó la obtención de los contenidos totales de elementos mayoritarios y metales trazas. La técnica de NTD corroboró la presencia de los núcleos hijos de las cadenas de desintegración de los elementos Uranio y Torio. Mediante la espectrometría gamma con detectores de NaI (Tl) y de HPGe se obtuvieron los espectros gamma de cada muestra y se logró calcular los RCF con su respectiva desviación estándar, resultados que se compararon con estudios anteriores mostrando grandes diferencias entre ellos. Por último, se calcularon los Factores de Enriquecimiento (FE) y los Índices de Geoacumulación (I_{geo}) para los sedimentos marinos. Este tipo de estudios permite conocer las características químicas de los ecosistemas marinos, posibilitando la aplicación de las medidas ambientales adecuadas que no pongan en riesgo la salud de estos ambientes, ni el desarrollo socio-económico de las comunidades costeras.

ABSTRACT

All human activities, biomass metabolism and natural phenomena that occur on the surface or the interior of the Earth, are accompanied by emissions of gases, dissolved species and particulate matter. When these, diffuse to the atmosphere and integrate the different biogeochemical cycles that are developed on Earth, can be considered as contaminants, when they give risk or damage for the people. In aquatic ecosystems, the main contamination indicators are marine sediments, which constitute the primary repository of radionuclides and chemicals in the marine environment. For this reason, it is proposed to study the major elements content and the trace metals and radioactive isotopes concentration in Cuban marine sediments, since in high concentrations they may present a significant threat to the biosphere.

Materials and Methods: Samples were taken from the north and south coasts of Western Cuba. The marine sediments were processed by different analytical techniques that allowed to characterize them. Gamma Spectrometry was the method used for the determination of gamma-emitting radioisotopes with energies between 60 and 2000 keV, specifically ^{137}Cs and ^{40}K (662 and 1460 keV respectively). The X-Ray Fluorescence technique XRF-WD was used to obtain the major oxides content. ICP-MS analysis was performed to determine trace metal concentrations. The total alphas particles were obtained by the Nuclear Trace Detection technique (NTD).

Results and Discussion: The chemical characterization of the Cuban sediments using the XRF-WD and ICP-MS techniques allowed to obtain the major oxides contents and trace metals. The NTD technique corroborated the presence of the nuclear products from Uranium and Thorium disintegration chains. Gamma spectra of each sample were obtained by means of gamma spectrometry with NaI (TI) and HPGe detectors and the RCF was calculated with its respective standard deviation, results that were compared with previous studies, showing large differences between them. Finally, the Enrichment Factors (FE) and the Geoaccumulation Index (I_{geo}) were calculated for the marine sediments. This type of studies allows to know the chemical characteristics of the marine ecosystems, enabling the application of the appropriate environmental measures that don't endanger the health of these environments, nor the socio-economic development of the coastal communities.

INTRODUCCIÓN

La determinación de las características químicas de los ecosistemas acuáticos, el estudio del contenido de elementos mayoritarios, metales trazas e isótopos radiactivos, mediante el análisis de sedimentos marinos, es un tema de actualidad. Estos estudios, tienen como fin contribuir a la buena planificación, uso y desarrollo de nuevas industrias, reducir al mínimo el impacto del hombre sobre el medio ambiente y a su vez, establecer los niveles de concentración del elemento de interés, de tal forma que pueda existir en el medioambiente y no constituya una amenaza para la salud de la población.

Entre los radionúclidos naturales más estudiados, está el ^{40}K ($T_{1/2}=1.28 \times 10^9$ años), uno de los tres isótopos del potasio (K), con una abundancia isotópica de 0,0117%. En cualquier material en que esté presente este elemento existirá radioactividad asociada a este isótopo,³ a diferencia de otros radionúclidos naturales emisores alfas, que por lo general, se encuentran en muy bajas concentraciones, lo que dificulta la medición de los mismos. En el caso de radionúclidos artificiales, se presta especial atención al producto de fisión ^{137}Cs ($T_{1/2} = 30$ años), este isótopo comienza a aparecer en la atmósfera en concentraciones significativas a partir de la Segunda Guerra Mundial, su concentración se incrementa en la atmósfera, con la explosión de las bombas atómicas en Hiroshima y Nagasaki, con los posteriores accidentes en instalaciones nucleares y los diversos ensayos atmosféricos con armas nucleares, durante los años 1962 y 1963.⁴

Las características nucleares del ^{137}Cs y del ^{40}K posibilita la medición directa de sus concentraciones mediante espectrometría gamma. Siendo esta técnica ampliamente utilizada en estudios de radiactividad ambiental. Basado en esto, en el 2011 Navarrete y col. establecieron un indicador de contaminación radiactiva, tomando en cuenta la relación que existe entre radionúclidos antropogénicos como el ^{137}Cs y radionúclidos naturales como el ^{40}K . De esta forma el Coeficiente o Factor de Contaminación Radiactiva en Bq/g (RCF por sus siglas en inglés) se definió como ^{5,6,7}:

$$RCF = \frac{R_1(\text{Cs}-137) \times 100}{R_2(\text{K}-40)} \quad (1)$$

donde R_1 y R_2 corresponden a las desintegraciones por segundo de Cs-137 y K-40 respectivamente.

En el estudio realizado por Navarrete y col en el 2011, en sedimentos marinos de 10 puntos estratégicos del Golfo de México (Ver Figura A), se utilizó la Ecuación 1 para determinar los valores de RCF. Los resultados publicados por los investigadores, mostraron valores mínimos de contaminación radiactiva (aproximadamente de un 1 %) con respecto a la radiactividad natural, y presentaron pequeñas variaciones debido a las características de cada área de muestreo (corrientes marinas y profundidad escogida para la toma de cada muestra). Por esta razón, los autores recomendaron en este artículo, un estudio más amplio con mayor número de muestras a lo largo y ancho de los ecosistemas marinos, con el fin de medir condiciones de contaminación radiactiva a en zonas geográficamente cercanas al Golfo de México.^{6,7}



Figura A. Localización de los puntos de Muestreo en el Golfo de México.

Tabla A. Valores de RCF publicados.^{6,7}

Estaciones	Lati N/Long W	RCF (%)
# 1	25°51'06"/96°12'00"	0.73
# 2	25°51'06"/95°49'00"	1.17
# 3	25°51'06"/95°25'00"	1.21
# 4	25°19'48"/96°20'00"	0.79
# 5	25°19'48"/96°59'00"	1.09
# 6	24°56'54"/96°32'18"	0.58
# 7	24°28'30"/95°56'00"	0.68

Otro método de determinación de radionúclidos contaminantes, en este caso emisores alfas, consiste en la determinación de partículas alfas totales por el método de Detección de Trazas Nucleares (DTN), que, aunque es un método de análisis cualitativo, brinda información sobre la existencia de radionúclidos emisores alfas. Uno de los detectores más utilizados, es un polímero el *alilo diglicol carbonato* cuyo nombre comercial es CR-39 (Columbia Resin #39).⁸ Algunos autores plantean que este tipo de detectores de trazas nucleares (NTD) tienen alto potencial para nuevas aplicaciones en investigación radiológica ambiental y dosimetría.¹⁴ Estos, son capaces de registrar las partículas cargadas que interactúan con el plástico y las regiones dañadas producidas por esta interacción, se pueden visualizar con un microscopio óptico, luego de un tratamiento químico conocido como Grabado Químico (GQ). Las condiciones óptimas de GQ consisten en utilizar una solución de KOH 6.25 N y un baño de agua a 60 °C durante 16 horas. Este método cuenta con una buena eficiencia de detección y es adecuado para aplicaciones de Protección Radiológicas.⁹

Otro aspecto que resulta interesante en el estudio de muestras de sedimentos, es la determinación de los contenidos de metales trazas en los mismos, con el fin de saber si los valores de concentración, se encuentran por encima de los niveles normados para la región. El conocimiento de las propiedades y composición de los sedimentos, permite evaluar la condición de los ambientes marinos y reconocer eventuales perturbaciones derivadas de la acumulación de sustancias antropogénicas y naturales que puedan constituir riesgos para la salud del ecosistema. La técnica de Fluorescencia de Rayos X para el análisis de contenidos elementales ha mostrado buenos resultados; mientras que el análisis por ICP-MS ha permitido la obtención de las concentraciones de todos los metales trazas de manera precisa.¹⁰ Una vez determinadas las concentraciones de los distintos elementos de interés, se analiza si éstos se encuentran por encima de los niveles normados. Con este propósito, se realizan estudios que toman en cuenta la concentración del elemento en la corteza terrestre como referencia. El estudio de la acumulación o enriquecimiento de metales pesados en los suelos y sedimentos se basa en técnicas de normalización geoquímica, las cuales permiten conocer los Índices de Geoacumulación (Igeo) y los Factores de Enriquecimiento (FE).¹¹

Diseño de investigación

El interés de implementar el estudio de los sedimentos marinos en costas cubanas, tiene como propósito poder evaluar las características ambientales que incorporen directamente la

actividad antrópica como una variable relevante en el entendimiento de la condición actual de un ecosistema marino. Contar con un indicador adecuado para evaluar y comparar la contaminación radiactiva a escala planetaria, con el fin de pronosticar cuál serán los niveles de contaminación en el futuro y si la tasa irá en descenso a medida que se desintegre el ^{137}Cs presente desde 1945, cuando solo han pasado aproximadamente 2.3 tiempos de vida media.⁷ Para esto, la elección del método de estudio debe tener en cuenta la aplicabilidad del mismo, gastos de instrumentación y de personal necesarios.

Por esta razón el **Problema científico**: Necesidad de evaluar las características ambientales de los sedimentos marinos de aguas costeras cubanas y determinar el Coeficiente de Contaminación Radioactiva (RCF) en los mismos.

Enunciando como **Hipótesis** que La caracterización ambiental de estos sedimentos será posible mediante la integración de técnicas analíticas de medición con el desarrollo de un adecuado proceso de colección y tratamiento de los sedimentos marinos de aguas costeras cubanas, y la determinación del Coeficiente de Contaminación Radioactiva (RCF) en los mismos.

Siendo el **Objetivo General**: Evaluar las características ambientales de los sedimentos marinos de aguas costeras cubanas.

Con este fin las **Tareas propuestas** en esta investigación serán:

1. Seleccionar las áreas de muestreo de sedimentos marinos en la zona occidental cubana: litoral norte y litoral sur.
2. Colectar los sedimentos marinos de las áreas seleccionadas.
3. Obtener el contenido de elementos mayoritarios en los sedimentos marinos cubanos, mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos-X por dispersión en longitud de onda (XRF-WD).
4. Obtener los contenidos totales de metales trazas en los sedimentos marinos cubanos mediante la Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS).
5. Calcular los Factores de Enriquecimiento (FE) y los Índices de Geoacumulación (I_{geo}) en los sedimentos.
6. Determinar los niveles de radiactividad debido al ^{40}K y al ^{137}Cs por Espectrometría Gamma con detector de centelleo NaI(Tl).

7. Determinar los niveles de radiactividad debido al ^{40}K y al ^{137}Cs por Espectrometría Gamma con detector semiconductor de bajo fondo de Germanio Hiperpuro (HPGe).
8. Obtener los valores del Coeficiente de Contaminación Radiactiva (RCF) de las muestras de sedimentos en las costas norte y sur del Occidente de Cuba.
9. Comparar los valores de (RCF) obtenidos, con estudios anteriores realizados en el Golfo de México.
10. Obtener las partículas alfas totales mediante la técnica de Detección de Trazas Nucleares con detectores de CR-39.

CAPÍTULO I - MARCO TEÓRICO

I.1 CONTAMINACIÓN AMBIENTAL

Todo cambio significativo en la composición o condiciones normales de un medio, constituye una forma de contaminación. Existen muchas definiciones de contaminación ambiental, pero para fines prácticos, podemos considerarla como “...*la introducción o presencia de sustancias, organismos o formas de energía en ambientes o sustratos a los que no pertenecen o en cantidades superiores a las propias de dichos sustratos, por un tiempo suficiente y bajo condiciones tales, que esas sustancias interfieren con la salud y el bienestar de las personas, dañan los recursos naturales y alteran el equilibrio ecológico de la zona donde se encuentren*”.¹²

I.1.1 Clases de contaminación

La contaminación ambiental se puede clasificar de diversas maneras, las que se eligen conforme a los intereses del estudio. Las siguientes son las clasificaciones principales:¹²

a) Por el proceso que la causa

Si la contaminación es el resultado de un proceso en el cual los seres humanos no participan y por tanto no puede ser controlada, se le considera de origen natural. En cambio, si como resultado de las actividades humanas, dicho contaminante se encuentra en un medio al que no corresponde o en concentraciones por encima de los niveles naturales, tal como sucede con el dióxido de carbono en la atmósfera, la contaminación es de origen antropogénico.

b) Por el tipo de contaminante

Según esta clasificación los contaminantes pueden ser biológicos, físicos y químicos. Los contaminantes químicos son aquellos que alteran la composición del agua y/o reaccionan con ella. Los contaminantes biológicos son organismos, o microorganismos, que son dañinos o que se encuentran en exceso (plagas como los lirios acuáticos de rápida propagación), también pueden ser bacterias como la *Vibrio cholerae* que es la causante de la enfermedad infecto-contagiosa intestinal conocida como cólera. Los contaminantes físicos son aquellos que, al adicionarse al ambiente, su sola presencia altera la calidad de sus componentes, es decir son caracterizados por un intercambio de energía entre persona

y ambiente en una dimensión y/o velocidad tan alta que el organismo no es capaz de soportarlo, por ejemplo, el ruido, las vibraciones entre otros.

c) Por la naturaleza química del contaminante

Esta viene ligada al hecho de que los contaminantes químicos pueden ser de tipo orgánicos: como toxinas naturales e inorgánicos: como los polvos, los metales pesados, asbestos entre otros.

d) Por los efectos que causa

Algunos contaminantes pueden causar efectos indeseables en los seres vivos, a estos se les llama contaminantes tóxicos; mientras que los procedentes de organismos vivos y que causan efectos adversos de diversos tipos, son conocidos como toxinas.

e) Por la matriz que afecta

Dependiendo del medio donde se acumulen los contaminantes se puede hablar de contaminación atmosférica, del agua, de los alimentos, del suelo y de los sedimentos. Esta clasificación es la que más se emplea con fines de vigilancia y control legal. A su vez, puede tener sub-clasificaciones, por ejemplo, contaminación del agua subterránea, de suelos agrícolas, de sedimentos marinos y sedimentos terrestres.¹²

1.1.2 Contaminación Química

En la Introducción se mencionó, que la contaminación química aumentó considerablemente después de la Segunda Guerra Mundial, sobre todo como consecuencia del desarrollo tecnológico acelerado y el auge de la industria armamentista. Esta industrialización, trajo consigo varios cambios: el aumento de fuentes de contaminación química, la entrada masiva al medio de numerosas sustancias de origen sintético y desde luego la movilización de las mismas. Es así, como metales pesados, subproductos del petróleo, productos de fisión del combustible nuclear y otros, se incorporan en los ciclos biogeoquímicos y los desequilibran.

1.1.2.1 Contaminación radiactiva

La contaminación radiactiva, también llamada contaminación radiológica se define como “...la deposición o presencia de sustancias radiactivas en la superficie o el interior de sólidos, líquidos, gases, (incluido el cuerpo humano) donde la presencia de estas sustancias resulta indeseable”.¹³ Se puede ver que no es un fenómeno constante, varía de acuerdo a las condiciones y al tiempo, por lo que a menudo se puede clasificar de tres formas:¹⁴

- a) contaminación continua: existe en las minas de uranio, reactores nucleares y laboratorios en los que los seres humanos están bajo continua exposición a contaminantes radiactivos.
- b) contaminación accidental: existe durante la exposición accidental a radiaciones, producto del fallo de un equipo, fuga de radiación y el uso de equipos de protección defectuosos.
- c) contaminación ocasional: existe durante un experimento aislado o ensayo con sustancias nucleares.

La contaminación radiactiva que se ha extendido en la atmósfera y que hoy podemos medir, a menudo, se le conoce como “*fallout*” (polvo radiactivo). Muchas teorías plantean que la contaminación radioactiva o el incremento del “*fallout*” a escala global, se inició en 1945 con la primera prueba nuclear en Álamo Gordo, Nuevo México, EE.UU.; seguido de la explosión de las bombas nucleares en Hiroshima y Nagasaki, Japón. En ambos casos, se liberó a la atmósfera grandes cantidades de material radiactivo y productos de fisión del Uranio y el Plutonio. Por esta razón, a la hora de realizar cualquier análisis de determinación de contaminantes radiactivos, se deben tener en cuenta las características de la zona y si han ocurrido accidentes o pruebas nucleares en las cercanías de la misma. A continuación, en la Tabla 1, se resumen los accidentes nucleares más significativos de los últimos años.^{14,15}

Tabla 1 Accidentes y pruebas nucleares más importantes

Localización	Fecha	Características fundamentales
Windscale, Reino Unido	Octubre de 1957	Nivel 5 –Un incendio en uno de los dos reactores nucleares provocó liberación de radiaciones al medio, 518 km ² se contaminaron.
Montañas Ural, URSS	Octubre de 1958	Explosión de los desechos radiactivos en una fábrica de armas nucleares soviéticas, cerca de la ciudad de Kyshtym. Más de 10.000 personas son evacuadas por las autoridades, no se reportaron muertes.
Three Mile Island, USA,	Marzo de 1979	Nivel 7- Ocurrió la fusión nuclear parcial en uno de los dos reactores causados por sobrecalentamiento, son liberados agua y gases radiactivos, 140.000 personas fueron evacuadas por las autoridades. Este fue el peor accidente nuclear en ese país.
Chernóbil, Ucrania	Abril de 1986	Nivel 7.-Explosión de un reactor nuclear causado por el sobrecalentamiento. Los productos de fisión se dispersaron en la atmósfera. Este fue el peor accidente nuclear del país, y probablemente en el mundo. Muertes estimadas de alrededor de 16.000 personas.
Tokaimura, Japón	Marzo de 1997	Incendio y explosión causada por una fuga, al menos 35 trabajadores se contaminaron.
Kaimura, Japón	Septiembre de 1999.	Nivel 5. – Un error humano provocó una reacción nuclear en cadena descontrolada en una fábrica de procesamiento de uranio. Dos muertes reportadas y 50 personas recibieron sobredosis de radiación.
Blayais, Francia	Diciembre de 1999	Nivel 2.- Una instalación nuclear se inundó durante una tormenta. El exceso de agua interrumpe automáticamente la operación de 4 reactores y de las bombas de refrigeración de agua, con fusión parcial del núcleo.
Mihama, Japón	Agosto de 2004	4 muertos y 7 trabajadores con quemaduras por una fuga en el reactor.
Kashiwazaki, Japón	Julio de 2007	Un terremoto de 6,80 en la escala Richter provocó la liberación de agua y gases radiactivos, no se reportaron muertes; sin embargo, la planta continúa cerrada por verificación de los sistemas de seguridad.

Fukushima, Japón	Marzo de 2011	Nivel 6.- terremoto seguido de tsunami provocó fallos en las bombas de refrigeración de agua de los reactores. Agua y gas radiactivo se liberaron a la atmósfera, son evacuados los residentes alrededor de 32 kilómetros cuadrados, no hubo muertes por sobredosis de radiación.
------------------	---------------	---

Después de un accidente nuclear, una de las principales preocupaciones de salubridad, tiene que ver con el yodo radiactivo, presente en los productos de fisión nuclear, que se puede acumular en tiroides y que tiene una vida media de ocho días. Con este fin, se le administran a los afectados, yodo-127 no radiactivo y de esta forma se saturan las tiroides con un yoduro o sal de yodato. También se presta especial atención, a la contaminación del suelo con estroncio-90 y cesio-137, que tienen vidas medias de aproximadamente 30 años y que son los productos de fisión con mayor rendimiento en el ciclo del combustible nuclear (Ver Figura-Ia y Ib).

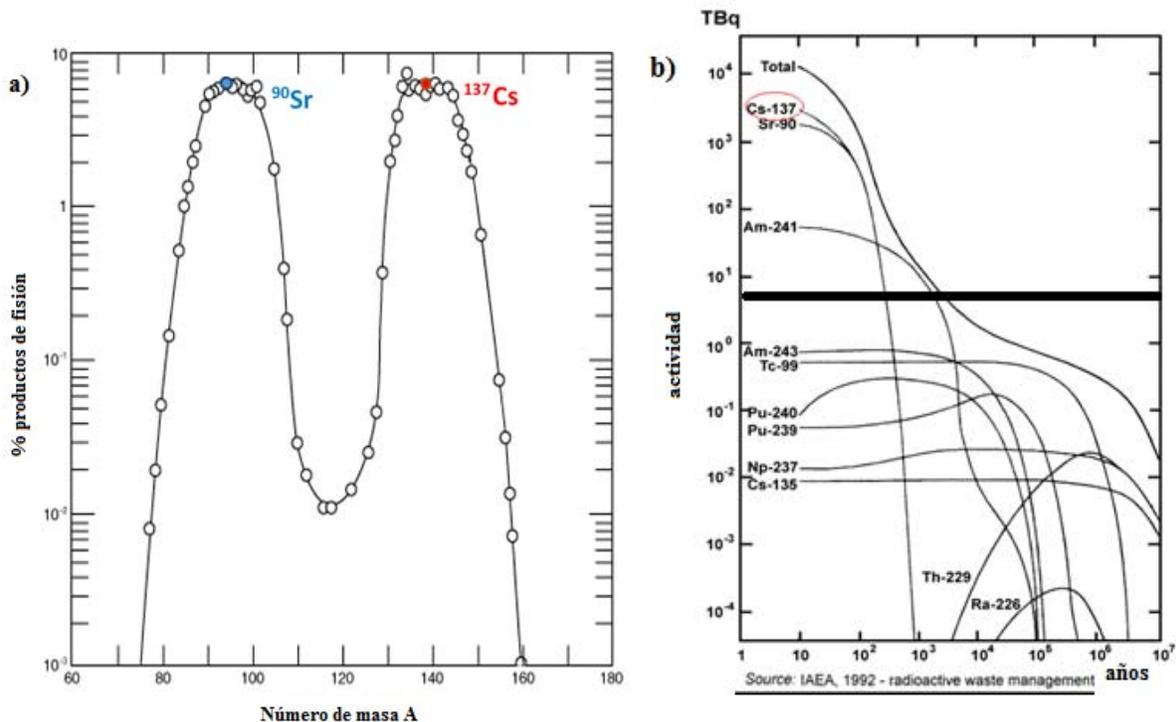


Figura-I a) Rendimiento de los productos de fisión del ^{235}U .
 I-b) actividad de los residuos de una tonelada de combustible nuclear gastado

1.1.2.2 Características del contaminante radiactivo antropogénico ^{137}Cs .

El cesio sólo tiene un isótopo natural el (^{133}Cs). Además de ^{133}Cs , tres isótopos de fisión están presentes en las barras de combustible nuclear gastado. Entre estos se encuentran los

isótopos: ^{134}Cs ($T_{1/2}= 2,07$ años), ^{135}Cs ($T_{1/2}= 2\ 106$ años) y el ^{137}Cs ($T_{1/2}= 30,1$ años), este último de gran interés debido a su vida media y a su emisión beta/gamma (Figura I-1). Este elemento es soluble en agua y es sumamente tóxico en cantidades ínfimas. Una vez liberado al medio ambiente, sigue estando presente durante muchos años, dada su vida media. Los niveles más altos de cesio-137 se encuentran en las capas superficiales del suelo, donde este es absorbido por las plantas, insectos y hongos, entrando a la cadena alimenticia local. Se plantea que el cesio en los suelos, se enlaza a los minerales de arcilla y puede permanecer inmóvil durante muchos años. El ^{137}Cs decae emitiendo partículas beta a un isómero nuclear metaestable de Ba-137. La energía de los fotones de Ba-137m es 662 keV lo que permite la medición de este contaminante por Espectrometría Gamma.¹⁶

El comportamiento biológico del Cs-137 es similar al del potasio. Después de entrar en el organismo, se distribuye uniformemente por todo el cuerpo, con mayor concentración en el tejido muscular y menor en los huesos. Este elemento ha sido ampliamente investigado, tanto dentro del ciclo del combustible nuclear (productos de fisión nuclear, el almacenamiento a largo plazo de los residuos radiactivos, reprocesamiento de combustibles gastados) así como también, en el campo de la investigación ambiental para la evaluación de las vidas medias de los isótopos de Cs. La comprensión de las posibles vías de liberación de estos isótopos ha sido posible, mediante el análisis de agua de mar, lagos y sedimentos marinos.¹⁷

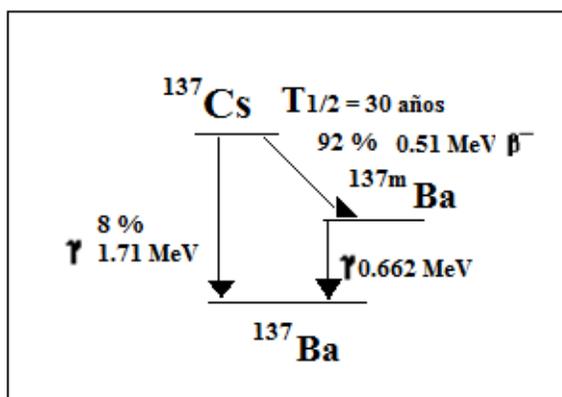


Figura I-1. Esquema de desintegración del ^{137}Cs

Para la cuantificación de este contaminante, varias técnicas han sido utilizadas. La Espectrometría Gamma, el Análisis por Activación de Neutrones, la Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente y otras. Sin embargo, cuando se desea conocer

la composición isotópica de Cs con alta precisión y exactitud, se deben usar técnicas de multicolección de espectrometría de masas, ya que es sabido que estas últimas tienen límites de sensibilidad adecuados para estudios ambientales y una menor variación estadística en los resultados.^{4, 10, 16}

En la mayoría de los casos, al igual que para las muestras de combustible nuclear gastado, la determinación directa de la composición isotópica de Cs por espectrometría de masas es obstaculizada por interferencias isobáricas en masas 134, 135, y 137 generada por la presencia de Ba-137. Como consecuencia de ello, la determinación de la composición isotópica de Cs requiere en primer lugar, su separación química de este elemento. Para este fin, se pueden usar resinas de intercambio iónico. Cabe mencionar, que el uso de estos procedimientos de separación cromatográfico tiene desventajas importantes en aplicaciones nucleares, ya que aumenta el tiempo de manipulación de muestras radiactivas y deben ser tratados los residuos radiactivos que se produzcan.¹⁰

Una vez establecida la técnica de medición, se debe conocer el movimiento del contaminante a través del aire, tierra, agua, biota. Este es un proceso complejo y a veces poco estudiado ya que sus interacciones con el medio y las modificaciones que puede sufrir en el mismo son disimiles y varían de acuerdo al elemento y a la matriz en que se encuentre. Así, el contaminante que es incorporado al ambiente interacciona con los elementos pertenecientes a él, se transporta a ciertas distancias dentro de ese medio y se trasfiere hacia otro. En cualquiera de estos pasos, el contaminante puede sufrir transformaciones o degradarse.^{18, 19}

1.1.2.3 Modelos de dispersión de los contaminantes.

Debido a la complejidad de los procesos de dispersión y transferencia de los contaminantes en los ecosistemas, se han utilizado modelos para simular los procesos reales. Estos modelos son simplificaciones de tales procesos y gracias a ellos se obtienen datos que sirven de estudio para predecir el comportamiento del fenómeno estudiado. En la práctica se utilizan dos tipos de modelos de transferencia y dispersión de los contaminantes en el medio ambiente:²⁰

Modelo dinámica o de compartimentos: en este modelo la movilización de un contaminante a través de diferentes medios y receptores se establece tomando como base un sistema abierto de compartimentos, que interaccionan unos con otros. La concentración del contaminante en cada compartimento se determina en función de los flujos de entrada y salida para cada uno

de ellos (coeficiente de transferencia). Las desventajas que presenta este modelo radican en la escasez de datos para determinar los coeficientes de transferencias (Figura I-2).

Modelo estático: En este modelo se relaciona la concentración del contaminante en un medio con su concentración en el medio anterior. La relación de estas dos concentraciones constituye el factor de concentración. Este último se obtiene experimentalmente o se infiere de los datos de la distribución del contaminante en el ambiente. Cuando la emisión del contaminante es continua, la concentración del mismo en el medio alcanza un estado de equilibrio dinámico y bajo estas condiciones los resultados obtenidos con ambos modelos son equivalentes.²⁰

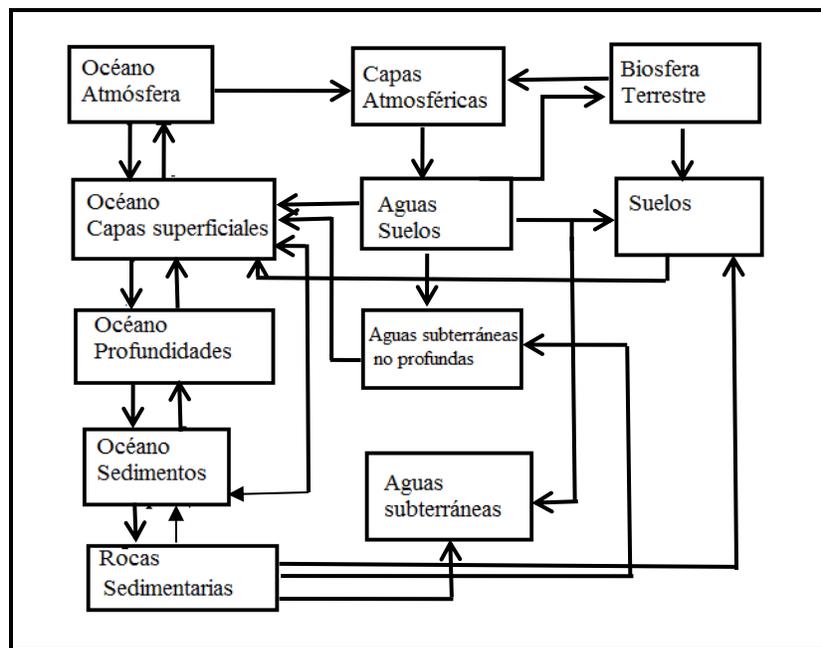


Figura I-2. Modelos de distribución del contaminante Cs-137

Se ha determinado que el Cs-137 es liberado a la atmósfera a través de tres formas fundamentales, mediante accidentes nucleares, pruebas nucleares o como subproducto del combustible nuclear. El contaminante se mueve en respuesta a diversos factores naturales y tecnológicos interrelacionados de forma rápida y los caminos podrán ser directos o complejos. Las acciones climáticas, los procesos geoquímicos, el movimiento del agua y la actividad biológica darán inicio al proceso de formación de suelos y sedimentos, donde se encontrarán cantidad apreciable de materia orgánica formada básicamente, a partir de la descomposición de restos vegetales. Esta materia orgánica en el suelo actúa como un estabilizador, manteniendo muchas partículas inorgánicas unidas como agregados.²⁰

Posteriormente en el ambiente sub-superficial, el transporte del contaminante será dependiente del movimiento de las aguas subterráneas. Estas aguas que se acumulan a lo largo del tiempo, en los poros y fracturas de los sedimentos y rocas integran un sistema dinámico, donde el movimiento del contaminante se verá afectado por la distribución temporal y espacial de la misma. Esta agua, al alcanzar la superficie del suelo, se mueve por la acción de la gravedad hacia los puntos más bajos del terreno, alcanzando directamente los ríos, lagos y océanos. Una parte de ella se infiltra a través del suelo o rocas (zona no saturada), arrastrando consigo los distintos sustratos. Es así como la mayoría de los contaminantes quedan atrapados en los sedimentos, que pueden retardar el movimiento de los contaminantes sin atenuar su concentración.^{20,21,22}

En la naturaleza, lo más común, es que muchos de estos procesos ocurran de forma simultánea. En muchos casos, el contaminante es arrastrado nuevamente hacia la superficie, lo que implica que a la hora de trabajar con sedimentos sea importante tener en cuenta los errores que puedan existir, de acuerdo a las variaciones locales en las tasas de sedimentación, el contenido de material particulado y las cantidades material orgánico.²²

1.1.3 Radiactividad natural

El hombre siempre ha estado expuesto a fuentes naturales de radiaciones ionizantes: rayos cósmicos (de origen extraterrestre); materiales radiactivos que se hallan en la corteza terrestre, muchos de los cuales están incorporados a materiales de construcción, al aire y a los alimentos, e incluso sustancias radiactivas que se encuentran en el interior del organismo humano como son el potasio-40 (^{40}K) y el carbono-14 (^{14}C).

El Comité Científico de las Naciones Unidas para el Estudio de los Efectos de las Radiaciones Atómicas (UNSCEAR por sus siglas en inglés) hace estimaciones de manera regular de las dosis recibidas por un adulto promedio debido a fuentes naturales y da un valor medio de 2,4 mSv al año.

Esta radiación forma parte del medio ambiente y se le denomina radiación de fondo o radiación natural, se estima que se distribuye teniendo en cuenta cuatro fuentes fundamentales de radiación (Figura I-3). Según el gráfico circular mostrado en esta figura, la contribución fundamental se debe al gas radón. En el Capítulo I.2 se explicarán más a detalle algunos conceptos sobre radiactividad, así como las unidades utilizadas para medirla.²¹

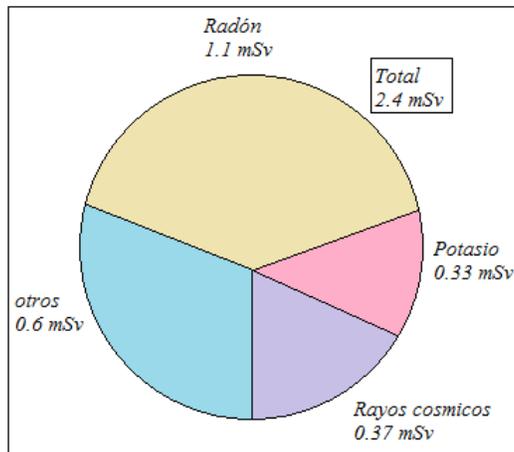


Figura I-3. Dosis debida a fuentes naturales para un adulto.²¹

La dosis debida a fuentes naturales es variable y depende de diversos factores como:

- La altura sobre el nivel del mar, pues la radiación es retenida en parte por la atmósfera. La gente que vive en las grandes alturas recibe dosis mucho más elevadas de radiación externa, en algunos casos llega a ser hasta de un 50% superior al valor medio.
- Contenido de material radiactivo en el suelo o materiales de construcción utilizados. Existen zonas, como por ejemplo las graníticas, cuyo contenido en material radiactivo es elevado y por tanto contribuyen a una mayor dosis en la población residente en ella.
- La evolución tecnológica, ya que esta modifica la exposición del hombre a las radiaciones. Un ejemplo se puede observar en la combustión del carbón, aquí se liberan a la atmósfera trazas de material radiactivo natural; en el uso de fertilizantes fosfatados también aumenta la irradiación debido a los radionúclidos naturales que contienen.²¹

Se puede concluir, que existen gran variedad de radionúclidos de forma natural en el medio ambiente. Todos los materiales de la corteza terrestre incluyen nucleídos radiactivos. La energía liberada por la actividad de estos elementos en las profundidades es la que contribuye a dar forma a la corteza y al mantenimiento de la temperatura interna de la Tierra. La energía proviene esencialmente del decaimiento de los isótopos radiactivos del uranio, del torio y del Potasio que están presentes en rocas, suelos y sedimentos.

Estas fuentes naturales, también pueden ser clasificadas, a menudo, se dividen en:

- radiación cósmica proveniente del espacio exterior fuera de nuestro sistema solar (protones, partículas alfa, neutrones). Es radiación de alta energía (2000 MeV) y se ha

comprobado su capacidad de penetración hasta más de 1 kilómetro bajo la superficie de la tierra.

- radionúclidos cosmogénicos formados por la interacción entre la radiación cósmica, elementos presentes en la atmósfera y las aguas naturales, llegando a formar alrededor de 13 radionúclidos (los más importantes son el carbono-14, berilio-7 y 10, sodio-22 y tritio).
- radiación terrestre proveniente de los elementos radiactivos presentes en las aguas y en la corteza terrestre desde la formación del planeta (series o familias radiactivas del uranio-238, torio-232 y actinio-228 que en total suman 42 radionúclidos). Además, existen 18 radionúclidos que decaen por una sola etapa como el potasio-40 y que tienen un período de semidesintegración mayor a los 100 millones de años, por lo que son llamados radioisótopos primordiales.²¹

El uranio está disperso en rocas y suelos de la corteza terrestre en bajas concentraciones, de unas pocas partes por millón (ppm). El uranio-238 es el progenitor de una larga familia o serie de radionúclidos de diversos elementos, que decaen en sucesión hasta alcanzar el isótopo estable Pb-206. Entre los productos de decaimiento está el gas radiactivo Rn-222, el cual se considera de gran interés, por su alta movilidad en la atmósfera, donde puede emitir radiación ionizante. El torio-232, también está disperso en el suelo y es progenitor de otra serie radiactiva que da lugar, entre otros, al radón-220, otro isótopo del gas radón, a veces llamado, Torón. Por otro lado, el potasio, mucho más común que el uranio o el torio, presenta el 2.4 % en peso de la corteza terrestre, siendo el séptimo elemento más abundante.²¹

1.1.3.1 Características del radioisótopo primordial ⁴⁰K.

Se conocen diecisiete isótopos de potasio, tres de ellos naturales ³⁹K (93,3 %), ⁴⁰K (0,011 %) y ⁴¹K (6,7 %). El isótopo ⁴⁰K, con un tiempo de vida media de $1,278 \times 10^9$ años, decae mediante captura electrónica hacia un estado excitado del ⁴⁰Ar (11,2 %) este último en el proceso de des-excitación emite un cuanto gamma de 1460,81 keV, y el 88,8 % restante decae mediante desintegración β a ⁴⁰Ca (Ver Figura I-4).^{3,23}

La desintegración del ⁴⁰K en ⁴⁰Ar se emplea como método para la datación de rocas. El método K-Ar convencional se usa en la hipótesis de que las rocas no contenían argón cuando se formaron y que el formado no escapó de ellas, sino que fue retenido. De esta forma el argón presente, se supone que proviene completa y exclusivamente de la desintegración del

potasio. La medición de la cantidad de $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ es adecuado para determinar la edad de minerales como el feldespato volcánico, moscovita, biotita y hornablenda y en general las muestras de rocas volcánicas e intrusivas que no han sufrido alteración.²³

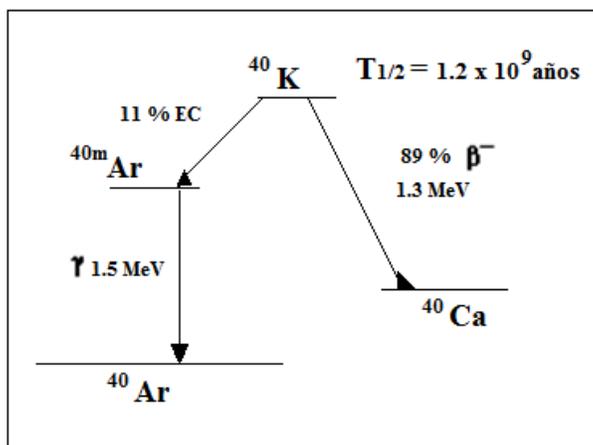


Figura I-4. Esquema de desintegración del ^{40}K

1.1.3.2 Medios receptores

El problema de identificar fuentes de contaminación antropogénicas en ecosistemas marinos ha sido intensamente estudiado en las últimas décadas. El ciclo geoquímico de los productos químicos antropogénicos en el medio marino se determina en gran medida por sus interacciones con los sedimentos. Los sedimentos actúan como integradores y amplificadores de las concentraciones de estos elementos en las aguas y juegan un papel importante en las zonas de estuarios y en aguas poco profundas. Por esta razón, esta matriz ha sido ampliamente usada para identificar fuentes de contaminación, medir el grado de las mismas, y para diagnosticar la calidad ambiental de sistemas acuáticos.

El uso de sedimentos para definir áreas de contaminación radioactiva se ha informado en varios estudios, algunos dirigidos principalmente a la delimitación de zonas de contaminación.²⁴ La variación de las concentraciones en sedimentos se produce de acuerdo a la tasa de deposición del isótopo, la tasa de sedimentación de partículas, la naturaleza y el tamaño de la partícula, así como también la presencia o ausencia de materia orgánica. Es por esto que la mayoría de los estudios emplean métodos de digestión completa de las muestras.²⁵ No obstante, es importante mencionar que los sedimentos se consideran contaminados cuando los niveles de concentración se encuentran por encima de los límites establecidos de acuerdo a la región y al tipo de sedimento.

Tomando en cuenta todo lo anterior planteado, se puede afirmar, que en la actualidad la contaminación radiactiva puede ser medida mediante la detección radiactiva de muestras ambientales, como los sedimentos marinos. En este tipo de muestras, se puede observar una apreciable concentración de isótopos radiactivos naturales como el ^{40}K . Por lo tanto, comparando la radiactividad de los productos de fisión tales como ^{137}Cs con la radiactividad natural, se puede evaluar esta magnitud, y obtener el porcentaje de contaminación radiactiva en sedimentos marinos. Es importante destacar que, la determinación de la concentración de estos elementos en la biomasa, permite la localización de una región contaminada, ayuda a predecir los efectos del contaminante en el ecosistema y los posibles riesgos que puede traer el mismo en concentraciones elevadas, para la salud humana. En principio cualquier nivel de radiación puede producir problemas de salud, dependiendo de la dosis, del tiempo de exposición y otros factores (edad, sexo, estado físico). Los criterios para determinar los umbrales de peligrosidad de las radiaciones sobre la salud han variado a lo largo del tiempo. La dosis máxima permitida (DMP) según la Comisión Internacional de Protección Radiológica, para la población general es de 1 mSv por año y para trabajadores en ambientes con radiación es de hasta a 50 mSv por año. En estudios ambientales los niveles siempre son inferiores a estos valores establecidos, aunque pueden variar los resultados en dependencia del sitio de muestreo si es cercano a plantas nucleares donde hayan ocurrido accidentes.

I.2 RADIATIVIDAD

La radiactividad fue descubierta hace 120 años, en 1896 por Henri Becquerel, como consecuencia directa del descubrimiento de los rayos X por Röntgen, meses antes. El término actual *Radiactividad*, no aparece sino un año después en una publicación de Pierre y Marie Curie sobre sus investigaciones de la química de la peblenda, un mineral con alto contenido de Uranio y Radio. Desde esa época, las propiedades fisicoquímicas de las radiaciones, los materiales que emiten radiaciones y sus aplicaciones han sido ampliamente estudiadas.²⁶

Se plantea, que la materia es radiactiva cuando los núcleos emiten partículas nucleares o radiación electromagnética característica (sin masa ni carga), con intercambio de energía al mismo tiempo. A su vez, al proceso espontáneo por el cual los núcleos emiten partículas o rayos electromagnéticos perdiendo masa o pura energía y convirtiéndose en otro elemento o en el mismo elemento, pero en un estado energético diferente, se le conoce como *decaimiento radiactivo*.²⁶

1.2.1 Clasificación de las radiaciones emitidas

La radiación que se propaga en forma de ondas electromagnéticas (rayos UV, rayos gamma, rayos X), se llama radiación electromagnética, mientras que la radiación transmitida en forma de partículas subatómicas es llamada radiación corpuscular (partículas α , partículas β , neutrones), estas últimas se mueven a gran velocidad, con transporte de energía. Atendiendo a esto, se puede clasificar las radiaciones emitidas por un núcleo, de acuerdo a varios criterios.

1.2.1.1 De acuerdo al tipo de partículas que emiten

- a. Radiación alfa (α): consiste en la emisión de una partícula α o átomo de Helio, es la asociación de 2 neutrones con 2 protones. Las partículas alfas tienen una masa de 4 u.m.a.
- b. Radiación beta (β): consiste en la emisión de partículas β , estas son de masa despreciable (masa del electrón ~ 0.000549 u.m.a.) y pueden presentar carga positiva o negativa (positrones o electrones).
- c. Radiación gamma (γ): consiste en la emisión de radiación electromagnética, similar a los rayos X, la luz, ondas de radio, pero con menor longitud de onda y por ende mayor energía. Los rayos gamma, son a menudo llamados fotones gamma, cuando se consideran como paquetes de energía con valor constante emitido por un núcleo al decaer.

- d. Radiación neutrónica: consiste en la emisión de neutrones, que son partículas sin carga y una masa aproximada de 1 u.m.a. Esta emisión se produce durante los eventos de fisión nuclear de metales pesados o por reacciones nucleares en cadena.

1.2.1.2 De acuerdo a la energía

- a. La radiación más energética es la radiación gamma, los rayos γ tienen energías bien definidas ya que son producidas por la transición entre niveles de energía del átomo.

1.2.1.3 De acuerdo al grado de ionización

- a. Aquellas radiaciones, con energía suficiente para ionizar la materia, extrayendo los electrones de sus estados ligados al átomo se les llamara radiaciones ionizantes. En caso contrario se habla de radiación no ionizante. El carácter ionizante o no ionizante de la radiación es independiente de su naturaleza corpuscular u ondulatoria. La trayectoria de las partículas alfa en su paso por el medio es muy corta, debido a su tamaño y peso, su ionización específica es muy alta. Entregan su energía en gran número de colisiones.
- b. Las partículas β , por otra parte, son mucho más pequeñas y ligeras que las alfa y se mueven rápidamente por lo que causan menor ionización específica durante su trayectoria.

1.2.1.4 De acuerdo al poder de penetración

- a. La radiación γ será muy penetrante debido a que los fotones no tienen carga eléctrica. Por esto se dice que los materiales de número atómico y densidad alta protegen mejor de los rayos γ , por tanto el espesor del blindaje varía en dependencia de la energía del mismo.
- b. Las partículas β emitidas por un radioisótopo, pueden tener valores de energía muy variables. Por lo que, en dependencia de esto, las más energéticas podrán atravesar los mayores espesores de materiales y las menos energética serán absorbidas por él.
- c. Las partículas alfa por otro lado tienen un alcance o rango de partículas en el material mucho menor. Por ejemplo, una partícula de 3 MeV tiene un alcance de 1.6 cm en aire, por lo tanto, puede ser parada por una hoja de aluminio de 0.015 mm de espesor.²⁶

1.2.2 Unidades de radiación

Si se desea cuantificar la radiación ionizante proveniente de una fuente, o relacionar las medidas específicas del campo de radiación con cambios físicos, químicos o biológicos que pueden afectar a un organismo, se deben conocer unidades y conceptos establecidos por la Comisión Internacional de Unidades y Medidas de la Radiación o por la Comisión

Internacional de Protección Radiológica. A continuación, se describen las unidades fundamentales que suelen emplearse en este campo.²⁷

1.2.2.1 Unidades de Actividad

La magnitud más utilizada y más conocida es la *Actividad* de una muestra, en este caso la unidad según el *SI* (Sistema Internacional de Unidades) es el *Becquerel* (Bq) que equivale a una desintegración por segundo (dps).

Todavía se utiliza la unidad de *Curie* (Ci) que se define como la actividad de 1 g de isótopo de ²²⁶Ra, lo que equivale a 3.7×10^{10} dps y aunque la misma ya está en desuso sigue siendo la unidad tradicional para cuantificar actividad y es muy importante conocerla.

1.2.2.2 Unidades de dosis

La magnitud relacionada con la interacción de la radiación y la absorción o deposición de la misma en un elemento de masa dado, se conoce como *dosis absorbida* y la unidad utilizada para cuantificarla es el *Gray* (Gy) que equivale a la absorción de 1 Joule/kg. También se puede utilizar el *rad* que equivale a la absorción de 100 erg/g, por lo que $1 \text{ Gy} = 100 \text{ rad}$.

Si se considera que tan rápido se absorbe la radiación, el alcance y otros factores, se utiliza la *dosis equivalente* cuya unidad es el Sievert (Sv), $1 \text{ Sv} = 1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg}$. En la Tabla 1.2 se resumen las principales unidades utilizadas para cuantificar las radiaciones ionizantes.

Tabla 1.2. Unidades establecidas para cuantificar la radiación²⁷

Unidad	Equivalencia	Descripción
Becquerel (Bq)	1 dps	Actividad
Curie (Ci)	3.7×10^{10} Bq	Actividad
Gray (Gy)	1 J/kg	Dosis absorbida
Sievert (Sv)	1 J/kg	Dosis equivalente
Röntgen (R)	2.58×10^{-4} C/kg	Exposición a la radiación

1.2.3 Medición de partículas alfa

Para la cuantificación de las partículas alfas, se utilizan diversos métodos que pueden ir, desde la Espectrometría Alfa con el uso de equipamientos complejos y trabajosos procedimientos radioquímicos de separación, hasta el uso de materiales poliméricos, extremadamente asequibles, que actúan como detectores de partículas alfas.²⁸

La Espectrometría Alfa es una técnica que permite determinar de forma precisa los isótopos hijos del uranio y del torio en una muestra, incluso cuando están presentes en muy bajos

niveles de concentración. Sin embargo, a diferencia de otros tipos de radiaciones más penetrantes que requieren para su detección un tratamiento mínimo de las muestras, la Espectrometría Alfa implica la preparación de fuentes radiactivas de espesor fino y homogéneo. Para ello, es necesario extraer de la matriz una cantidad suficiente de los radionúclidos a determinar y con un rendimiento conocido, para hacer la determinación cuantitativa de los mismos de manera adecuada. Una de las desventajas de esta técnica es que cuando los radionúclidos de interés emiten partículas alfas próximas en energía y son isótopos de elementos distintos, es necesario hacer una separación por elementos, para evitar en lo posible, las interferencias espectrales.

En el espectro de distribución de energía de las partículas alfas se muestran los picos correspondientes a la energía característica de cada radionúclido. De este modo, en el espectro de estas partículas, se observan pulsos de un solo tamaño correspondientes a la naturaleza monoenergéticas de la radiación. Ver Figura I.2^{28,29}

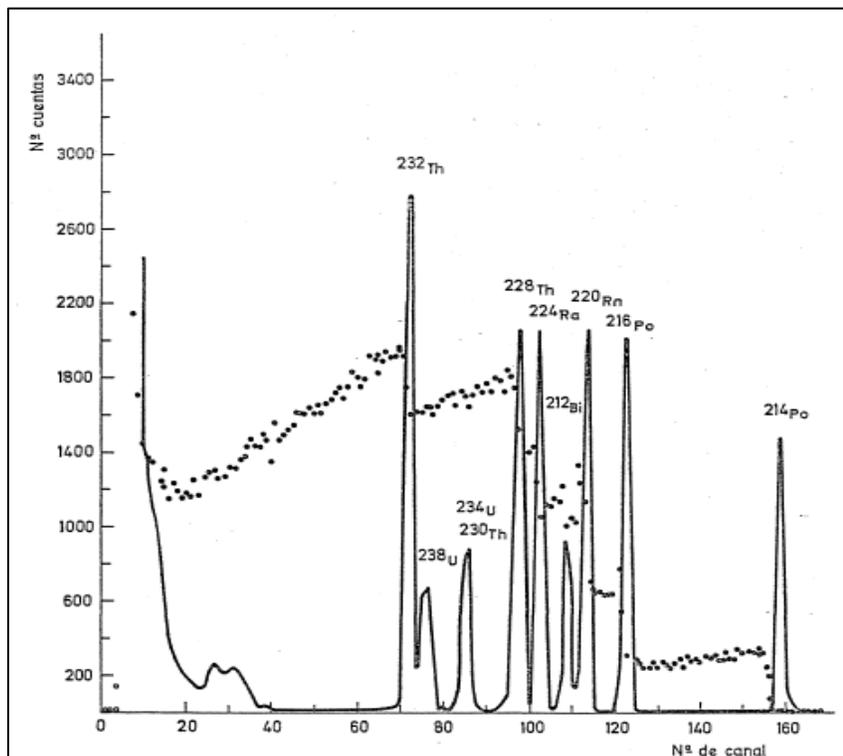


Figura I.2 Espectro alfa de fuentes fina de la serie radiactiva del ^{232}Th .

Es así, que producto de las dificultades de esta técnica, y por ende de la obtención del espectro alfa, se buscan nuevas formas de medición de estas partículas.

En 1958, Young descubre una técnica particularmente sencilla para agrandar el daño o huella latente producido por partículas cargadas en dieléctricos al observar cavidades grabadas en la superficie de un cristal de fluoruro de litio, que había sido irradiado con fragmentos de fisión y sometido posteriormente a un ataque químico con una mezcla de ácido fluorhídrico y acético.³⁰

Pero no es hasta 1962, en el que R. L. Fleischer et. al comenzaron sus estudios referentes al daño producido por partículas cargadas en sólidos. A partir de ese momento, el método de revelado de trazas en sólidos por Detección de Trazas Nucleares, con posterior ataque químico, ha tenido grandes avances tanto en lo referente al comportamiento de los materiales detectores, como en el método de ataque químico y en las aplicaciones de estos.^{31,32} Un detector de Trazas Nucleares de (NTD, por sus siglas en inglés), es básicamente un material sólido dieléctrico, el cual es sometido a una irradiación y luego a un ataque químico para incrementar el tamaño de las huellas latentes. La diferencia en la velocidad de ataque de revelado entre estas dos regiones, crea canales de daño que aparecen como perforaciones del material, de diámetros del orden de las decenas de micrómetros, y que pueden ser observados con un microscopio óptico común. Generalmente, se utilizan materiales poliméricos que tienen como ventajas la alta sensibilidad de registro, el bajo costo, el fácil manejo del material, el gran tiempo de exposición que puede estar y el permanente grabado de las trazas en el mismo. Esto hace, que sean adecuados para muestras con bajos niveles de actividad, como las muestras ambientales.³²

El polímero CR-39 se utiliza como detector y se obtiene mediante la polimerización del monómero Alil diglicol carbonato ($C_{12}H_{18}O_7$). Como resultado del proceso de polimerización, se obtiene un material de gran homogeneidad e isotropía, formado por largas cadenas, enlazadas entre sí, que dan lugar a una estructura pseudocristalina, característica de los plásticos denominados “thermoset”.

El CR-39 es además extremadamente quebradizo, ópticamente puro y resistente a casi todos los agentes químicos, exceptuando las bases fuertes y los ácidos altamente oxidantes, al reaccionar con estos, se descompone sin diluirse. Su bajo umbral de registro permite la detección de partículas (alfa, protones), incluso de energía elevada. Todas estas propiedades, hacen del CR-39, el polímero detector de trazas nucleares más exitoso y ampliamente usado en el mundo.

1.2.4 Espectro de las partículas Beta

Las características de las partículas β , (β^- electrones y β^+ positrones) hacen que, en el espectro de energía de estas, se observe una gráfica totalmente diferente al de las partículas alfas, ya que las partículas beta de un emisor dado tienen alcances variables de energía hasta un valor máximo, mostrando un espectro continuo de energía, dado por el cambio de masa ocurrido en la transformación nuclear. Esto se ha intentado explicar, postulando la existencia de partículas subnucleares inestables conocidas como neutrinos y antineutrinos, que no poseen ni masa ni carga. Así, de acuerdo a esta teoría, la energía es compartida entre la partícula electrónica (β^-) y el antineutrino ($\bar{\nu}_e$) o la partícula positrónica (β^+) y el neutrino (ν_e) en proporciones variables dando lugar a un espectro continuo cuando se traza la gráfica de energía contra número de partículas detectadas.²⁹ En la Figura I.2-1 se puede observar el espectro de energía del ^{210}Bi :

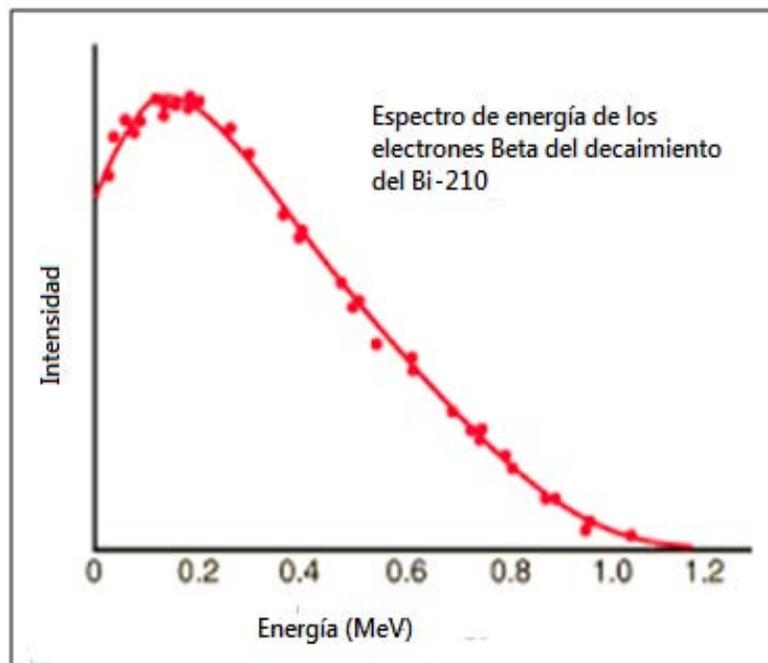


Figura I.2-1 Espectro característico del emisor beta ^{210}Bi (Ver referencia electrónica)³

Hasta aquí, se ha visto de manera general las características fundamentales de los espectros obtenidos para radioisótopos emisores alfa y beta. Para un análisis completo de esta temática, solo faltaría revisar lo concerniente al estudio de los espectros de los radionúclidos emisores gamma.

1.2.5 Interacción de la radiación gamma con la materia.

En el análisis del comportamiento de la radiación gamma, en su interacción con la materia, debemos tener en cuenta la dualidad onda-corpúsculo característica fundamental del comportamiento de las radiaciones electromagnéticas que hace que estas, interactúen con la materia mediante varios procesos, pero tres de ellos son los más importantes:

- El *Efecto Fotoeléctrico* que ocurre cuando se trata de radiaciones electromagnéticas de baja energía, aproximadamente se reconocen valores de energía del cuanto gamma (E_γ) menores de 1 MeV y en donde este entrega toda la energía en un solo acto y es absorbido completamente, esto hace que se expulse un electrón de su órbita (fotoelectrón), con una energía igual a la diferencia entre la E_γ y la energía umbral o energía de enlace que mantiene unido el electrón al átomo.
- El *Efecto Compton* que ocurre para radiaciones electromagnéticas de energías medias de 1 a 1,5 MeV, en este proceso, el cuanto gamma no es absorbido completamente, sino que, al interactuar con el material expulsa un electrón y a su vez desvía su trayectoria continuando la misma con menor energía, por ende, mayor longitud de onda y menor frecuencia. Se dice en este caso que el cuanto gamma es dispersado.
- *Producción de Pares* ocurre cuando la energía del cuanto gamma incidente es muy alta, aproximadamente valores $E_\gamma > 1.5$ MeV. Al ser absorbido por la materia, el cuanto gamma se transforma en masa y produce dos partículas β una negativa y otra positiva. Ambas partículas coexisten formando lo que se conoce como pseudo-átomo, hasta que se aniquila el par produciéndose dos cuantos gamma con energías de 0.511 MeV cada uno. A este último, proceso se le conoce como *aniquilación positrónica* y se considera el inverso de la producción de pares.²⁶

1.2.5.1 Absorción de rayos gamma

Hasta el momento se ha descrito que, al interaccionar la radiación electromagnética con la materia, pueden ocurrir distintos procesos, brevemente explicados en la sección anterior. La ley que explica matemáticamente como decrece exponencialmente la intensidad de la radiación transmitida (I) con el espesor del material absorbente (X) se presenta en la Ecuación 2, que presenta además el término correspondiente al coeficiente de absorción del material (μ) que debe ser siempre tomado en cuenta. Esta expresión obedece a una cinética de primer orden, por lo tanto, los rayos γ serán absorbidos según una la ley exponencial:

$$I = I_0 e^{-\mu X} \quad (2)$$

donde μ : coeficiente de absorción lineal del material, X : el espesor en cm del medio, I_0 : intensidad inicial medida en cuentas por unidad de tiempo, I : intensidad transmitida después de atravesar el material.²⁶

Basado en este principio, surge la idea de que, si los rayos γ son absorbidos por el detector adecuado, esta energía se puede transformar en pulso de corriente, cuya altura será proporcional a la energía del rayo gamma absorbido. Así, registrando sucesivamente pulsos producidos por rayos γ de energías dadas, se puede trazar un diagrama de energía de las radiaciones en función de la actividad detectada, el cual mostrará los picos característicos correspondientes en cada caso. A este tipo de diagrama se le conoce como espectro gamma. En la Figura I.2-2 se pueden observar las principales zonas que caracterizan a un espectro gamma. Aquí se evidencia como las fracciones de energía absorbidas son variables y pueden producir pulsos más pequeños. Por ejemplo, una zona muy característica es la llamada borde de Compton y que corresponde a radiaciones que han entregado solo parte de su energía.²⁶ El valor de 0.662 MeV corresponde al del fotopico de ^{137}Cs causado por efecto fotoeléctrico de fotones de dicha energía (emitidos por el cesio) con electrones del cristal

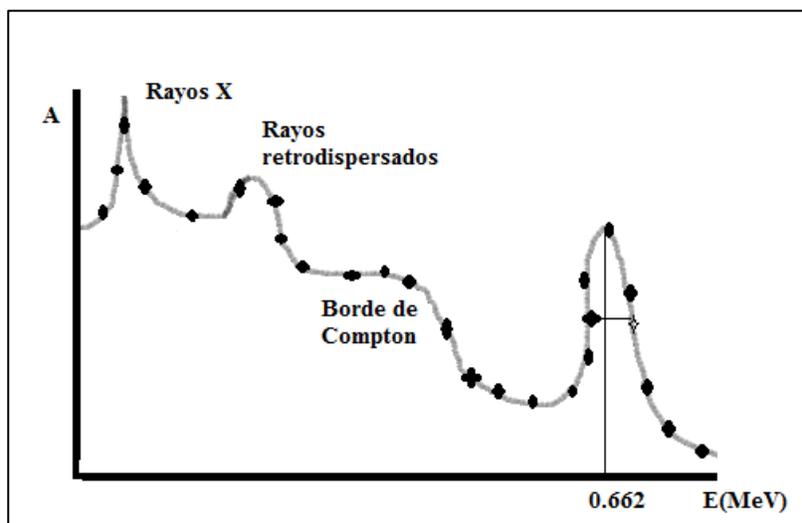


Figura I.2-2 Dibujo que simula el espectro gamma del ^{137}Cs

1.2.6 Espectrometría Gamma

Usualmente los niveles de radionúclidos en ecosistemas marinos son bajos, lo que conlleva a la utilización de técnicas analíticas con adecuada sensibilidad. La Espectrometría Gamma es un método de análisis para la determinación de radioisótopos emisores gamma con

energías entre 60 y 2000 keV en una amplia variedad de matrices. Entre estas se incluyen muestras ambientales como: agua, sedimento, vegetales y muestras de origen animal. Puede ser empleada para la vigilancia radiológica ambiental o para el monitoreo radiológico que se hace durante la operación de plantas, ensayos y accidentes nucleares.^{26,33}

El adecuado uso de las técnicas para la detección de radiaciones es vital, ya que constituye un punto importante al realizar cualquier estudio de radioisótopos, ya sea con fines de caracterizarlos físico-químicamente o conocer sus propiedades nucleares para posibles aplicaciones en investigación científica, industria y otras.

1.2.6.1 Detectores de radiactividad gamma

Los detectores de radiactividad, son instrumentos que proporcionan, con variada eficiencia, datos acerca del número de núcleos que decaen por unidad de tiempo en una muestra radiactiva y de la energía de las radiaciones que es absorbida por la misma.

De acuerdo a las características de la muestra radiactiva y al principio físico que rige, existen tres clases fundamentales de detectores: los que recolectan iones producidos cuando las radiaciones atraviesan un medio gaseoso, los que detectan la transformación de pulsos de electricidad de la fosforescencia cuando las radiaciones son absorbidas por materiales centellantes y por último los que se basan en el comportamiento de materiales semiconductores de corriente. Para el estudio que concierne, se abordará más adelante, las características de los dos últimos, ya que son los más utilizados para la medición de las radiaciones provenientes de emisores gamma.

Las características generales para todos los tipos de detectores son:

Sensibilidad: capacidad de producir una señal utilizable para un tipo de radiación y energía. Depende de diversos factores, de la sección eficaz, para reacciones de ionización en el material detector, de la masa del detector y del ruido intrínseco del mismo.

Respuesta del detector: Además de detectar la presencia de una radiación, muchos detectores, son capaces de proveer información acerca de la energía de la radiación. Esto se debe, a que el número de ionizaciones producidas en el detector, es proporcional a la energía entregada por la radiación incidente en el volumen del detector. Si el material detector tiene un volumen y una densidad tal que la radiación incidente es totalmente absorbida, entonces la cantidad de ionizaciones da una medida de la energía de la radiación incidente. Por tanto, si asumimos que la forma del pulso no cambia de un evento a otro, entonces esta integral es

directamente proporcional a la altura de la señal. La relación entre la energía de la radiación y la altura del pulso de salida se denomina respuesta del detector. Idealmente, es deseable que la respuesta del detector sea lineal (al menos en un intervalo de energías), hecho que facilita la conversión de altura de pulso a energía.

Resolución en energía: Esta es una característica fundamental que depende del detector y consiste en la capacidad del detector para distinguir entre dos energías próximas entre sí. En general, la resolución (Figura I.2-3a), puede medirse exponiendo el detector a una radiación monoenergética y observando el espectro resultante. La resolución se da en términos del ancho a la altura media del pico (Full Width at Half Maximum (FWHM) por sus siglas en inglés).²⁶

Eficiencia del detector: Cuando hablamos de detección de la radiación, se tienen en cuenta dos tipos de eficiencia: la eficiencia absoluta y la intrínseca.

La eficiencia absoluta (o total) se define como la fracción de eventos emitidos por la fuente que son registrados por el detector.

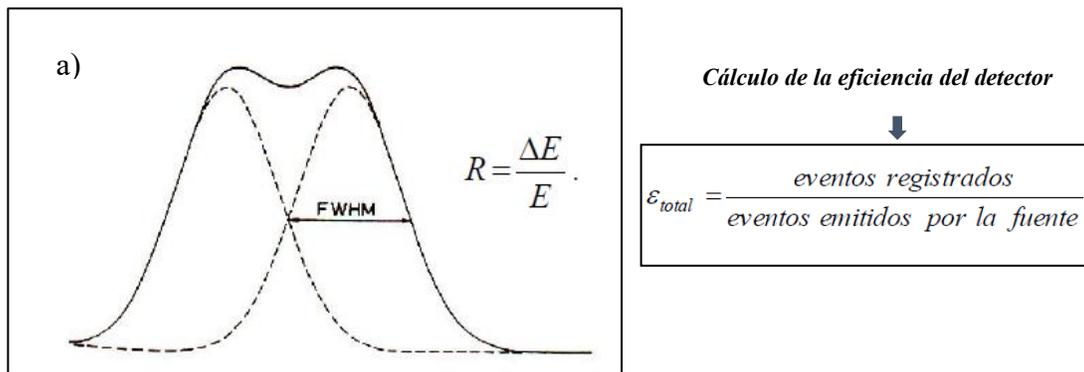


Figura I.2-3. a) Definición de resolución de energía (R)

Respuesta Temporal y tiempo muerto: Una característica muy importante de un detector es su tiempo de respuesta. Este es el tiempo que le toma al detector formar una señal luego de la llegada de la radiación incidente. Esta característica es de suma importancia para aplicaciones temporales. Para estos casos es necesario que la señal forme un pulso de rápido crecimiento, de forma tal que el momento en que arribó la señal al detector quede precisamente establecido. La duración de la señal es también importante. Durante este período, un segundo evento puede no ser aceptado (el detector es insensible) o una segunda señal puede sumarse a la primera, dando lugar a una altura de pulso que no se corresponde

con la energía de la radiación incidente. Estos efectos contribuyen al tiempo muerto del detector y limita la cantidad de eventos detectables por unidad de tiempo.

La calibración de los detectores en energía, eficiencia y FWHM se realiza en el laboratorio mediante el uso de patrones de radionúclidos, los cuales emiten radiación con energías características y cumplen con la actividad recomendada por las normas ISO 4037-1:1996- parte 1 (Anexo 5 y 6).²⁶

1.2.6.2 Detectores de centello

De todos los tipos de detectores, los centelladores son los más utilizados para la detección de la radiación. Esto se basan en que ciertos materiales, al ser alcanzados por una partícula nuclear o radiación, emiten un pequeño flash de luz, un “centelleo”. Si estos materiales son acoplados a un dispositivo amplificador (tubo fotomultiplicador), estos centelleos pueden ser convertidos en pulsos eléctricos, y pueden ser analizados. En la historia, se reconoce como primer ejemplo del uso de un cristal centellador para la detección de partículas, el “Espintariscopio” inventado por Sir William Crookes en 1903.³⁴ Consistía en una placa de ZnS, la cual producía pequeños destellos al ser golpeada por partículas alfas. No obstante, se dice que este detector nunca fue demasiado popular, era tedioso de emplear y con la aparición de los detectores gaseosos, el dispositivo cayó en desuso. En 1944, Curran y Baker resucitaron el instrumento,³⁵ reemplazando algunas de sus partes e incorporando el tubo fotomultiplicador. Los débiles centelleos podían ahora ser contados eficientemente. Este hecho constituyó el nacimiento del detector centellador eléctrico.

Los elementos básicos que constituyen un detector centellador se muestran en la Figura.I.2-4. Generalmente, la composición consiste en: un material centellador ópticamente acoplado a un fotomultiplicador, amplificador de la señal, sistema electrónico y computadora. Así, cuando la radiación pasa a través del cristal centellador, excita los átomos y moléculas, provocando la emisión de fotones. Estos son transmitidos al fotomultiplicador, donde son convertidos en un débil haz de fotoelectrones, el cual luego es amplificado por un sistema multiplicador. La señal de corriente así obtenida, es luego analizada por un sistema electrónico.

La propiedad del cristal centellador, que permite su uso, es conocida como luminiscencia. Estos materiales, al ser expuestos a ciertas formas de energía (luz, calor, radiaciones), absorben esta energía y la remiten en forma de luz, a la cual el fotocátodo es sensible. Al

proceso de reemisión, que ocurre inmediatamente después de la absorción, se denomina fluorescencia. Pero cabe señalar que, si la reemisión es retardada, el proceso se conoce como fosforescencia.²⁶

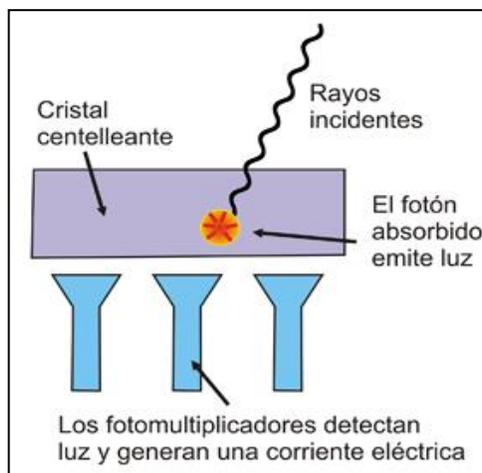


Figura I.2-4. Diagrama esquemático del proceso que ocurre en un detector centellador

Los materiales centelladores, usados como detectores, se pueden clasificar de seis formas: cristales orgánicos, líquidos orgánicos, plásticos, cristales inorgánicos, gases y vidrios. Los más importantes son los centelladores inorgánicos, constituidos fundamentalmente, por cristales de haluros alcalinos que contienen una impureza activadora en muy baja concentración. El material más utilizado es el yoduro de sodio activado con talio [NaI (Tl)], donde el Tl es la impureza. Estos cristales se caracterizan por tener una alta densidad (3.67 g/cm^3) y por presentar un buen poder de frenado de la radiación, así como una mayor salida lumínica, lo que resulta en una mejor resolución en energías. Estas características, convierten a estos cristales en altamente apropiados para la detección de rayos γ . Aunque no es el objetivo de este trabajo, describir el proceso de emisión lumínica en estos cristales, se debe señalar que, el mecanismo de centelleo puede ser entendido a partir de la Teoría de Bandas Electrónicas de Sólidos.²⁶

En resumen, un buen detector centellador debe cumplir ciertas condiciones, como alta eficiencia en la conversión de energía de excitación en radiación fluorescente, transparencia del material a esta radiación para permitir su transmisión al fototubo, emisión en un rango espectral consistente con el rango de respuesta del fotomultiplicador y un corto tiempo de decaimiento.

1.2.6.3 Detectores semiconductores

Es conocido, que las estructuras cristalinas de elementos como silicio o germanio, que presentan cuatro electrones de valencia son muy homogéneas, ya que todos sus electrones participan en la formación del enlace químico. Por lo tanto, la capacidad de conductividad eléctrica de estos materiales, es muy restringida. Pero si se introducen como impurezas, en la red cristalina, átomos con mayor o menor cantidad de electrones de valencia, por ejemplo, el fósforo que tiene cinco electrones de valencia, se puede romper la regularidad del sólido y lograr que el mismo cambie algunas de sus propiedades físico-químicas.

Así, se pueden construir dos tipos de cristales aquellos que presentan exceso de electrones, conocidos como cristales tipo **n**, y los que presentan exceso de huecos conocidos, conocidos como cristales tipo **p**. Si ambos tipos de cristales se ponen en contacto, se establece un potencial entre ellos y en la zona de unión, los electrones en exceso del donante ocuparan los sitios vacíos del receptor, creando una estructura homogénea no conductora. Si a esta estructura, se le aplica un voltaje externo incrementando la capa no conductora, que a su vez puede ser atravesada por radiación ionizante, se formarán pares electrón libre-hueco en la estructura cristalina. Los electrones libres los cuales emigran de inmediato hacia el polo positivo, fluyendo a su vez, a un flujo de corriente de tiempo 10^{-8} segundos aproximadamente, estos pulsos de corrientes, pueden ser clasificados de acuerdo a su tamaño y ser contados finalmente por un equipo.²⁶

Los procedimientos para fabricar semiconductores tipo **p-n**, por lo general, se basan en difundir fósforo en un cristal de silicio conteniendo trazas de alguna impureza tipo p. Otros materiales, muy usados como donadores, son el Litio, el Arsénico y como receptores, el Boro y el Oro. Los detectores semiconductores más utilizados son los de Ge-Li o Si-Li, debido a su óptimo funcionamiento, aún cuando se necesitan bajas temperaturas para la conservación de la propiedad semiconductor. El dispositivo que se utiliza, para proporcionar la baja temperatura, se le llama criostato y consiste en un contenedor con doble pared y vacío entre ambas, que permite el aislamiento térmico, con una prolongación horizontal en la parte superior donde se coloca el detector que es enfriado continuamente por un gas licuado, que puede ser nitrógeno líquido o aire, puesto en el criostato.²⁶

En la obtención de espectros gamma, estos materiales, presentan mayor resolución que los cristales centelladores de NaI(Tl). No obstante, debido al volumen relativamente reducido

de la zona de detección, incluso cuando el material sea más denso que el NaI(Tl), la eficiencia o el porcentaje de las cuentas obtenidas en el sistema, en relación al número de desintegraciones por unidad de tiempo en la muestra, resulta menor. Esta última característica unida a los altos costos de adquisición y dificultades de conservación de este tipo de detectores, hace que se continúen usando, para la espectrometría gamma, los detectores de centelleo.

1.2.6.4 Detectores semiconductores hiperpuros

Otro tipo de semiconductores muy utilizado, son los que sus componentes presentan muy alto grado de pureza. Estos detectores reciben la denominación de “hiperpuros”, ya sean de germanio o silicio, son ampliamente utilizados en espectrometría γ de alta resolución. La detección por germanio hiperpuro, tiene como principio, el uso del semiconductor de germanio como medio ionizable.

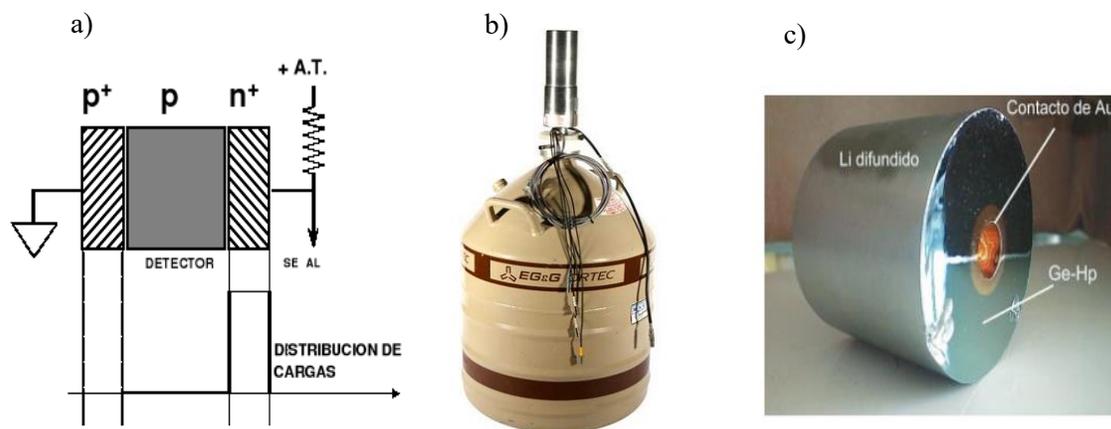


Figura 1.2-5 a) Zonas del detector de HPGe, b) Detector con asistencia de nitrógeno líquido para su enfriamiento, c) Cristal de Germanio Hiperpuro

El funcionamiento se asemeja a una cámara de ionización, en donde se establece un campo eléctrico para hacer migrar las partículas cargadas a los electrodos y producir así los pulsos eléctricos que van a ser procesados electrónicamente.³⁶

La configuración básica de un detector de germanio hiperpuro (HPGe) es del tipo $n^+ - p - p^+$ (la designación + corresponde a alto grado de dopaje). La zona n^+ , está generalmente constituida, por un depósito de Litio logrado por evaporación y al cual se le hace migrar, ligeramente, por efecto térmico. La zona de carga espacial, queda constituida en la zona de unión $n^+ - p$

polarizada en inversa por un depósito metálico adecuado y el contacto p^+ . Polarizando negativamente con valores suficientemente altos de tensión, la zona p^+ respecto a la zona n^+ , puede lograrse, que la zona de carga espacial se extienda a todo lo largo de la región p y que los tiempos de colección se reduzcan, suficientemente, para minimizar la recombinación de pares electrón-hueco que degradan la resolución (Figura I.2-5a). Para la obtención de semiconductores, de muy alto grado de pureza, debe recurrirse a técnicas sofisticadas de purificación.³⁷

Aunque actualmente, los costos de estos equipos son elevados, la principal ventaja que presentan frente a los compensados con Litio, reside, en que si bien deben ser operados a bajas temperaturas (a efectos de no permitir la elevación de corriente a través de los mismos), no se requiere su almacenamiento en esas condiciones ya que no existe el peligro de la redifusión del Litio por efectos térmicos.

En la Figura I.2-5b-5c se presenta un detector de Germanio Hiperpuro. El costo depende del volumen del cristal, existiendo algunos, con una eficiencia relativa del 50 %, y un costo mayor a los 50,000 dólares. Se utilizan para medir radiación gamma, principalmente en aplicaciones de análisis por activación con neutrones, determinación de radiación presente en alimentos, suelo o agua, y en experimentos de física nuclear.^{36,37}

Finalmente, se puede decir, que el detector de HPGe presenta mayor resolución de sus picos si se compara con el detector de centelleo. El detector semiconductor de HPGe permite resolver dos picos de valores cercanos de energía y detectar una mezcla de material nuclear. No obstante, si bien el HPGe presenta muy buena resolución, tiene menor eficiencia que el detector de centelleo NaI(Tl). La eficiencia, de los detectores semiconductores, decrece exponencialmente con la energía, lo que trae consigo menor sensibilidad y la constante operación que garantice las bajas temperaturas de medición. Es por esta razón que, al realizar una medición, el punto principal a tomar en cuenta son las necesidades aplicativas, ya sea contar con alta resolución de los picos o con mayor sensibilidad.

1.2.6.5 Aplicaciones de la espectrometría gamma.

Varios artículos, describen resultados satisfactorios con el uso de la Espectrometría Gamma como herramienta analítica para la evaluación y cuantificación de contaminantes radiactivos en el medio ambiente marino. En Cuba, a partir de la década de los 90 (siglo XX), comienzan a realizarse investigaciones en ecosistemas costeros. Se realizaron estudios de fechado de

sedimentos por detección de ^{210}Pb en las bahías de La Habana³⁸ y Cienfuegos³³ y en el estuario del río Sagua la Grande.²⁵ Sin embargo, en contraste con la situación internacional, los estudios de contaminación por radionúclidos, en sedimentos marinos de las costas cubanas, son muy pocos ya que las investigaciones realizadas hasta hoy, han tenido como objetivo solo el estudio de flujos atmosféricos de radionúclidos artificiales, como los reportes de Alonso- Hernández y col. sobre los flujos atmosféricos, de ^{137}Cs en Cienfuegos, entre los años 1994 y el 2002.³³

Por otro lado, en México continúa siendo una herramienta muy útil y en la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México se han realizados estudios no solo en matrices ambientales (dígase agua, suelos y sedimentos), sino también en alimentos como café; en productos de uso cotidiano como el talco, en todos los casos, encontrándose resultados novedosos e interesantes.^{6,23}

CAPÍTULO II

Materiales y Métodos

Generalidades

En el procesamiento de las muestras, para los análisis geoquímicos e isotópicos, se llevaron a cabo diversos procedimientos para la obtención de datos de concentraciones de elementos mayoritarios, elementos trazas y relaciones isotópicas confiables, que presentaran el menor intervalo de error posible. En todos los casos, se hizo uso de procedimientos que requieren de gran precisión, concentración, gran disponibilidad de tiempo, un adecuado tratamiento y limpieza de los instrumentos a utilizar.

Los procedimientos analíticos utilizados, engloban desde la recolección de las muestras de sedimentos marinos, el secado, tamizado, lavado, pulverización y digestión química hasta la medición en equipos de Fluorescencia de Rayos X (XRF-WD), Espectrómetros de Masas (ICP-MS) y Espectrómetros Gamma. Una parte de los procedimientos se realizó en el Laboratorio Universitario de Geoquímica Isotópica (LUGIS), del Instituto de Geofísica y la otra en Laboratorio de Química Nuclear, de la Facultad de Química, ambos ubicados en la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

2.1 Muestreo

Entre las cuestiones fundamentales a resolver, en el muestreo de sedimentos, están las relacionadas con la elección del punto en que éste se va a realizar. Lógicamente, se precisa un punto que reúna condiciones de representatividad, sin embargo, dado el carácter inestable y estacional del depósito sedimentario, sobre todo en el caso de sedimentos de orilla, esta elección no siempre es sencilla y, en ocasiones, un punto considerado representativo durante un determinado período de tiempo, puede dejar de serlo. Para paliar la posible falta de representatividad, de una muestra concreta, se considera la obtención de una muestra compuesta, siendo tema de discusión el número de submuestras que deben conformarla.

Los puntos de muestreo, en general, son definidos por sus coordenadas y la profundidad a la que se tome la muestra, en este caso, fueron seleccionados cuatro puntos fundamentales, dos en la costa norte y dos en la costa sur, ambos ubicados, en la zona occidental de la isla de Cuba.^{39,40}



Figura II. Localización de la zona Occidental de Cuba.

1) **Playa Guanabo:** lugar poblado que pertenece al municipio La Habana del Este, en la provincia La Habana, ubicado a 23.171° de latitud norte y -82.127° de longitud oeste (en grados decimales).



Figura II-1. Localización en la costa norte occidental de la Playa Guanabo.

2) **Playa Náutico:** lugar poblado que pertenece al municipio Plaza de la Revolución, en la provincia La Habana, ubicado a 23.097° de latitud norte y -82.451° de longitud oeste. A

continuación, se muestra en la Figura II-1. Localización en la costa norte occidental de la Playa Náutico.



Figura II-2. Localización en la costa norte occidental de la Playa Náutico

3) **Playa Bibijagua:** lugar poblado que pertenece al municipio Isla de la Juventud, ubicado a 21.889° de latitud norte y -82.727° de longitud oeste.

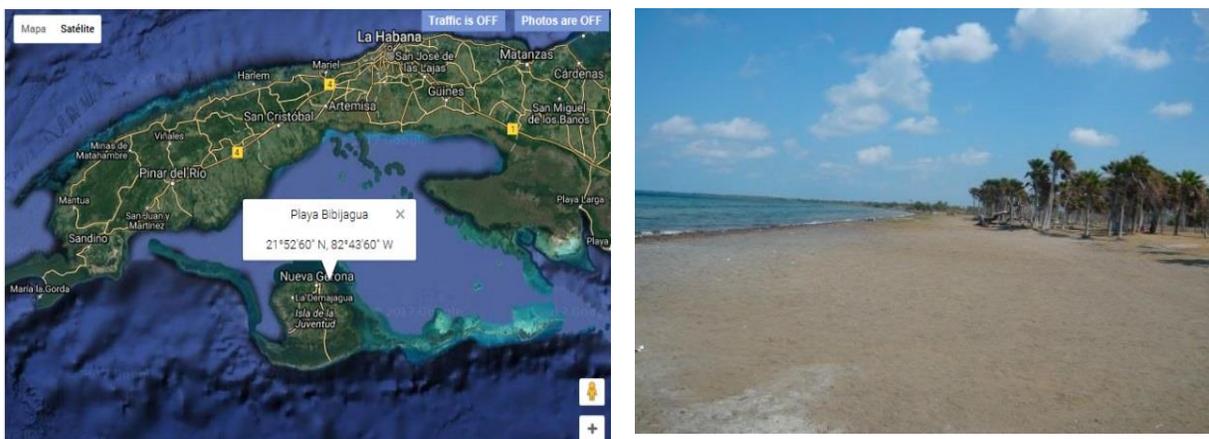


Figura II-3. Localización en la costa sur occidental de la Playa Bibijagua.

4) **Surgidero de Batabanó:** lugar poblado ubicado al sur y al oeste de la capital de la isla, que pertenece al municipio de Batabanó en la provincia Mayabeque, ubicado a 22.698° de latitud; y -82.293° de longitud. Es el principal puerto de cabotaje y pesquero en la costa sur de la provincia de Mayabeque.

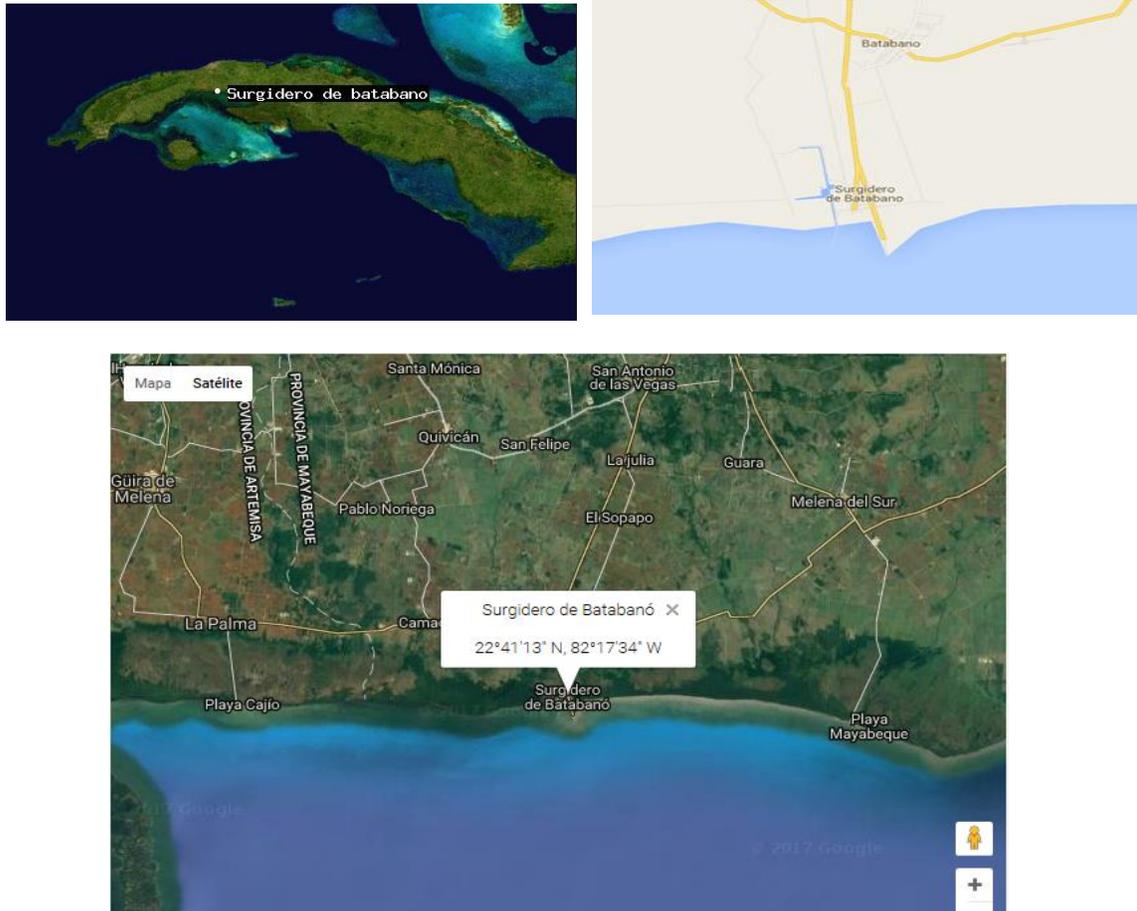


Figura II-4. Localización en la costa sur occidental del Surgidero de Batabanó.

Se explicaba que, a la hora de la toma de las muestras, y para ciertos propósitos, a veces es mejor analizar mezclas de muestras puntuales tomadas, simultáneamente, en diferentes puntos, o lo más cercanas posible. Esto permite, evaluar la composición promedio de los sedimentos marinos, usando una mezcla de muestras que representan varios puntos. La toma de las muestras se realizó en forma de estrella, este método permite lograr fracciones representativas del lugar. Otro punto muy importante es el instrumento seleccionado, este debe estar acorde al estudio que se quiera realizar.⁴¹ En este caso, el muestreo se realizó a una distancia aproximada de 100 metros de la costa y de 1 a 1,5 metros de profundidad. Dado

que este procedimiento, permite el muestreo de la capa superficial de sedimentos, los instrumentos necesarios se encuentran entre los más sencillos del mercado.

Así, el más adecuado resulto ser el de tipo “recogedor” que son los más asequibles,⁴¹ las palas de sedimentos y las dragas. Las muestras fueron colectadas y guardadas en frascos de frasco de vidrio boca ancha lavado con ácido nítrico 1 + 1 (un volumen de ácido concentrado + un volumen de agua destilada).

2.2 Secado y tamizado de las muestras.

Para el secado de las muestras se utilizó un horno convencional marca LAB-LINE Inc. Los sedimentos fueron secados durante 3 días a 40°C hasta total sequedad. Posteriormente, las muestras se pasaron por un tamiz de 2000 µm, con el fin de eliminar algunos restos de conchas y piedras que no permitieran el correcto llenado de los Marinelli. Luego, fueron transvasados a los contenedores y se procedió con la medición en los espectrómetros gamma.

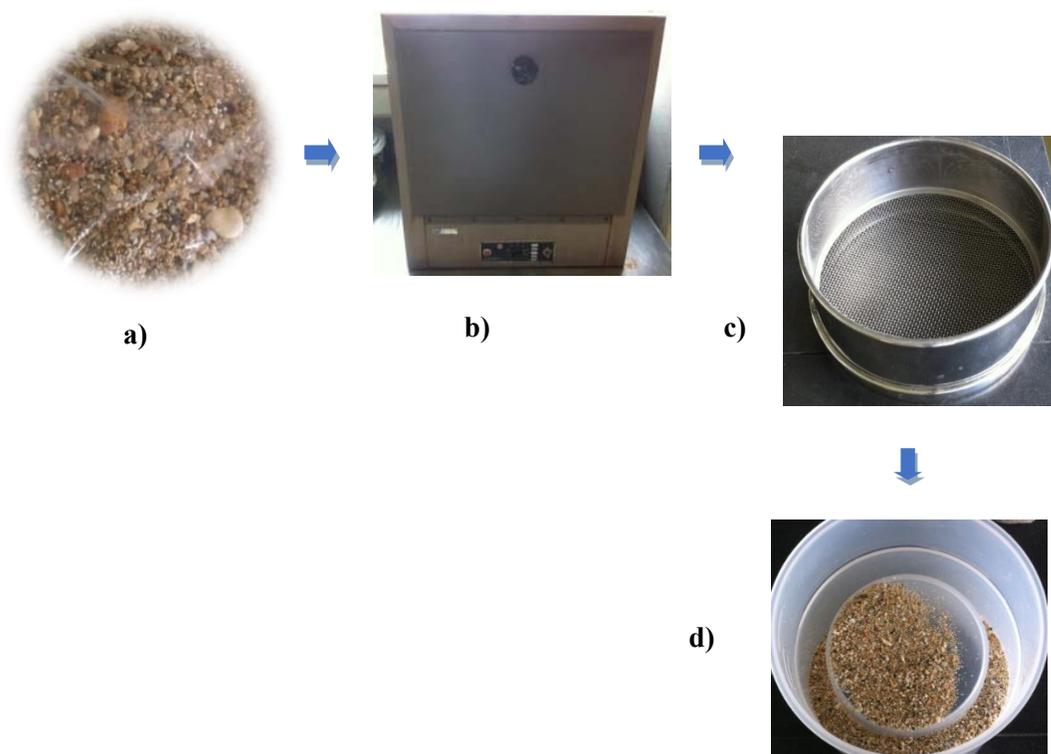


Figura II-5. a) sedimentos marinos b) estufa de secado c) tamiz de 2000 µm d) contenedor Marinelli



Figura II-6 Geometría del Contenedor Marinelli

2.3 Pulverización de las muestras.

Para los análisis de Fluorescencia de Rayos X e ICP-MS se deben pulverizar las muestras, para posterior digestión de las mismas. Antes de pulverizarlas, el equipo Pulverizador de Anillos de acero, debe lavarse cuidadosamente con suficiente jabón y agua potable, luego enjuagarse con agua destilada. Finalmente, se debe secar cada pieza con aire comprimido para evitar la adherencia de muestra, en las paredes del contenedor de acero. Este procedimiento de limpieza se debe realizar por muestra para evitar contaminación cruzada entre las mismas.^{42,43}



Figura II-7 Muestras pulverizadas (1), fraccionamiento de las muestras (2), equipo pulverizador (3).

En el pulverizador de anillos, las muestras se dejan por 45 segundos aproximadamente para obtener un polvo con tamaño de grano menor a $60\ \mu\text{m}$, para lograr mejor homogenización de las perlas para XRF-WD y facilitar la digestión de las muestras para ICP-MS. El polvo resultante, se colecta en una hoja de papel limpia y se deposita en bolsas previamente rotuladas. Es importante destacar, que antes de depositar la muestra en cada bolsa, se debe homogenizar la misma y tomar una fracción representativa en cada caso.

2.4 Digestión química de las muestras

Las digestiones ácidas en recipientes abiertos constituyen la técnica más común de descomposición de muestras para muchos laboratorios analíticos. Para la obtención de resultados confiables los procedimientos deben llevarse a cabo dentro de laboratorios de química ultrapura que indispensablemente cuenten con cuartos al vacío y filtros especiales para mantener el aire con cierta pureza. Los productos químicos usados (HCl, HNO₃, HF y HClO₄) pueden ser de calidad "supra pur" o ser de grado analítico, en cuyo caso deberán bidestilarse. El agua debe ser siempre producida de forma continua por el laboratorio destilándose 1 y 3 veces o desionizándose produciendo agua de calidad MR y MQ. Por esta razón, la digestión química de las muestras se realizó en el Laboratorio de Química Ultrapura del Instituto de Geología de la UNAM y según el protocolo interno del mismo para elementos tierras raras. Para los controles de calidad se preparó un blanco de reactivos (2% de ácido nítrico tridestilado), un blanco del método (2% de ácido nítrico tridestilado) y un estándar de verificación (concentración de 25 ppb para todos los elementos) (Ver referencia electrónica 2 para más información).

El proceso de digestión se lleva a cabo en un recipiente abierto sobre parrilla de calentamiento a 150°C, que debe ser colocada dentro de una campana de extracción de gases. Los pasos a seguir se enumeran a continuación

1. Secar las muestras durante la noche a 80°C
2. Pesar 0.5 g en vasos Pyrex de 50 o 100 ml y humedecer con un poco de HNO₃ tridestilado diluido al 2 %.
3. Adicionar lentamente 5 ml de HNO₃
4. Evaporar en parrilla de calentamiento a 125°C hasta observar formación de pasta cristalina (2 a 3 horas).
5. Repetir el paso 3 las veces que sea necesario, hasta que la muestra quede totalmente digerida, sin olvidar la evaporación correspondiente a cada adición de ácido.
6. Aforar la solución a 50 ml con HNO₃ y 10 µg/l de la solución utilizada como estándar interno.
7. Transferir a botella limpia de polipropileno para su posterior análisis.

Debido a que, en la mayoría del material geológico, los metales tierras raras se encuentran en bajas concentraciones, obtener su valor cuantitativo no resulta trivial. Los métodos de

preparación de las muestras deben estar bien optimizados y estandarizados para garantizar mayores recobrados y a su vez menor incertidumbre en los resultados.

Está demostrado que, con un buen proceso de preparación y digestión de las muestras, la técnica de ICP-MS muestra resultados precisos y reproducibles.⁴⁵

2.5 Análisis de elementos mayoritarios por Fluorescencia de Rayos X

Las cuatro muestras de sedimentos marinos fueron analizadas en el Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X (LFRX) del Instituto de Geofísica, obteniendo en cada caso las concentraciones de los elementos mayoritarios en forma de óxidos: SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, NaO, K₂O, P₂O₅.

El fundamento del análisis de Fluorescencia de Rayos X, radica en la medición de la energía de la radiación emitida en transiciones energéticas. Esto se puede describir en dos etapas fundamentales: la excitación, que consiste en el choque de un fotón de rayos X con un electrón de las capas internas del átomo. Esto provoca la expulsión de dicho electrón y deja al átomo en un estado excitado, a esta excitación producida por estos fotones provenientes del tubo de rayos X se le conoce como radiación primaria. La emisión que ocurre cuando el átomo tiende a volver a su estado fundamental, por ser los estados excitados inestables, produciendo un reordenamiento de la distribución electrónica acompañada de emisión de energía de rayos X secundarios, es llamado Fluorescencia de Rayos X.⁴⁴

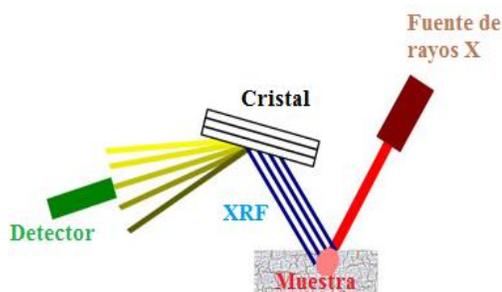


Figura II-8 a) Representación esquemática de la XRF-WDX, b) Espectrómetro secuencial de Rayos X (Siemens SRS 3000).



La Fluorescencia de Rayos X por dispersión de longitud de onda (XRF-WD por sus siglas en inglés), utiliza instrumentos dispersivos de longitudes de onda, llamados así porque el espectro de fluorescencia policromático emitido por la muestra al ser excitada por un haz de radiación producido por un tubo de rayos X, es descompuesto en sus componentes monocromáticas en función de sus longitudes de onda, al difractarse en un monocristal de espaciado conocido. El haz difractado, para cada posición angular del monocristal, incide sobre un detector, generalmente, un detector de gas proporcional de flujo o de centelleo que convierte los fotones en impulsos eléctricos.

En el LFRX se dispone de un espectrómetro secuencial de Rayos X (Siemens SRS 3000) equipado con un tubo de rodio, ventana de berilio de 125 micras, fuente de excitación, cristal analizador y un detector de radiación de fluorescencia (Figura II-8b). En cada caso los errores estimados en las determinaciones de los elementos mayoritarios son menores del 1 % y las curvas de calibración se realizan con estándares internacionales (Ver referencia electrónica 1 para más información).

La determinación de los elementos mayoritarios se realiza en muestra a base seca y fundida (perla). Las perlas son preparadas mezclando 1 g de muestra en polvo, con 9 g de mezcla de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-LiBO}_2$ (50:50 wt %). La mezcla es vaciada en un crisol de Pt/Au 5 % y calentada a 1100°C en un hornillo equipado con quemadores Fisher y moldes. Previo al calentamiento, se deben agregar dos gotas de solución 250 g/L de LiBr, que actúa como agente no-mojante y favorece que la perla se desprege del molde durante el proceso de enfriado. Además, se determina la pérdida por calcinación (PXC) calentando a 950°C, un gramo de muestra en “base seca” por una hora, en un crisol de porcelana y dejando enfriar lentamente hasta temperatura ambiente para obtener el peso calcinado. La diferencia de peso entre la muestra seca y la muestra calcinada corresponde a la materia orgánica, que se expresa como porcentaje del peso seco. En el Capítulo III se presentan los resultados obtenidos con este método de análisis químico.

2.6 Espectrometría de masas por inducción de Plasma Acoplado (ICP-MS).

La técnica de ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry por sus siglas en inglés), permite el análisis multielemental e isotópico pues tiene la capacidad de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica. Este método analítico es probablemente el más adecuado para el control analítico de la contaminación ambiental por

metales trazas. En el mismo, se combina una fuente de alta temperatura (plasma inductivamente acoplado) con un filtro de masas. Su basamento radica en la ionización de los átomos, con posterior dispersión y detección de los mismos en el espectrómetro de masas.⁴⁵ Para el análisis por ICP-MS las muestras deben ser de un tamaño menor a 60 μm que facilite la digestión de las mismas, por lo que, como se planteaba en la sección anterior, fue necesario la pulverización de las mismas. En la Figura II-9a se observa una fracción de muestra pulverizada que fue digerida para su posterior medición en el espectrómetro.

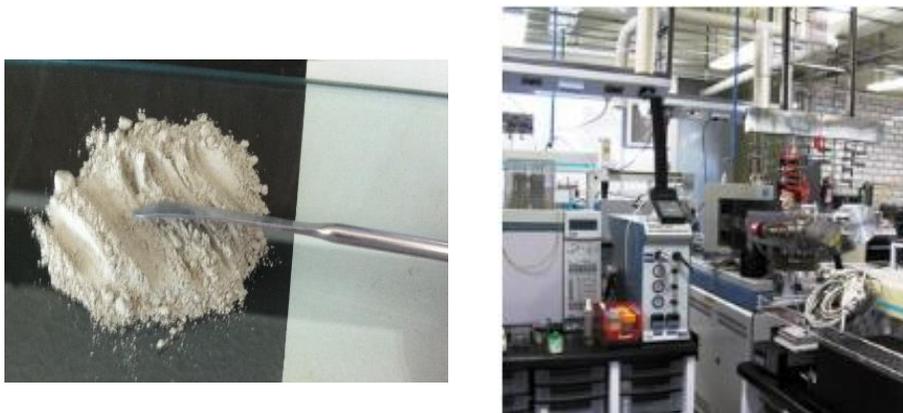


Figura II-9 a) Muestra pulverizada para digerir y posterior análisis por ICP-MS. b) Espectrómetro ICP-MS Agilent Technologies. Instituto de Geofísica UNAM.

Se analizaron cuatro muestras por ICP-MS con el fin de obtener la concentración en ppm (mg/kg o $\mu\text{g/g}$) de los elementos trazas. El espectrómetro utilizado es el equipo de *ICP-MS Agilent Technologies Modelo 7500 ce*, última generación (Figura II-9b) y todos los reactivos y material utilizado son previamente lavados y tratados en el Laboratorio de Química Ultrapura (LABQUPO), lo cual garantiza mediciones altamente satisfactorias.

La generación del plasma se consigue, sometiendo un flujo de gas plasmógeno (usualmente argón) a la acción de un campo magnético oscilante. En este proceso los iones de argón y los electrones libres presentes son acelerados siguiendo trayectorias anulares. Posteriormente, la aceleración causa fricción iónica y electrónica, con lo que se consiguen altas temperaturas (8000 °C). La muestra ionizada genera un espectro de masas que es analizado en un filtro de masas con cuadrupolo. Esto es posible, mediante una zona de interface capaz de introducir los iones del plasma a través de un orificio llamado Cono, por medio de una unidad de vacío diferencial y luego dentro del filtro de cuadrupolo de masa.

Esta técnica tiene como ventajas la alta precisión y sensibilidad en la medición, lo que se traduce en bajos límites de detección. Esto permite obtener una matriz libre de interferencias debido a la eficiencia de ionización del plasma de argón y también una alta relación señal ruido, característica de las técnicas de espectrometría de masas.^{45,46}

Los datos obtenidos a partir de este análisis, se presentan en el Capítulo III donde se puede notar que la composición química y mineralógica de los sedimentos marinos, refleja los resultados integrados de la influencia litodinámica y biogeoquímica sobre el material de origen terrestre en el área de estudio, en las interfaces tierra-mar-agua-sedimento, así como en la columna de agua. Las variaciones en las concentraciones de los elementos químicos en los sedimentos, están controladas, generalmente, por los cambios en el aporte terrígeno. Para este tipo de material ambiental es necesario un proceso de preparación de la muestra antes de la medición.⁴⁷

2.7 Detección de partículas alfas totales por Trazas Nucleares.

El paso de partículas nucleares y de iones pesados a través de la mayoría de los semiconductores, crea patrones finos de daño intenso en la escala atómica, siendo este, el origen de lo que llamamos trazas nucleares en sólidos.⁴⁸ Las trazas producidas por las partículas, son huellas estables formadas que responden al ataque químico. Estos centros de tensión, básicamente, se forman por desplazamientos atómicos y no por defectos electrónicos.³² El principal problema científico en el campo de las trazas nucleares, son incógnitas que surgen del estudio de la física del estado sólido: ¿Cómo se forman las trazas? ¿Qué proceso atómico tiene lugar fundamentalmente? y; ¿Cuál es la configuración a lo largo de la traza formada y alrededor de esta? Curiosamente, muchos de estos problemas permanecen poco estudiados, precisamente por la complejidad de los mismos.

Un ejemplo de la diversidad de trazas que se pueden generar producto de la interacción con la radiación ionizante, en materiales de estado sólido, son las trazas de partículas alfa en Alilo-diglicol policarbonato (CR-39); estas huellas o trazas tienen forma muy variada, dependiendo del ángulo de incidencia, el tipo de partícula, su energía y el método de revelado químico. La técnica de Detección por Trazas Nucleares (NTD) para la determinación de partículas alfas en sólidos, se caracteriza por su simplicidad y por no necesitar de grandes recursos tecnológicos para realizarla.

El método de NTD, se puede resumir en tres pasos:⁴⁸

1- Exposición a la radiación ionizante, 2- Revelado químico de la traza y 3- Caracterización.

Una de las características de la DTN es que sólo es sensible a partículas alfa, protones, iones pesados y fragmentos de fisión. Por lo que discrimina a las partículas alfas de las betas, de la radiación gamma y los rayos X. Esta autodiscriminación en la detección, es una excelente característica para mediciones en campos de radiación mixtos. Se han expuesto materiales detectores, como el CR-39, a altas actividades de rayos gamma sin observar cambio alguno en el material.⁴⁹

Después de ser expuesto un material específico a la radiación ionizante, en el segundo paso el material deberá ser sometido a un ataque químico de desgaste superficial o como se le conoce a un proceso de *Grabado Químico* (GQ), donde ocurrirá un ataque preferencial, de la solución de grabado, en las zonas donde incidió la radiación ionizante, formándose un "cono" al cual se le suele llamar traza grabada, a lo largo de la trayectoria de la partícula incidente. Los parámetros básicos en este proceso de revelado son: características del material detector, tipo de solución química de grabado y concentración, temperatura y tiempo de permanencia en la solución. Finalmente, después del revelado químico se obtiene una traza o huella de la radiación recibida, a nivel microscópico entre 10 y 100 μm , que debe ser leída y caracterizada. El procedimiento más directo es mediante el uso de un microscopio óptico. De esta forma, si contamos el número de trazas grabadas por unidad de área, este número nos dará una relación del número de partículas incidentes.⁵⁰ El uso del CR-39 (Figura II-10), como detector en este estudio, se justifica, por el hecho de que este material tiene una amplia respuesta a las partículas alfa de energías entre 0.3 y 13 MeV y porque, a diferencia de otros detectores, sus bajos costos posibilitan que esté disponible en el Instituto de Física de la U.N.A.M (IFUNAM).

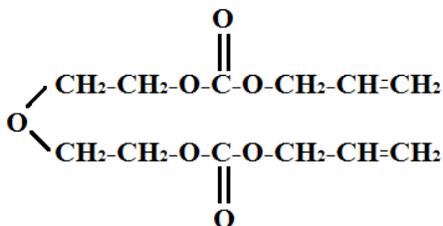


Figura II-10 Formula química del Alilo-diglicol policarbonato (CR-39).

La metodología que se siguió para la determinación de partículas alfas por la técnica NTD en los sedimentos marinos cubanos fue la siguiente:

2.7.1 Preparación de la solución KOH 6.25 M:

Se pesaron 351 g de perlas de hidróxido de potasio (KOH) y se trasvasaron a un matraz volumétrico de 1 litro (Ver Figura II-11b). Luego, se añadió agua destilada, lentamente, con constante agitación y enfriamiento de la solución exotérmica. Finalmente, se niveló la solución, se midió pH (pH=14) y se reservó para su posterior utilización.

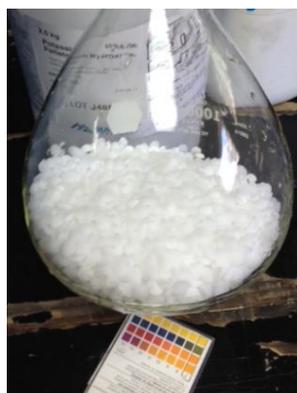


Figura II-11 a) CR-39 b) Perlas de KOH para 1 litro de solución 6.25 M

2.7.2 Medición de partículas alfas con detectores CR-39

A cada muestra se le colocó dos plásticos CR-39 sobre la superficie, los plásticos se colocaron, en cada caso, con los números grabados hacia arriba. En cada frasco, se colocó un pedazo de poli-espuma para presionar los plásticos y evitar el movimiento de los mismos y se cerraron a presión. Se dejaron cerrados durante un mes completo en el laboratorio, sin moverse. Se reservó un plástico como blanco.



Figura II-12 Portamuestra con los plásticos CR-39.

Al finalizar el tiempo de espera, se retiraron los CR-39, para su posterior grabado químico. Para esto, se utilizó 250 ml de la solución de KOH 6.25 M, la cual se transvasó a un vaso de precipitado de 500 ml donde se sumergieron los plásticos CR-39, que anteriormente habían sido colocados en el portamuestra (Figura II-12) y que se dejaron sumergidos dentro del vaso con la solución de hidróxido de potasio en baño de agua a una temperatura de 60°C de 16 a 18 horas como parte del tratamiento químico.

Los plásticos fueron lavados con suficiente agua destilada con cuidado de no rayarlos y se analizaron en el microscopio óptico Marca Zeiss (Figura II-13b). La toma de las fotografías con la cámara acoplada al microscopio se realizó por cuadrantes, se consideraron 10 cuadrantes en cada plástico (incluido el blanco) como se muestra en la Figura II-13a.

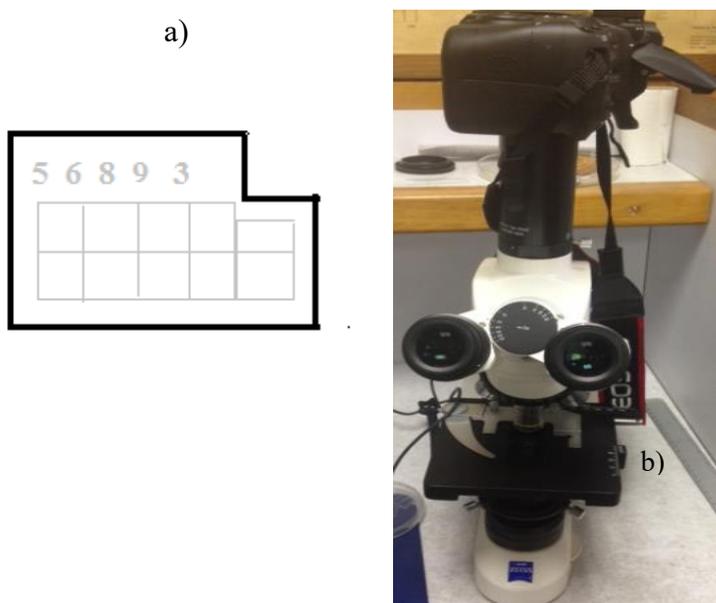


Figura II-13 a) Cuadrantes seleccionados en los CR-39 b) Microscopio óptico Marca Zeiss

Es importante señalar que, al analizar el número de cuadrantes, se debe tener en cuenta la superficie interior solamente (no tomar en cuenta los bordes). El área de trabajo seleccionada debe ser la misma en cada plástico y la misma se debe llevar de mm^2 a cm^2 ($\text{trazas}/\text{mm}^2 = \text{trazas}/\text{cm}^2$). El área de cada cuadrante en los plásticos fue de 1.29 mm^2 (1.39 mm de largo y 0.93 mm de ancho). El fondo debe ser analizado de la misma forma, contando el mismo número de cuadrantes, para que la medición sea lo más exacta posible. Los resultados obtenidos se presentan en el Capítulo III.

2.8 Análisis por Espectrometría Gamma

En el Capítulo I.2 Radiactividad, se mencionó todo lo concerniente a la importancia y utilidad de la Espectrometría Gamma, además, se ilustró a detalle las características de los diferentes tipos de detectores de radiación gamma que existen, así como sus ventajas y desventajas.

En el análisis de contaminantes radiactivos en muestras ambientales, este método ha mostrado excelentes resultados, por lo que el estudio radiométrico de las distintas muestras de sedimentos marinos de las costas occidentales cubanas, se realizó por Espectrometría Gamma con detector de centello con cristal de NaI(Tl) y con detector semiconductor de bajo fondo de Germanio Hiperpuro (HPGe).

2.8.1 Espectrometría gamma con detector de centello con cristal de NaI (Tl)

Para la medición en el sistema de centelleo, se utilizó un equipo de centelleo de ioduro de sodio con trazas de talio, tipo pozo Bicron 3x3 marca Labtech, con blindaje de plomo marca Mymisa distribuido por Medidores Industriales y Médicos S.A. El procesamiento de los resultados se realizó en una computadora la cual cuenta con el programa de detección radiactiva *Maestro-32 Software Version 6.0 A65-B32 1997* distribuido por la compañía ORTEC.

Para la calibración en energías del equipo se utilizó una mezcla homogénea de radionúclidos conocida también como muestra estándar certificada (EG-ML 733-99 Isotope Products Laboratories, Burbank, Cal, USA, 91504, ver Anexo 5 y 6). Como se ha visto anteriormente, siempre se debe utilizar una muestra activa que contenga una serie de nucleídos que emitan fotones en el rango de energía deseado. Las posiciones (número de canal) de cada pico de energía se determina con precisión, y con la energía del fotón se traza un gráfico en función del número de canal. También se puede utilizar un solo nucleído que emita un número suficiente de fotones (por ejemplo, ^{152}Eu).

Para la determinación de la eficiencia de detección se utilizó un estándar de actividad específica conocida de KCl (Potassium Chloride Sigma P9541-500g) preparado en el laboratorio. El valor de eficiencia calculado para el ^{40}K fue de 2.9% y para el ^{137}Cs de 5.6 %. Es importante señalar que, el valor de la eficiencia depende de la geometría de la muestra, tamaño, densidad y distancia del detector. Para los detectores utilizados en el análisis gamma, la eficiencia varía significativamente en función de estos parámetros. Por lo tanto, cada

geometría de conteo requiere una calibración de eficiencia, utilizando un estándar conocido, en la misma geometría.

Para la medición, las muestras deben ser secadas, tamizadas y pesadas (según los procedimientos descritos en la sección 2.2). Luego, deben ser transvasadas a contenedores Marinelli (hecho de polipropileno grado alimenticio con forma cilíndrica y espacio anular para contener la muestra) con cuidado de no rebasar la marca de llenado y procurando que no queden zonas con espacios vacíos que puedan afectar la medición. El Marinelli se coloca dentro del equipo y en la función "Present limits", ubicado en el apartado de "Acquire", se coloca el tiempo a analizar en segundos.

La medición se llevó a cabo durante 24 horas, en la Figura II-14 se puede observar el sistema descrito para obtener el espectro gamma de la muestra, el equipo se encuentra disponible en el Laboratorio 325, Edificio D, Facultad de Química, U.N.A.M.



Figura II-14 Detector de centelleo NaI (Tl), Laboratorio 325, Edificio D, Facultad de Química, UNAM.

El espectro obtenido, permite calcular el área bajo la curva del pico de interés y por ende el valor de las cuentas netas en 24 horas (cuentas/24 horas). Para la obtención de las cuentas por segundo (cuentas/segundo o cps) se debe dividir el valor obtenido en el espectro correspondiente al área de cada pico seleccionado, entre el tiempo de detección que en este caso fue de 24 horas (86400 segundos). Finalmente, para obtener las deposiciones por segundo (dps o Bq), el valor en cuentas por segundo obtenido debe ser dividido entre la

eficiencia de detección característica para cada radionúclido y que fue determinada anteriormente con las muestras de referencias certificadas.

La actividad en Bq/g, para cada muestra, se obtiene dividiendo la actividad en Bq, entre el peso de cada muestra en el contenedor Marinelli. En la Tabla 2 se reportan los pesos de cada muestra:

Tabla 2: Peso de las muestras en los contenedores Marinelli

Muestra	Peso del Marinelli (g)	Peso de la muestra (g)
Playa Guanabo	135	561.1
Playa Nautico	135	551.1
Playa Bibijagua	136	558.2
Surgidero de Batabanó	138	552

2.8.2 Espectrometría gamma con detector semiconductor de bajo fondo de Germanio Hiperpuro (HPGe)

En la medición con el detector semiconductor de HPGe, la preparación de las muestras se realiza según lo mencionado en la sección 2.2, y el tiempo de medición de cada muestra es de 24 horas, al igual que en la detección anterior realizada por centelleo. El procedimiento es similar, con la diferencia de que este tipo de detector cuenta con un sistema criostato que es un contenedor con doble pared y vacío que garantiza el aislamiento térmico, además cuenta con una prolongación en la parte superior donde se encuentra el detector, el cual se enfría con un gas licuado, generalmente nitrógeno líquido. Por lo tanto, antes de realizar la medición se debe llenar el sistema de nitrógeno líquido, para garantizar que el mismo se encuentre a la temperatura de trabajo adecuada.

Para el detector semiconductor de HPGe se realiza la calibración en energías utilizando el *Gamma Vision program* con fuentes radiactivas de ^{241}Am (60 keV), ^{137}Cs (662 keV), ^{60}Co (1173, 1332 keV) y ^{40}K (1460 keV) durante 900 segundos.

La calibración en eficiencia se realiza con un estándar de actividad específica conocida de KCl (Potassium Chloride Sigma P9541-500g). La eficiencia de detección para el ^{40}K fue de 0.25 % y para el ^{37}Cs de 0.47 %, valores que como se puede observar son menores que los obtenidos con el detector de centelleo. El procesamiento de los espectros se realiza en el programa *Maestro-32 Software Version 6.0 A65-B32 1997* distribuido por la compañía ORTEC.

En el Capítulo III, se pueden observar que, en los espectros obtenidos con este detector, cada pico se resuelve mejor, una ventaja que ofrece este tipo de equipos. Esta característica, por lo general, permite una mejor cuantificación del elemento de interés y a su vez posibilita el análisis de matrices más complejas, con mayor cantidad de radionúclidos, con valores de energía cercanos, que no pueden ser resueltos en los detectores de centelleo.

El sistema utilizado, se puede observar en la Figura II-15. El mismo cuenta con fuente de alimentación eléctrica de alto voltaje para el detector, criostato, preamplificador, amplificador, analizador multicanal (MCA), blindaje de plomo y computadora (PC).



Figura II-15 Detector de Germanio Hiperpuro, marca ORTEC. Laboratorio A-23, Instituto de Física, UNAM.

El analizador multicanal es muy importante ya que permite clasificar pulsos de entrada según su amplitud en diferentes categorías, llamadas canales, y acumular separadamente el número de pulsos generados en cada canal. Al existir una relación lineal entre energía y número de canal, se obtiene el espectro del emisor de interés.

A modo de conclusión, se puede decir que, en este capítulo, se pudo constatar que la espectrometría gamma, continúa siendo una técnica ampliamente utilizada, pues permite realizar la cuantificación de diferentes radionúclidos mediante la medida de las emisiones gammas asociadas a cada uno de ellos, con la ventaja, de que no es necesario realizar ningún procedimiento destructivo a la muestra. Por otro lado, el uso de las técnicas de ICP-MS y XRF-WD también son necesarias, en este tipo de estudios, si se requiere una completa

caracterización de los elementos que se encuentran en la muestra de interés. Por último, vale señalar, que el uso de detectores plásticos CR-39 para determinar partículas alfas totales, mediante la técnica de Detección de Trazas Nucleares en sólidos, es también un método simple y atractivo por su alta sensibilidad de respuesta a las partículas alfas, bajos costos y alta disponibilidad del material.

CAPITULO III

Resultados y Discusión

Generalidades

En los sistemas acuáticos se disuelven numerosas sales y sustancias de acuerdo a sus distintas solubilidades. La presencia en el terreno de diferentes materiales y estructuras geológicas son fuente de una gran variedad de iones disueltos en aguas superficiales. Algunos de estos iones se encuentran en forma mayoritaria, respecto a los demás elementos en todas las aguas: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , mientras que otros se hallan a niveles de trazas, como es el caso de los metales pesados e isótopos radiactivos, siendo algunos de ellos necesarios para el correcto desarrollo de los microorganismos, plantas y animales. La importancia del estudio y cuantificación de los metales trazas y elementos radiactivos en aguas y sedimentos radica, en que éstos pueden estar en concentraciones por encima de los niveles establecidos por las normas internacionales, y por ende presentar elevada toxicidad y rápida acumulación por los organismos vivos y alta persistencia en el medio.^{2,51}

En este capítulo, se presentan los resultados obtenidos en cada uno de los análisis realizados a los sedimentos marinos. Las concentraciones de los elementos mayoritarios obtenidos por Fluorescencia de Rayos X (XRF-WD), los niveles de metales trazas obtenidos por Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS), las partículas alfas totales por el método de Detección de Trazas Nucleares (DTS) y los valores del Factor o Coeficiente de Contaminación Radioactiva RCF ($^{137}\text{Cs}/^{40}\text{K}$) calculados con los datos obtenidos por Espectrometría Gamma. También, se reportan los Factores de Enriquecimiento (FE) y los Índices de Geoacumulación (I_{geo}) en los sedimentos marinos cubanos.

3.1 Elementos mayoritarios por XRF-WD

Los sedimentos se van formando por acumulación de materiales de origen detrítico, químico u orgánico, resultantes de la erosión de rocas, precipitación de elementos disueltos en el agua, acumulación de materia orgánica; que se depositan cuando disminuye la energía del fluido que los transporta (agua o viento). Su composición depende de los materiales que lo originan por procesos de meteorización u otros influenciados por el hombre.^{52,53}

En los sedimentos marinos de las playas cubanas se encontró una tendencia en las concentraciones de los elementos mayoritarios determinados por Fluorescencia de Rayos X a decrecer en el orden: $\text{CaO} \geq \text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 \geq \text{MgO} \geq \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O} > \text{TiO}_2 > \text{P}_2\text{O}_5 > \text{MnO}$. Los altos valores de concentración de Ca pueden evidenciar la presencia de diferentes tipos de carbonatos como las calcitas y las dolomitas. Otros autores también plantean que la casusa de la concentración máxima de sales de calcio está asociada a la presencia de fragmentos de conchas.⁵⁴ Mientras que las menores concentraciones de Na, K, pueden deberse a la alta movilidad de estos iones en las aguas y a la baja capacidad de intercambio catiónico que presentan los hidróxidos y las arcillas que puedan estar contenidas en estos sedimentos (gibbsita y caolinita).

El silicio, es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre y se encuentra formando diferentes minerales, se conoce que las rocas que contienen este elemento componen cerca del 70% de la corteza terrestre, por lo tanto, es esperado las altas concentraciones de silicio en los sedimentos marinos.

Por otro lado, la presencia de Fe es relativamente baja, ocasionada quizás, entre otros factores, por los efectos de dilución de los constituyentes biogénicos en relación a los terrígenos. La que presenta mayor contenido de Fe es la Playa Bibijagua, de arenas grises-negras.

En el caso del titanio, se puede confirmar que es un elemento conservativo, que no presenta mucho cambio en su concentración ya que no recibe aportaciones antropogénicas importantes. Además, el TiO_2 es muy estable y poco soluble por lo que no presenta alta movilidad en el ambiente marino.⁵³

El Magnesio se encuentra, generalmente, en la naturaleza como periclasa un mineral que se forma normalmente como producto del metamorfismo de rocas sedimentarias dolomíticas y es una fuente de magnesio, por lo que en este caso se pueden encontrar como elemento mayoritario en los sedimentos marinos cubanos

El contenido de aluminio también es alto, es sabido que en forma de alúmina, constituye el componente más importante en la constitución de las arcillas, junto con la sílice.

Por último, cabe señalar, que los contenidos de manganeso y fósforo no presentaron concentraciones elevadas.

A continuación, en la Tabla 3 se presentan las concentraciones de los elementos encontrados en los sedimentos marinos de las costas cubanas. El valor, en este caso, se reporta como óxidos (en tanto por ciento en masa).

Tabla 3 Concentración de elementos mayoritarios en los sedimentos marinos cubanos

Sample	SiO ₂ % mass	TiO ₂ % mass	Al ₂ O ₃ % mass	Fe ₂ O ₃ % mass	MnO % mass	MgO % mass	CaO % mass	Na ₂ O % mass	K ₂ O % mass	P ₂ O ₅ % mass	PXC % mass	Sum % mass
PG	18.56	0.20	3.84	1.49	0.06	2.31	40.34	0.80	0.47	0.08	31.84	99.99
PN	2.19	0.05	0.24	0.27	0.01	2.89	50.11	0.54	0.40	0.05	43.49	100
PB	54.14	0.21	6.22	1.96	0.04	1.42	19.04	0.59	0.28	0.05	16.04	99.99
SB	6.23	0.76	1.30	0.48	0.02	3.49	46.80	0.78	0.16	0.05	40.06	100.1

*PG: Playa Guanabo, PN: Playa Náutico, PB: Playa Bibijagua, SB: Surgidero de Batabanó

En la Figura III se grafican las concentraciones (% en masa) de los elementos mayoritarios encontrados en las muestras de sedimentos marinos de las playas cubanas. A simple vista, se pueden observar las altas concentraciones de calcio y silicio en las muestras.

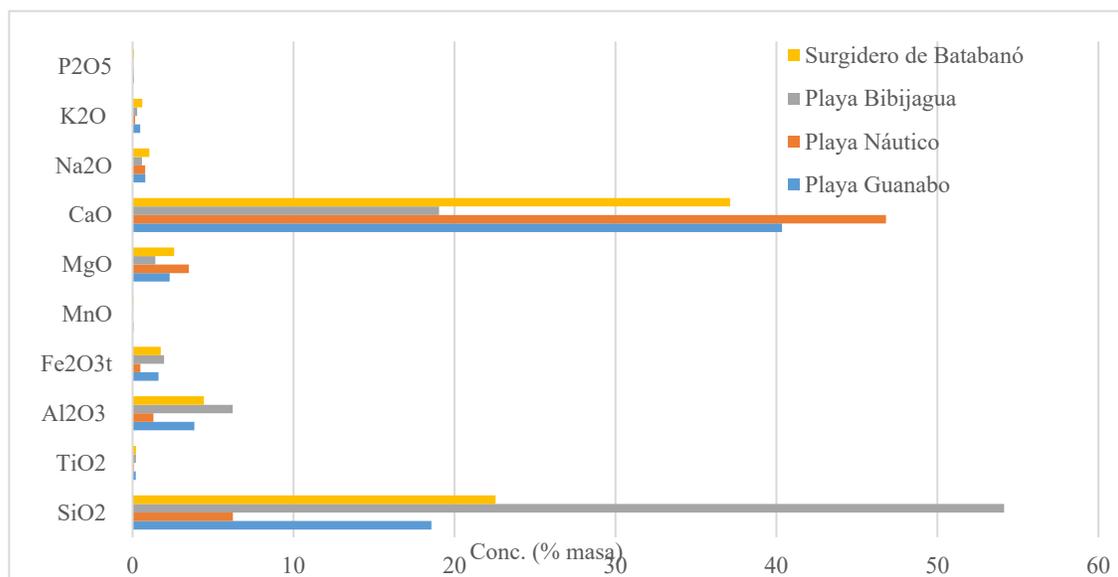


Figura III Concentración de elementos mayoritarios en los sedimentos marinos cubanos. (Análisis: XRF-WD)

3.2 Estudio de metales trazas por ICP-MS

El estudio del contenido de metales trazas y el riesgo que estos inducen es un aspecto importante dentro del manejo ambiental de un ecosistema, así como en la protección de la salud de la población.^{53,54} El origen de la composición inorgánica de los suelos puede ser

tanto natural como antropogénico. Es conocido que elementos trazas como el zinc, cromo, cobalto y hierro son beneficiosos para las plantas y los seres vivos, pero, a partir de determinados valores de concentración, pueden inducir efectos tóxicos. Otros elementos como el plomo, cadmio y el mercurio, son bien conocidos por sus efectos negativos en la salud humana, en particular en la salud de los niños, producto de su elevado poder de absorción de metales pesados, pues son capaces de inducir serias afectaciones a los sistemas nervioso central y urinario, así como favorecer el desarrollo de muchas enfermedades.

Los metales en los sedimentos están asociados a las “arcillas” (partículas de tamaño entre 2 y 0,45µm con carga negativa), que intercambian cationes y que producto de su gran área superficie/volumen, son altamente reactivas.^{43,55,56} La fracción arcilla generalmente contiene feldspatos, óxidos de hierro y carbonatos, además de los minerales arcillosos.²⁴ Los contaminantes y nutrientes pueden estar adsorbidos sobre las partículas en la forma de material orgánico, carbonatos y sulfuros e incluidos en la matriz de minerales específicos tales como apatita o fosfato de calcio, silicatos y otros no alterables.⁵⁷ Los efectos de los metales pesados en los ecosistemas marinos son de particular interés, porque son contaminantes que persisten en los sedimentos y pueden ser liberados en el agua, quedando disponibles en la biota marina, lo cual representa una potencial amenaza para el funcionamiento del ecosistema.⁵⁸

En México no existen normas que establezcan Límites Permisible para Metales en sedimento (LMP); por lo tanto, los resultados de este estudio se compararon con la Norma Oficial Mexicana de Criterios para la Determinación de Suelos Contaminados por Metales Pesados (NOM-147-SEMARNAT/SSA1, 2004). En algunos casos también se utilizó las Guías de Calidad Ambiental Canadiense (CEQG: por sus siglas en inglés, Canadian Environmental Quality Guidelines) para sedimentos de cuerpos de agua continental y la Guía Provisional de Calidad del Sedimento (ISQG: por sus siglas en inglés, Interim Sediment Quality Guideline).

Tabla 3.1 Límites permisibles (ppm) para metales en sedimentos establecidos por la norma mexicana

Referencias	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
NOM*	37	-	-	1600	400	-
CEQG (ISQG)*	0.6	37.3	35.7	-	35	123
NOAA*	0.1-0.3	7-13	10-25	9.9	4-17	7-38

*NOM: Norma Oficial Mexicana-147-SEMARNAT/SSA1-2004, que establece criterios para determinar suelos contaminados por metales.

*CEQG: Guías de Calidad Ambiental Canadiense (por sus siglas en inglés, *Canadian Environmental Quality Guidelines*) para sedimentos de cuerpos de agua continental.

* ISQG: Guía Provisional de Calidad del Sedimento (por sus siglas en inglés, *Interim Sediment Quality Guideline*).

*NOAA: Administración Oceanográfica y Atmosférica de los Estados Unidos de América (por sus siglas en inglés, *National Oceanic and Atmospheric Administration*), niveles de fondo (*background levels*) de la tabla de referencia (*Screening Quick Reference Table for Inorganics in Freshwater Sediment*).

A continuación, se presentan los valores obtenidos para los metales trazas en los sedimentos marinos. Para una mayor comprensión se dividieron en pequeños grupos de acuerdo a valores de concentración similares.

En la Figura III-1 se observan las concentraciones de estroncio y cromo. El estroncio es uno de los elementos con distribución más uniforme en los sedimentos marinos, relacionado quizás, a su origen biogénico. El estroncio se moviliza fácilmente durante el interemperismo, sobre todo en entornos oxidantes y es constituyente de minerales arcillosos. Las fuentes antropogénicas de estroncio incluyen los residuos industriales, emisión de cenizas de carbón y el de origen radiactivo producto de fisión del combustible nuclear,⁹⁰Sr emisor beta. En sedimentos de playa cercanos al distrito minero de Santa Rosalía en México, se han encontrado valores de hasta 2386 ppm.⁵⁹ En las playas cubanas se encontraron valores por debajo de los 1500 ppm, excepto para la Playa Náutico donde se encontraron concentraciones de 3000 ppm.

En el contenido de cromo, se evidencia una irregularidad en los valores, variando desde 200 ppm hasta 1300 ppm. El cromo es un elemento que presenta baja movilidad y generalmente es adsorbido por minerales arcillosos, óxidos de Fe-Mn, entre otros. En este caso los niveles se encuentran por encima de los establecidos por la Guía de Calidad Ambiental Canadiense, pero la Norma Mexicana no contempla límites permisibles para este elemento.

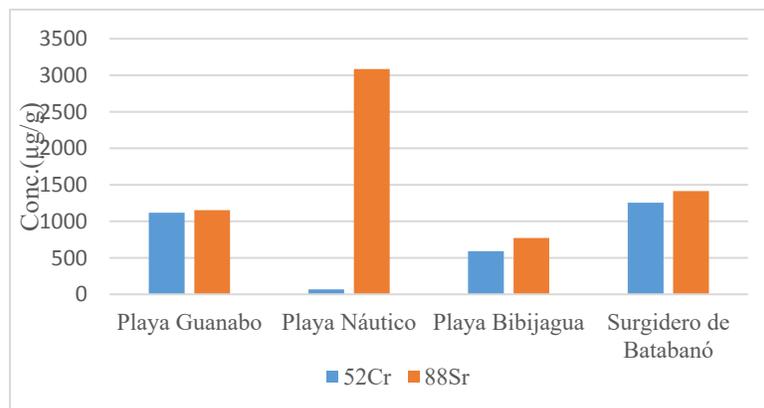


Figura III-1 Concentraciones elevadas de estroncio y cromo en los sedimentos marinos cubanos. (Análisis: ICP-MS)

En menor concentración se encontraron, los elementos cesio, metal alcalino y antimonio, metaloide. El promedio de antimonio en la corteza terrestre es de 0.9 ppm,⁶⁰ mientras que en los ecosistemas marinos se han encontrado valores de hasta de 4,6 ppm. En el caso de los sedimentos cubanos, los valores en ninguna de las muestras, superan los niveles reportados para la corteza terrestre. Por otro lado, el Cs presentó valores menores a los 0.3 ppm. En la Fig III-2 se representan las bajas concentraciones obtenidas, de estos dos elementos.

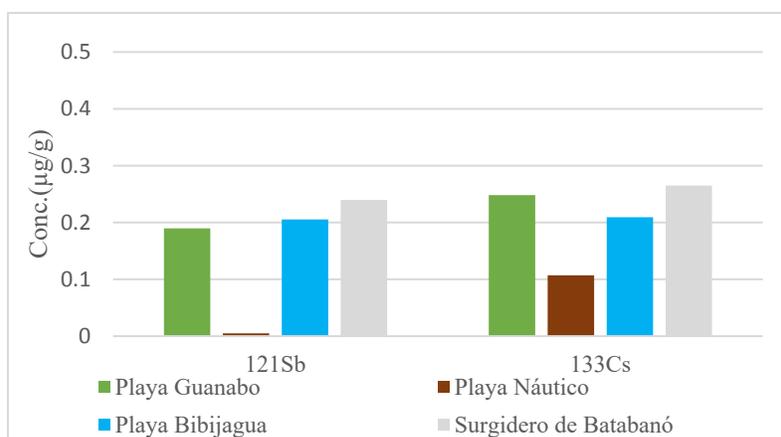


Figura III-2 Concentraciones de cesio y antimonio en los sedimentos marinos cubanos. (Análisis: ICP-MS)

El estudio de las concentraciones de uranio y torio, permitió reafirmar la presencia de estos dos elementos en las muestras de sedimentos de playas cubanas, lo que sirvió, posteriormente, para el estudio de trazas nucleares con plásticos CR-39.

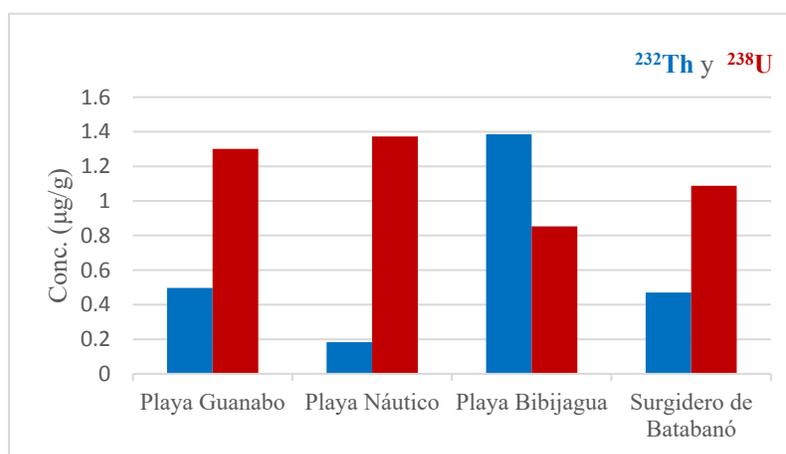


Figura III-3 Concentraciones de torio-232 y uranio-238 en los sedimentos marinos cubanos. (Análisis: ICP-MS)

Los valores obtenidos de uranio y torio fueron menores a 1.4 ppm en cada caso, los que son esperados considerando que los contenidos de uranio en la corteza terrestre en sedimentos

marinos superficiales, son de 3 ppm y de torio de 9.3 ppm.⁶⁰ En la Figura III-3 se grafican estos resultados.

En la Figura III-4, se pueden observar la variación en las concentraciones de metales alcalinotérreos y metales del grupo p en los sedimentos marinos cubanos.

La concentración de Ba, en este caso, varía desde 50 a 200 ppm, siendo valores de concentración inferiores, a otros publicados en la literatura para sedimentos de playa (hasta 2388 ppm).⁵⁹ Cuando se encuentran concentraciones de bario, por encima de los valores en la corteza terrestre (445 mg/kg)⁶⁰, se puede asociar esta anomalía, a la industria petrolera, ya que se usa este elemento en los procesos de perforación. Al ser valores inferiores, los encontrados en los sedimentos marinos cubanos, no se tomó en cuenta esta consideración.

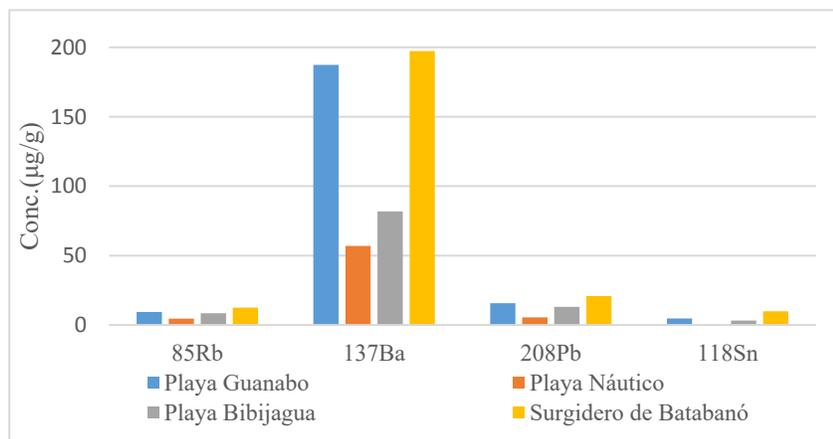


Figura III-4 Concentraciones de metales alcalinotérreos y metales del grupo p en los sedimentos marinos cubanos. (Análisis: ICP-MS)

En el caso del rubidio, las concentraciones se encontraron alrededor de 20 ppm lo que es mucho menor al valor de referencia en la corteza terrestre de 112 ppm.⁶⁰

En los sedimentos marinos de playa las concentraciones de Pb (Figura III-4) fueron menores de 30 ppm en todos los puntos de muestreo. Estos valores resultan adecuados, ya que se encuentran por debajo de los establecidos por la Norma Mexicana (400 mg/kg de Pb en la NOM). Es interesante saber, que en estudios realizados a los sedimentos tomados a lo largo del río Almendares en La Habana (Cuba), el Pb se encuentra (entre 38.7 y 217.5 mg/kg)⁶¹, muy superiores a los encontrados en los sedimentos marinos de playa. No obstante, en el Anexo 1, se puede observar que la concentración de Pb en el Surgidero de Batabanó, lugar con mayor densidad de población y una pequeña zona industrial, es superior a los valores

encontrados en la corteza terrestre.⁶⁰ Esto reafirma la idea de que, en las zonas industrializadas, los valores de estos metales tóxicos, son superiores en los sedimentos.

En la Figura III-5, se pueden observar las concentraciones de algunos metales de transición en los sedimentos marinos cubanos. Los valores de Co y Zn en las cuatro playas muestreadas se encuentran por debajo de 100 ppm; según la Guía de Calidad Ambiental Canadiense (CEQG) el Zn puede encontrarse en niveles de hasta 126 ppm. Los niveles encontrados en nuestros sedimentos son adecuados, teniendo en cuenta que en el Golfo de México⁶² se han publicado valores de hasta 227 ppm de Co y en distritos mineros como el de Santa Rosalía, valores de Zn de hasta 501 ppm.⁵⁹ Se plantea que las concentraciones de Zn siempre dependerán de los puntos de muestreo que se elijan. Si están cercanos o no a focos de contaminación.⁶¹ El Zn en este caso, se encuentra por debajo de los límites normados, su concentración es inferior a la encontrada en la corteza terrestre.⁶⁰ (Ver Anexo 1)

En el caso del Co, el aporte antropogénico es muy pequeño, en comparación con el aporte de fuentes naturales, ya que este elemento presenta alta movilidad y se puede encontrar en carbonatos, materia orgánica, óxidos de Fe-Mn lo que hace que su contenido tienda a variar de un lugar a otro.

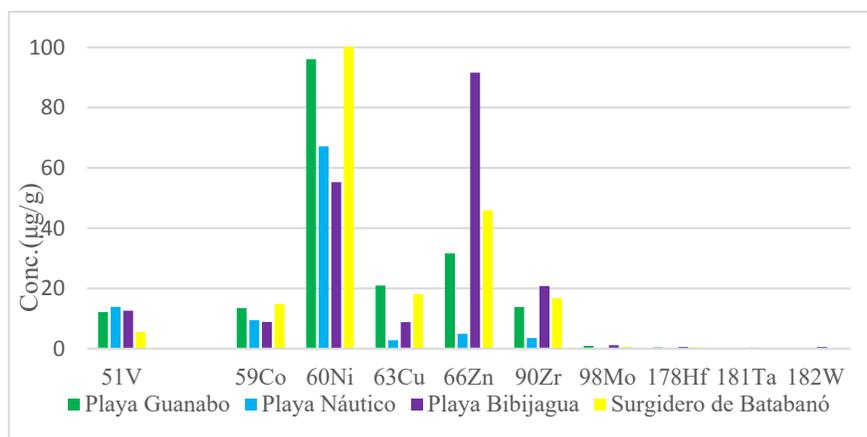


Figura III-5 Concentraciones de metales de transición en los sedimentos marinos cubanos. (Análisis: ICP-MS)

Por otro lado, el Zr presentó valores menores a 20 ppm lo que se considera adecuado, debido a que en otros sedimentos de playa se han encontrado hasta 622 ppm.⁵⁹ Además, este valor es inferior al conocido en la corteza terrestre que es de 190 mg/kg.⁶⁰

El Ni se encontró en concentraciones de entre 60 a 100 ppm, estos valores resultan inferiores a los establecidos por la NOM (1600 mg/kg). No obstante, en el Anexo 1 se puede observar

como los valores encontrados superan los reportados en la corteza terrestre para sedimentos marinos,⁶⁰ en el Surgidero de Batabanó y la Playa Guanabo, lugares con mayor densidad poblacional y que cuentan con pequeñas industrias.

Las concentraciones de Cu fueron variables, (Figura III-5) se observan algunas diferencias entre las muestras, lo que se puede deber a las características de la arena de playa. Se plantea que en arenas de playas negras las concentraciones de cobre son generalmente superiores.⁵⁹ No obstante, los valores obtenidos son inferiores a la CEQG que indica hasta 35 ppm de Cu en sedimentos marinos.

También, se analizaron las concentraciones obtenidas para los elementos tierras raras. En el estudio de estos elementos, por lo general, se debe subdividir en categorías según el peso atómico de los mismos: tierras raras ligeras, tierras raras intermedias, tierras pesadas. Se puede apreciar que las tierras raras ligeras, se encuentran en mayor concentración que las intermedias y las pesadas, aunque en ningún caso los valores obtenidos superan las concentraciones obtenidas de estos elementos en la corteza terrestre.⁶⁰

Las mayores concentraciones corresponden a los elementos cerio y lantano, debido a que son los lantánidos más abundantes y que se encuentran en muchos minerales como la cerita y la arena de monacita, respectivamente. El Y es otro de los elementos, que se encuentra en mayor concentración en la naturaleza encontrándose grandes cantidades en los minerales xenotima y gadolinita. El Nd también se encuentra en mayores concentraciones, debido a que no se encuentra en la naturaleza como elemento libre, sino formando minerales como la arena de monacita y bastnasita, que presentan en su composición pequeñas cantidades de los metales tierras raras ligeras. También, se puede encontrar en el metal de Misch. El Sc se clasifica con frecuencia entre los lantánidos por las similitudes que presenta con estos elementos, se encuentra en minerales poco abundantes como euxenita, gadolinita y thortveitita. Este elemento se encontró por debajo de los niveles de la corteza terrestre en los sedimentos marinos cubanos. Los restantes elementos tierras raras, como bien su nombre lo indica, se encontraron en concentraciones mínimas en las muestras de sedimentos marinos.

Tabla 3.2 Abundancias (ppm) de los elementos tierras raras (ETR) en la corteza terrestre⁶⁰

ETR	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Conc.* (ppm)	10.3	20	41	86	9.6 ⁺	37	7.1	1.2	1.1	3.6	1.6	3.7	0.5	3.5	0.45

*Concentración de un mineral en la corteza terrestre.⁶⁰ ⁺en muchos casos no se reporta

En la Figura III-6 se pueden observar las concentraciones obtenidas para los elementos tierras raras, a simple vista se puede notar que los mayores valores de concentración corresponden al cerio, al lantano y al itrio.

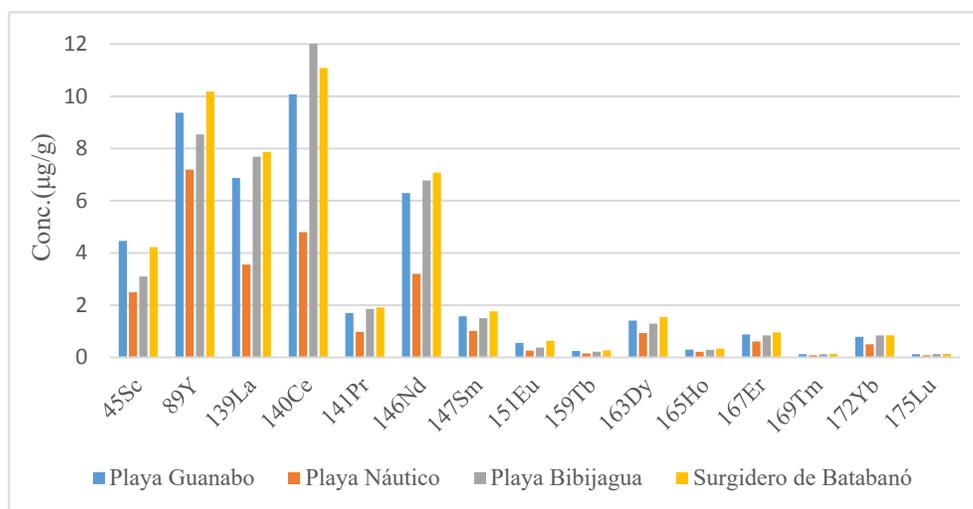


Figura III-6 Concentraciones de elementos tierras raras en los sedimentos marinos cubanos. (Análisis: ICP-MS)

3.3 Cálculo del Factor de Enriquecimiento y del Índice de Geoacumulación

Un enfoque muy utilizado para estimar el impacto antropogénico en los sedimentos, es calcular un Factor de Enriquecimiento (FE), éste nos permite saber sobre la dinámica de un contaminante inorgánico o elemento químico de la corteza terrestres que puede ser de origen natural transportado por la lluvia o derivado de fuente antropogénicas.⁶³ El Factor de Enriquecimiento (FE) ha sido utilizado en estudios de ecotoxicología y química ambiental como marco de referencia. Considera los elementos más abundantes de la corteza terrestre tales como Al, Ti y Fe.^{64,65,66} El FE es definido como¹¹:

$$FE = \frac{(X/Ti)_{sedimento}}{(X/Ti)_{corteza}} \quad (3)$$

En la ecuación 3, $(X/Ti)_{sedim}$ es la relación entre la concentración del elemento X , con respecto a la concentración del Titanio (Ti) en el sedimento. $(X/Ti)_{corteza}$ la relación entre la concentración del elemento X con respecto a la concentración del Titanio (Ti) en la corteza terrestre.

Por lo general se utiliza el titanio como elemento de referencia porque tiene pocas aportaciones antropogénicas en comparación con la fuente natural. Los resultados de los FE calculados se muestran en el Anexo 2.

A continuación, se resume como se debe interpretar el Factor de Enriquecimiento según el valor que se obtenga con la Ecuación 3:

Tabla 3.3 Interpretación del factor de enriquecimiento⁶⁷

FE	Valor del FE	Grado de enriquecimiento
<1	0	No enriquecido
1<x<3	1	Menormente enriquecido
3<x<5	2	Enriquecimiento moderado
5<x<10	3	Enriquecimiento moderado a severo
10<x<25	4	Enriquecimiento severo
25<x<50	5	Enriquecimiento muy severo
>50	6	Enriquecimiento extremadamente severo

También, se utiliza el Índice de Geoacumulación (I_{geo}) que mide el grado de contaminación de sedimentos acuáticos, mediante una comparación con niveles preindustriales.^{68,69} Con este fin se utiliza la ecuación propuesta por Müller en 1969.^{70,71}

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{Cn}{1.5Bn} \right) \quad (4)$$

donde Cn es la concentración del metal en el sedimento y Bn es la concentración del metal de referencia.

En la ecuación 4, se utiliza 1.5 como factor de corrección de una eventual influencia antropogénica del metal de referencia. Para los valores de referencia del metal, en este caso se usan las concentraciones en formaciones geológicas correspondientes a la corteza continental. La mayoría de los valores utilizados se tomaron del estudio realizado por Martin & Meybeck en 1979 para sedimentos marinos superficiales.⁶⁰ Excepto los valores de itrio y neomidio que se tomaron del estudio elaborado por Barbalace en 2014.⁷² Los resultados de I_{geo} calculados se muestran en el Anexo 3.

En los estudios consultados, no se publican los valores de abundancia en la corteza terrestre para el elemento estaño, por lo que en los Anexos 2 y 3 no se calcularon los FE e I_{geo} para este metal.

En la Tabla 3.4 se muestran las seis clases de geoacumulación definidas por Loska et al. en 1997. Mientras que en el conjunto de Tablas 3.5 se resumen las abundancias de diferentes elementos en la corteza terrestre según Martin & Meybeck en 1979.

Tabla 3.4 Interpretación del Índice de Geoacumulación ⁶⁸

I_{geo}	Valor de I_{geo}	Grado de contaminación
<0	0	no contaminado
0-1	1	no contaminado a moderadamente contaminado
1-2	2	moderadamente contaminado
2-3	3	moderadamente a fuertemente contaminado
3-4	4	fuertemente contaminado
4-5	5	fuertemente a muy fuertemente contaminado
>5	6	muy fuertemente contaminado

Tabla 3.5 Abundancias (mg/kg) de elementos en la corteza terrestre. ⁶⁰

Elemento	Si	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	P
Conc. corteza terrestre(mg/kg)	275000	94000	35900	720	16400	45000	14200	244000	610

Elemento	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Zn	Rb	Sr
Conc. corteza terrestre(mg/kg)	97	71	13	43	32	127	127	112	278

Elemento	Zr	Nb	Mo	Sb	Cs	Zn	Ba	Hf
Conc. corteza terrestre(mg/kg)	190	37	1.7	0.9	127	3.6	445	5

Elemento	Ta	W	Pb	Th	U
Conc. corteza terrestre(mg/kg)	0.8	1	16	9.3	3

Los resultados de los cálculos de ambos indicadores mostraron que los sedimentos marinos:

1. Tenían un enriquecimiento de moderado a severo con los elementos calcio, estroncio y cromo.
2. No tenían enriquecimiento con metales de transición, metales del grupo p, ni con elementos tierras raras.
3. Los Índices de Geoacumulación calculados indicaron que estaban de moderadamente a fuertemente contaminados con calcio, estroncio y cromo.

4. No estaban contaminados con metales de transición, metales del grupo p, ni con elementos tierras raras.

Estos altos contenidos de calcio pueden relacionarse con elevadas concentraciones de sales como el carbonato de calcio en los sedimentos, lo cual está influenciado por muchos factores, tales como temperatura, profundidad, salinidad, grado de saturación del agua con carbonato de calcio, actividad de organismos vivos, y proporción de desechos terrígenos en los sedimentos. Se puede ver, que todos estos factores están interrelacionados. La temperatura, por ejemplo, afecta la solubilidad del carbonato de calcio en el agua de mar, influye en el crecimiento de organismos vivos y en los niveles de salinidad debido a su efecto sobre la evaporación. La mayoría de los factores que afectan la formación y deposición de carbonato de calcio funcionan simultáneamente, y la importancia relativa de éstos, varía en diferentes partes del océano. Por lo tanto, es difícil aislar un solo factor y determinar la magnitud de su efecto. Sin embargo, se ha demostrado que el contenido de calcio en los sedimentos marinos se incrementa con la salinidad del agua y la temperatura sobre todo en sedimentos superficiales del Mar Caribe.⁷⁶

En el caso del estroncio que pertenece al grupo II de la Tabla Periódica, junto con Mg, Ca y Ba, estos altos valores de concentración pueden ser debido a que el estroncio es similar químicamente a los elementos Ca y Ba. Por tanto, en los procesos sedimentarios, la distribución de Sr se ve afectada por la fuerte adsorción a minerales arcillosos y por la sustitución de Sr^{2+} por Ca^{2+} en minerales carbonatados (aragonita-calcita). En minerales sulfatados, ocurre la sustitución Sr^{2+} por Ba^{2+} . Los minerales estroncianita SrCO_3 y celestita SrSO_4 están presentes en la mayoría de las rocas sedimentarias. El Sr está fuertemente asociado con el Ca, por lo que cuando se encuentran altas concentraciones de minerales o rocas calcáreas, se encontrarán altos valores de este metal (Ver referencia electrónica 8).

Por último, al evaluar los altos contenidos de cromo encontrados en los sedimentos, se debe tener en cuenta que el ion trivalente Cr^{3+} tiene un radio iónico de 62 pm y al igual que otros elementos de transición con radios intermedios, sustituye fácilmente al Fe y Mg. Como resultado, el Cr se enriquece en rocas ultramáficas (1000-3000 mg/kg), junto con elementos como el Ni. Aunque el principal mineral de Cr, la cromita, generalmente, se extrae de rocas ultramáficas, también se encuentra en los magmas basálticos, junto con la magnetita y la ilmenita. El cromo tiene una toxicidad variable, dependiendo de su valencia y especiación en

el medio ambiente. El Cr^{3+} soluble se considera relativamente inofensivo en los niveles normalmente encontrados, pero el Cr^{6+} es altamente tóxico, causando daños en el hígado y los riñones y actuando como un carcinógeno. Este metal, al igual que el Cd, Pb y Hg está asociado con los desechos industriales arrojados a las regiones costeras, por lo tanto, para saber si la contaminación con cromo, puede resultar un problema a largo plazo para los organismos vivos de los sedimentos y es debido a fuentes antropogénicas, es necesario un estudio de especiación que permita saber qué estado de oxidación de Cr prevalece en los sedimentos marinos cubanos.⁷⁷

3.4 Partículas alfas totales por el método de Detección de Trazas Nucleares

Los resultados obtenidos para los experimentos de determinación de partículas alfas por Detección de Trazas Nucleares en las muestras de sedimentos de playas, luego de un mes de exposición al detector plástico CR-39, se resumen en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Resultados del estudio de trazas nucleares con los plásticos CR-39

Muestras de sedimentos marinos	Número del detector CR-39	Traza/Área (mm^2) (se toman 10 cuadrantes y se reporta el promedio de trazas)	Traza - blanco	Traza/ cm^2
PG	56320	6.9	5.0	388
PG	56321	7.4	5.5	426
PN	56322	4.7	2.8	217
PN	56323	4.1	2.2	171
PB	56324	6.0	4.1	318
PB	56325	5.8	3.9	302
SB	56326	4.4	2.5	194
SB	56327	4.9	3.0	233
blanco	56328	1.9		

*PG: Playa Guanabo, PN: Playa Náutico, PB: Playa Bibijagua, SB: Surgidero de Batabanó

En el Capítulo II, se resumió la metodología a seguir para la obtención del número de partículas alfa totales en muestras ambientales, a partir del uso de los detectores plásticos CR-39. El experimento permitió comprobar que, en efecto, las partículas alfa, cargadas eléctricamente, depositan energía a través de la interacción eléctrica con los electrones atómicos en el detector y crean, a lo largo de su trayectoria de ionización, una región que es más sensible al ataque químico que otras partes del detector. Por lo que el tratamiento de estos plásticos, con la solución concentrada de KOH, permitió el grabado de las mismas, ya que estas zonas permanecen como orificios o huecos que pueden observarse y contarse por

cuadrantes en el microscopio óptico. Los resultados obtenidos se pueden observar en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7 Partículas alfas totales en las muestras de sedimentos marinos cubanos

Muestras de sedimentos marinos	Promedio de trazas nucleares/cm ²
Playa Guanabo	407
Playa Náutico	194
Playa Bibijagua	310
Surgidero de Batabanó	213

Las trazas nucleares se contaron manualmente cuadrante por cuadrante, como se explicó en el Capítulo II. Una muestra de las fotografías tomadas con la cámara acoplada al sistema microscopio óptico-computadora, se puede observar a continuación en la Figura III-7, las fotografías de fondo muestran un aproximado de 1 a 2 trazas nucleares por cuadrante y las de las muestras de sedimentos marinos un aproximado de 6 a 7 trazas nucleares por cuadrante (esto referido al área en mm² del cuadrante).

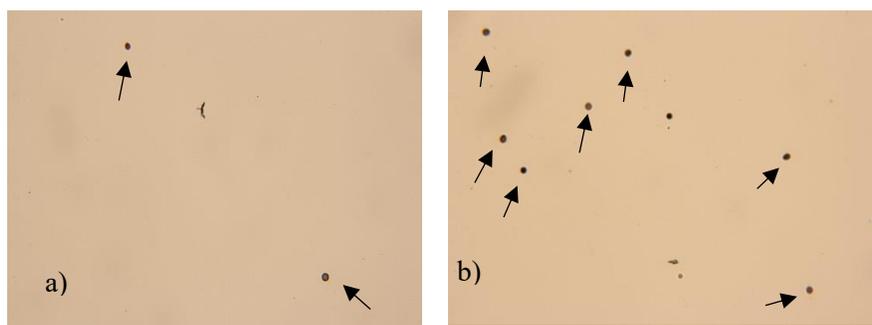


Figura III-7 Trazas nucleares por cuadrante a) Fondo b) Muestra de sedimento marino.

Este método permitió conocer el número de partículas alfas totales, pero al ser un estudio cualitativo no es posible decir a que radionúclido corresponde cada traza en las muestras. Solo es posible afirmar, que existen emisores alfas en las mismas. Por la técnica de ICP-MS, se comprobó la existencia de uranio-238 y torio-232, por lo que, en principio, las trazas nucleares observadas, deben corresponder a las partículas alfas emitidas por los radionúclidos hijos de estos dos elementos durante el proceso de desintegración radiactiva.

En la Figura III-8 se observan las cadenas de desintegración naturales: $4n$ (^{232}Th) y $4n+2$ (^{238}U) como también se le conoce. Esos nombres se dan, porque a cualquiera de los

integrantes de la cadena radiactiva se le puede restar el número que aparece en la suma y dividirlo por 4, dando siempre un número entero.

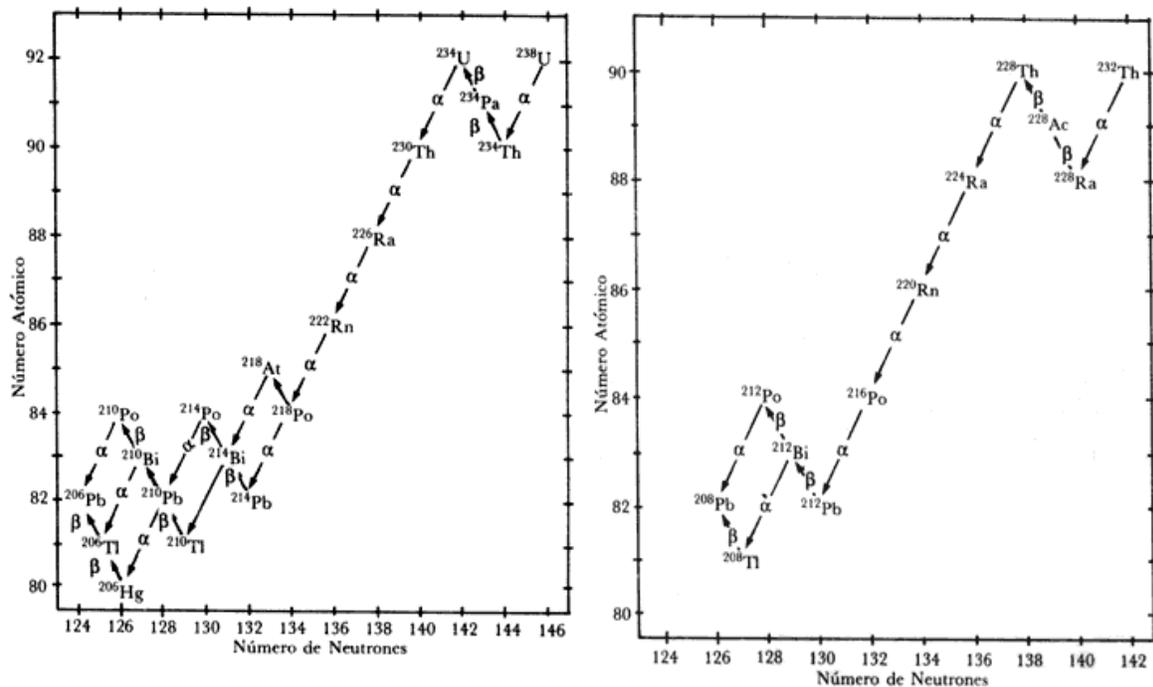


Figura III-8 Serie radiactiva del Uranio-238(izq.) y el Torio-232(der.)

3.5 Espectrometría Gamma

En esta sección, se muestran los espectros gamma y los valores del Factor de Contaminación Radiactiva (RCF) obtenidos mediante las mediciones realizadas a las muestras de sedimentos marinos de las costas cubanas, durante 24 horas en los dos espectrómetros gamma utilizados. Es importante recordar, que los datos acumulados se exhiben en términos de cuentas por canal (eje vertical), contra número de canal (eje horizontal).

El número de canal es irrelevante hasta que no se haya calibrado el multicanal en unidades de energía transferida por acción de la radiación gamma incidente. Para asignar un valor de energía a cada canal, se utilizan muestras certificadas con diferentes núclidos (estándar multinúclido).

3.5.1 Calibración en energías

En el caso del detector de HPGe se utilizó una mezcla homogénea de radionúclidos con ^{241}Am , energía 60 keV; ^{137}Cs energía de 662 keV, ^{60}Co energías de 1173 y 1332 keV y una actividad total de 193 kBq en Marinelli Beaker (533 N) 500 Ml, 499 g cuyo proveedor es

Isotope Products. El espectro de calibración en energías para el detector de HPGe se muestra a en la Figura III-9.

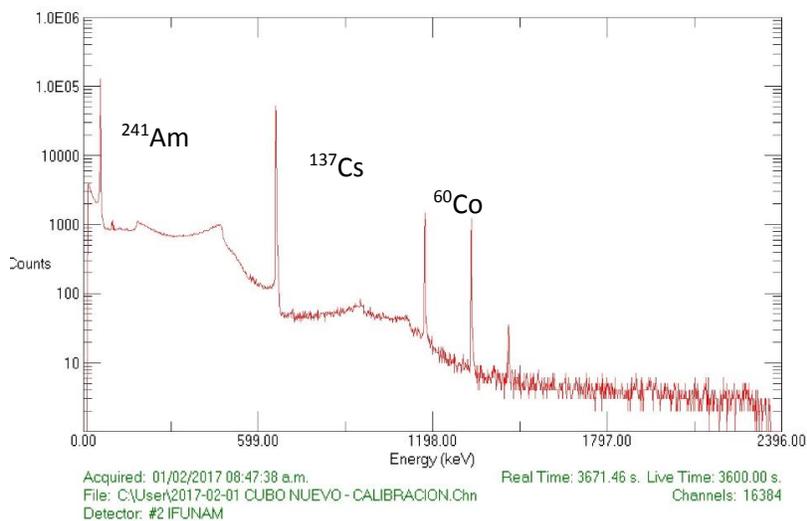


Figura III-9 Espectro de calibración en energías para detector de HPGe.

Mientras que la calibración en energía del detector de NaI(Tl) se realizó con una muestra multinúcleo, con los picos de energía del ^{137}Cs energía de 662 keV, ^{60}Co energías de 1173 y 1332 keV. (Ver Figura III-10) Las características de este estándar se pueden ver en los Anexos 5 y 6.

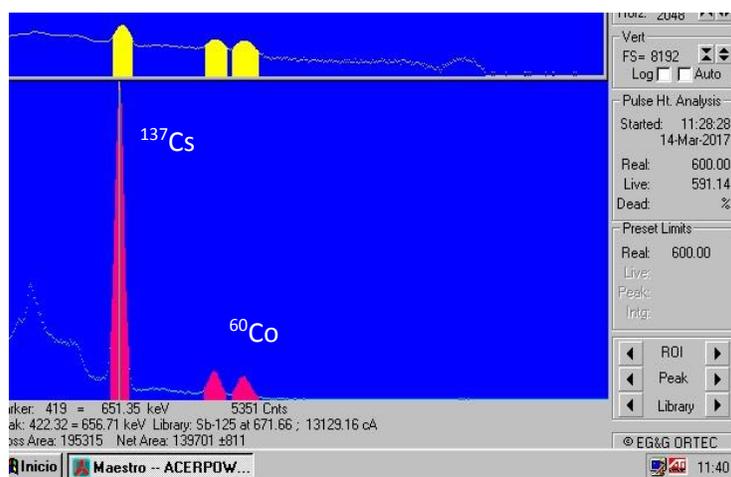


Figura III-10 Espectro de calibración en energía para detector de centelleo.

3.5.2 Calibración en eficiencias

En el capítulo I.2 se definió el término eficiencia de detección y se mencionó como ésta varía de acuerdo al tipo de detector y al radionúclido que se desee medir. Para la calibración en

eficiencia se utiliza un estándar de KCl (471,4 g) elaborado en el laboratorio. Conociendo la actividad específica de la muestra, el valor de energía y el área del fotopico se puede calcular la eficiencia en cada caso.

Los valores de la eficiencia de detección para el ^{40}K y el ^{137}Cs en el detector de NaI(Tl) y en detector semiconductor de bajo fondo HPGe se observan a continuación en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8. Valores de eficiencia calculados para ambos detectores.

Detectores	Valores de eficiencia de detección	
	^{40}K	^{137}Cs
NaI(Tl)	2.9 %	5.6 %
HPGe	0.25 %	0.47 %

En la Figura III-11 se muestra el espectro de calibración en eficiencia para el detector de HPGe con la muestra estándar de Cloruro de Potasio.

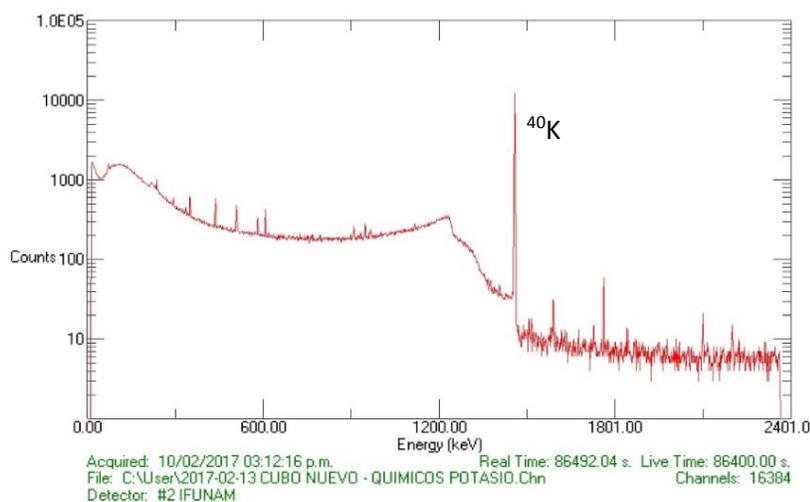


Figura III-11 Espectro de calibración en eficiencias para detector de HPGe.

Los valores de RCF se calcularon a partir de las cuentas obtenidas en ambos detectores utilizando la Ecuación 1, teniendo en cuenta el tiempo de detección de 24 horas = 86400 segundos y la eficiencia de detección calculada para ambos detectores. En la Tabla 3.9 y 3.10 se exponen los valores de RCF con su respectivo error experimental. Es importante recordar que, la actividad que se toma en cuenta para el cálculo de los RCF, debe ser en Bq/g, los gramos de muestra a tomar en consideración, se mostraron en el Capítulo III.

Tabla 3.9: Valores de RCF obtenidos para la costa norte y sur de Cuba con el detector NaI(Tl)

Muestra	Desintegraciones por segundo ⁴⁰ K	Desintegraciones por segundo ¹³⁷ Cs	RCF %
Playa Guanabo	14.1503	1.6110	11.4 ± 0.09
Playa Nautico	8.3413	0.9403	11.3 ± 0.12
Playa Bibijagua	11.5162	0.6097	5.3 ± 0.07
Surgidero de Batabano	14.2130	0.7671	5.4 ± 0.06

Tabla 3.10: Valores de RCF obtenidos para la costa norte y sur de Cuba con el detector HPGe.

Muestra	Desintegraciones por segundo ⁴⁰ K	Desintegraciones por segundo ¹³⁷ Cs	RCF %
Playa Guanabo	0.6091	0.0590	9.7 ± 0.42
Playa Nautico	2.5806	0.2805	10.9 ± 0.22
Playa Bibijagua	2.8206	0.1715	6.1 ± 0.15
Surgidero de Batabano	3.0632	0.1785	5.8 ± 0.14

Los porcentajes de errores estadísticos se presentan en estas tablas, y fueron calculados según la Ecuación 5, desviación estándar o error estadístico % de la razón de actividades de dos fuentes radiactivas:^{26,76}

$$\frac{a}{b} \pm \frac{x}{y} \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{y} \right)^{1/2} \quad (5)$$

Donde la fracción $\frac{a}{b}$: valor del RCF (%) en cada caso, x: desintegraciones por segundo Cs-137, y: desintegraciones por segundo K-40.

Otros cálculos estadísticos asociados a la medición se muestran en el Anexo 4.

Si, además, se comparan los valores de RCF obtenidos para cada muestra en cada detector, se pueden observar variaciones entre ellos:

- Para la costa norte, la variación estadística es de 3 a 15% entre ambos detectores. Siendo la desviación estadística entre ambos detectores, de 15 % en el RCF para la Playa Guanabo y de 4% para la Playa Náutico.
- En la costa sur la variación estadística es de 6 a 13% entre ambos detectores. Siendo la desviación estadística entre ambos detectores de 13 % en el RCF para la Playa Bibijagua y de 6 % para el Surgidero de Batabanó.

Estas diferencias son esperadas debido a que ambos detectores presentan varias diferencias:

- 1-La eficiencia de detección, es mayor en el detector de centelleo.

2-Los fondos radioactivos, son distintos, siendo mayor el fondo en el detector de HPGe.

3-La resolución de los picos es mayor en el detector de HPGe, cada uno se resuelve mejor.

Otro aspecto interesante que se puede notar, es como difieren los valores de RCF de la costa sur de la isla respecto a los obtenidos en la costa norte. En todos los casos la costa sur tiene menores valores de RCF que la costa norte. Esta anomalía, puede deberse a un sin número de eventos, que pueden ser desde las características geológicas de la zona y del sedimento hasta la dirección de los vientos y la cercanía a fuentes antropogénicas. En principio, se puede esperar que uno de los factores para este incremento en los RCF puede ser la cercanía con las plantas nucleares que se encuentran en la costa sur de los Estados Unidos y que, en muchos casos, vierten el agua de enfriamiento del combustible nuclear al mar.

También resulta interesante comparar los valores de RCF obtenidos en Cuba con los obtenidos en el 2011 por Navarrete y col. en 11 estaciones de muestreo de sedimentos marinos en el Golfo de México.^{6,7} Se puede notar que en el Golfo de México el mayor valor de RCF fue de 1,21 % mientras que en los sedimentos cubanos encontramos valores de hasta 11 % en la costa norte. Estos últimos valores, aunque no son alarmantes, pues constituyen un porcentaje mínimo de la radiactividad natural, si son de interés, y exhortan a extender este estudio a otros puntos geográficamente cercanos, con el fin de establecer un indicador global de contaminación de la zona del Golfo de México y el Caribe.

En la Figura III-12 se muestra el espectro obtenido con el detector de centello para la Playa Guanabo.

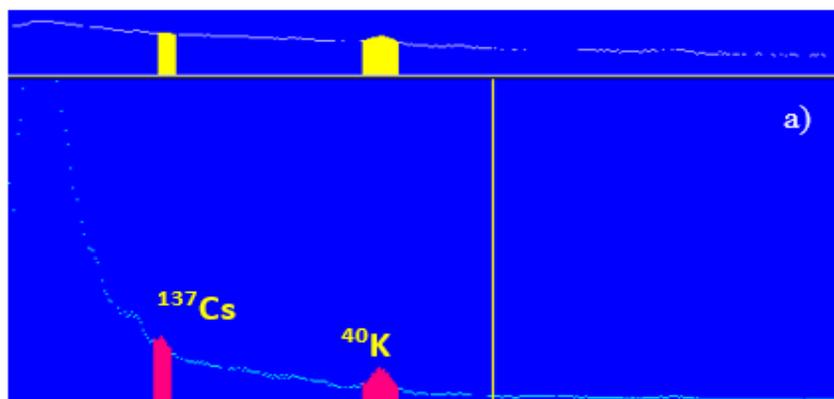


Figura III-12 Espectro con el detector de NaI(Tl) para una de las muestras de sedimentos de la costa norte de Cuba

En el programa Maestro es posible obtener la información sobre los picos con la función “Peak Info” como se muestra a continuación en la Figura III-13:

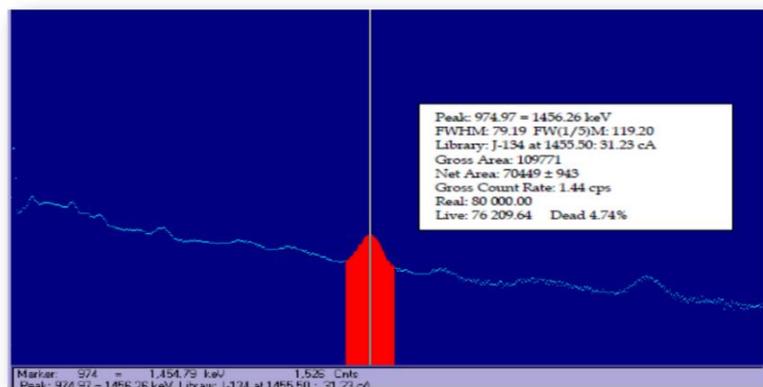


Figura III-13 Espectro que muestra la información del pico seleccionado en el programa Maestro.

A continuación, se muestran los espectros obtenidos, en el detector de HPGe, para las cuatro muestras de sedimentos marinos de los litorales norte y sur de Cuba:

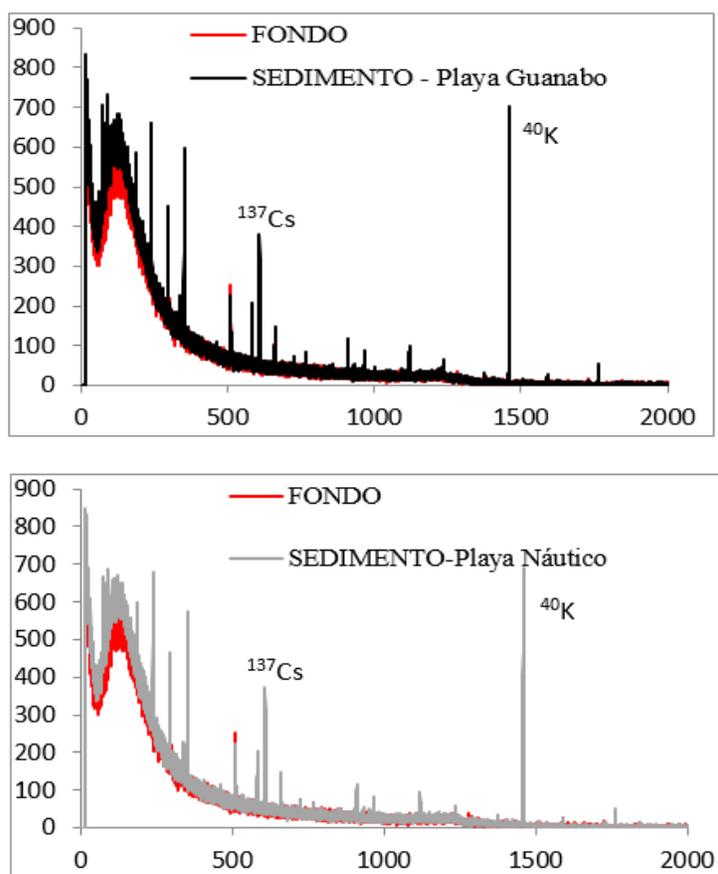


Figura III-14 Espectros obtenidos con el detector de HPGe para los sedimentos de la costa norte de Cuba.

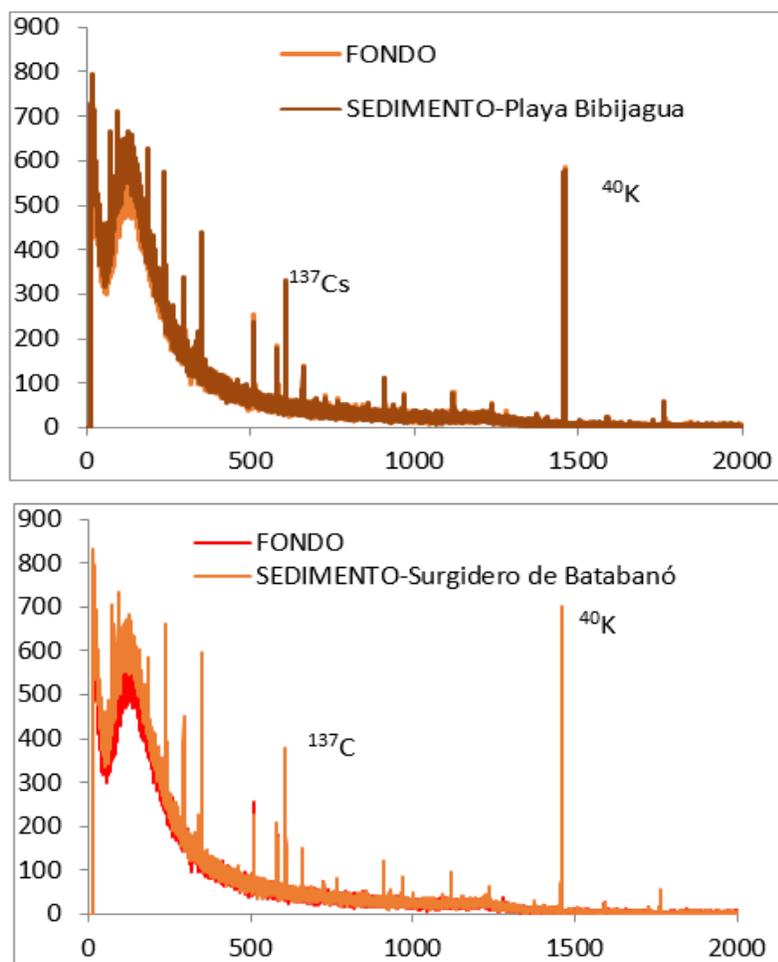


Figura III-15 Espectros obtenidos con el detector de HPGe para los sedimentos de la costa sur de Cuba

Hasta aquí, se ha comprobado, que los sedimentos marinos son el repositorio fundamental de contaminantes en los ecosistemas acuáticos. El estudio de estos materiales sigue siendo necesario, ya que, si se encuentran niveles por encima de las normas internacionales de calidad del sedimento,⁷³ se puede ver afectada la calidad de las aguas. La premisa básica que se ha utilizado para disminuir la presencia de contaminantes en aguas, suelos y sedimentos es el constante monitoreo de las áreas contaminadas o con riesgo de contaminación. Este enfoque debe incluir el comportamiento a largo plazo de los contaminantes, que está determinada por las reacciones físico-químicas y bioquímicas en el sistema.⁷⁴ Los resultados obtenidos para las muestras de sedimentos cubanos no mostraron valores alarmantes o superiores a los establecidos por las regulaciones existentes, que obliguen a la toma de medidas de remediación de la zona. Sobre todo, si se supone, que los valores elevados de cromo se deben a que este elemento se encuentra en su forma Cr^{3+} en minerales ferromagnesianos. Cabe señalar que para un mejor entendimiento de las concentraciones de

algunos metales trazas en los sedimentos se debería realizar una caracterización mineralógica y geoquímica más profunda de los mismos, pues en este Capítulo se realizan algunas suposiciones basadas en estudios consultados, pero que pueden ser corroboradas con este tipo de estudio geológico.

Finalmente, es importante decir, que un estudio que permita el establecimiento de los niveles de contaminantes en sedimentos, debe realizarse con frecuencia con el fin de regular estos niveles, y de esta forma, velar por la calidad del ecosistema marino.

CONCLUSIONES

1. Los sedimentos marinos constituyen el principal repositorio de contaminación radiactiva. En los sedimentos cubanos estudiados, se pudieron calcular de manera adecuada los contenidos de ^{137}Cs y ^{40}K , comprobándose que los sedimentos, son mucho más receptivos y representativos que la atmósfera y los suelos en el estudio de contaminantes antropogénicos.
2. La medición de la razón entre el contaminante antropogénico ^{137}Cs en comparación con el radionúclido natural ^{40}K en sedimentos marinos (RCF), continúa siendo un método adecuado para medir la contaminación radiactiva ambiental.
3. La determinación de los elementos mayoritarios, por el método de Fluorescencia de Rayos X con Dispersión de Longitud de onda, mostró altas concentraciones de calcio y silicio en los sedimentos marinos cubanos.
4. La concentración de metales traza ($\mu\text{g/g}$) determinada por digestión ácida en HNO_3 seguida por detección por Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente, indicó que los mayores valores de concentración correspondían a los elementos estroncio, cromo y bario.
5. El análisis de las muestras por Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente probó la existencia del ^{238}U y del ^{232}Th en las muestras de sedimentos cubanos y permitió conocer los valores de concentración de estos elementos.
6. Los cálculos del Factor de Enriquecimiento (FE) indicaron que las muestras de sedimentos marinos cubanos, tenían un enriquecimiento de moderado a severo con los elementos calcio, estroncio y cromo.
7. Los Índices de Geoacumulación calculados mostraron que los sedimentos cubanos estaban de moderadamente a fuertemente contaminados con calcio, estroncio y cromo.
8. La técnica de Detección de Trazas Nucleares (DTN) en sólidos, permitió determinar un promedio de 300 partículas alfa por cm^2 en las muestras de sedimentos de la costa norte de Cuba, mientras que para los sedimentos de la costa sur se encontraron 200 partículas alfa por cm^2 .

9. Los valores del Factor o Coeficiente de Contaminación Radiactiva (RCF) obtenido en cada detector gamma, mostraron de un 3 a un 15 % de variación estadística entre ellos.
10. Se comprobó, que existen diferencias notables en los valores de RCF entre los sedimentos marinos de la costa norte y los de la costa sur. Los valores de RCF para la costa norte, son superiores a los obtenidos en las muestras tomadas en la costa sur de Cuba.
11. Al comparar los valores de RCF de las muestras de sedimentos marinos cubanas, con los valores de RCF del estudio realizado en el 2011 en el Golfo de México, se obtuvieron resultados superiores en todos los casos, siendo aproximadamente diez veces mayor los valores de RCF, de los sedimentos cubanos.
12. Los valores de radiactividad determinados no son alarmantes y por ende las concentraciones determinadas del radionúclido contaminante ^{137}Cs , no representan un riesgo para las comunidades costeras.
13. Las concentraciones de metales trazas no superan en ningún caso la Norma Oficial Mexicana-147-SEMARNAT/SSA1-2004, que establece criterios para determinar suelos y sedimentos contaminados por metales.

RECOMENDACIONES

- 1) Extender el estudio a toda la costa norte y sur de la isla de Cuba, para lograr mayor representatividad de los valores de RCF de esta zona del Caribe.
- 2) Realizar un estudio de caracterización mineralógica del sedimento para conocer los principales minerales presentes.
- 3) Realizar un estudio de especiación, para conocer los estados de valencia de los metales trazas encontrados en mayores concentraciones.
- 4) Realizar la separación cromatográfica del $^{137}\text{Cs}/^{137}\text{Ba}$ con el fin de cuantificar el contaminante radiactivo ^{137}Cs este elemento por la técnica de Espectrometría de Masas.
- 5) Comparar los valores obtenidos por los métodos de Espectrometría Gamma con los métodos de Espectrometría de Masas.
- 6) Determinar los contenidos de los productos de desintegración del Uranio y del Torio mediante Espectrometría Alfa, con previo tratamiento radioquímico de separación.
- 7) Ampliar el título del trabajo teniendo en cuenta, el número de métodos que se utilizaron para la caracterización química del sedimento.

BIBLIOGRAFÍA

1. Saçan S., Ugur A., Sunlu U., Buyukısık B., Aksu M., Sunlu FS. (2010). The ^{210}Po and ^{210}Pb levels in surface sediment samples in the Izmir Bay (Aegean Sea-Turkey). *Environ Monit Assess*, 161:575–582.
2. Atta E.R. and Zakaria Kh.M. (2014). Evaluation of Some Radioactive Materials and Heavy Metals in Marine Environment of Alexandria Coastline, Egypt. *Journal of Environmental Protection*, 5:1618-1629.
3. Lavi N., Groppi F. and Alfassi Z. (2004) On the Measurement of ^{40}K in Natural and Synthetic Materials by the Method of High Resolution γ Ray Spectrometry. *Radiation Measurements*, 38:139-143.
4. Navarrete J.M. and Müller G. (2010) Natural Radioactivity and Radioactive Contamination in Sea Water. In: *Radioactive Contamination Research Developments*, Chap. 8, Nova Science Publishers, Inc., 270-274.
5. Navarrete J.M., Espinosa G, Müller G, Golzarri J.I. and Zúñiga M., Camacho M. (2013) Marine sediments as a radioactive pollution repository in the world. *J Radioanal Nucl Chem*. 299:843-847.
6. Navarrete J.M., Müller G., Golzarri J.I. and Espinosa G. (2011) Establishment of a Radioactive Contamination Index in Seawater from the Gulf and Pacific Coasts in Mexico. *International Journal of Environment and Health*, 5:318-323.
7. Navarrete M., Zúñiga M., Espinosa G. and Golzarri J.I. (2014) Radioactive Contamination Factor (RCF) Obtained by Comparing Contaminant Radioactivity (^{137}Cs) with Natural Radioactivity (^{40}K) in Marine Sediments Taken up from Mexican Sea Waters. *World Journal of Nuclear Science and Technology*, 4:158-162.
8. Castillo F., Espinosa G., Golzarri J. I, Osorio D., Rangel J., Reyes P.G., Herrera J.J.E. (2013) Fast neutron dosimetry using CR-39 track detectors with polyethylene as radiator. *Radiation Measurements* 50:71-73.
9. Espinosa G., Gammage R.B., Meyer K., Wheeler R.B., Salasky M. (1995). Alpha radiation detection and analysis by nuclear track detectors. *Radiat. Prot. Dosimetry*. 59: 227-229.
10. Granet M, Nonell A, Favre G., Chartier F., Isnard H., Moureau J., Caussignac C., Tran B. (2008). ^{137}Cs – ^{138}Ba separation using N_2O as a reactant gas in a Multiple Collector-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer collision-reaction cell: Application to the measurements of Cs isotopes in spent nuclear fuel samples. *Spectrochimica Acta. Part B, Atomic Spectroscopy*. 63(11);1309-1314
11. Del Águila Juárez P, Lugo de la Fuente J y Vaca Paulin R. (2005) Determinación de Factores de Enriquecimiento e Índices de Geoacumulación del Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn en los suelos de la cuenca del rio Lerma. *Ciencia Ergo Sum*, Vol. 12, núm. 2:155-161.
12. Flores J, López Moreno S y Albert L.A. (1995) La Contaminación y sus Efectos en la Salud y el Ambiente. Centro de Ecología y Desarrollo, AC, Mexico.

13. International Atomic Energy Agency (IAEA). (2003). Radioactive Waste Management Glossary. Waste Technology Section, Division of Nuclear Fuel Cycle and Waste Technology. ISBN 92-0-105303-7. pp-11.
14. Singh Arvin. Radioactive Pollution Highly Hazardous to Human Health, taken from: <http://www.sciencelog.net/2014/12/radioactive-pollution-causes-and-effect.html>
15. Navarrete J.M., Zúñiga M.A., Espinosa G., Goltzari J.I. (2012) Assessment of Present and Future Radioactive Contamination at Global Scale. Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 6:1010-1015.
16. Hanslíkl E., Marešoval D., Juranová E., (2013). Natural and Artificial Radionuclides in River Bottom Sediments and Suspended Matter in the Czech Republic in the Period 2000-2010. Journal of Environmental Protection, 2014, 5: 114-119.
17. Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE.UU. (2004). Resumen de Salud pública, Cesio, Servicio de Salud Pública Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. taken from: <http://www.ntis.gov/>.
18. Phillips David J. H. (1977). The use of biological indicator organisms to monitor trace metal pollution in marine and estuarine environments. A Review. Environ Pollution.
19. Del Valls T.A., Forja J.M., González-Mazo E., Gómez-Parra A. Determining contamination sources in marine sediments using multivariate analysis. Ciencias Marinas, Vol. 24, núm. 2, pp 127-154.
20. Organización Mundial de la Salud. (1981). La Dinámica de los contaminantes en el medio ambiente, taken from <http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/eco/016998/016998-02.pdf>.
21. Organismo Internacional de Energía Atómica. (2004). La radiación, la gente y el ambiente, versión libre de Radiation, People and the Environment publicado en inglés, taken from: www.tea.org.ar.
22. Halcrow W., MacKay D W., Thornton I (1973). The distribution of trace metals and fauna in the Firth of Clyde in relation to the disposal of sewage sludge. J. mar. Biol. Ass. U. K, 53:721-739.
23. Luchinger Díaz K. (2016). Tesis de grado Análisis cuantitativo de K en semillas usadas en infusiones (café y cacao) por la radiación de ^{40}K . Facultad de Química. UNAM
24. Huerta Díaz M. A. (2006). Geoquímica de sedimentos. Capítulo 06. Sulfuros de Hierro. taken from: <http://www.ens.uabc.mx/iio/persogeo.htm> (curso en línea).
25. Díaz Asencio M., Alonso-Hernández C.M. and Bolaños-Álvarez Y., (2009). One century sedimentary record of Hg and Pb pollution in the Sagua estuary (Cuba) derived from ^{210}Pb and ^{137}Cs chronology. Marine Sciences 40(4): 321–337.
26. Navarrete Tejero J.M. y Cabrera Luis. (1993) Introducción al Estudios de los Radioisótopos. Facultad de Química. U.N.A.M. Edición No II, pp:128-129
27. Pérez Alcántara J. (2014). Tesis de grado Cuantificación de K y determinación de la dosis por ^{40}K en la dieta de una población estudiantil. Facultad de Química. UNAM
28. Aceña M.L, Barrenechea E., García-Toraño M., Rivero Núñez C. (1977) Espectrometría alfa de fuentes radiactivas Gruesas. I.-Aplicación a la determinación de emisores alfa " Junta de Energía Nuclear, Madrid.

29. Blanco M., Cerdá V., Casas M. (1993). Contaminación radiactiva. Asociación de Ciencias y Técnicas Ambientales, Palma de Mallorca.
30. Young, D.A. (1958) Etching of radiation damage in lithium fluoride, *Nature* 182 375-377.
31. Fleischer R. L., Price P. B., (1963) Charged Particle Tracks in Glass, *J. Appl. Phys.* 34: 2903-2903.
32. Fleischer R. L., Price P. B., and Walker R. M. (1965) Ion Explosion Spike Mechanism for Formation of Charged Particle Tracks in Solids, *J. Appl. Phys.* 36:3645-3652.
33. Alonso-Hernández C.M., Cartas Águila H., Díaz-Asencio M., Muñoz-Caravaca A., Martín-Pérez J., Sibello Hernández R. (2006). Atmospheric deposition of ¹³⁷Cs between 1994 and 2002 at Cienfuegos, Cuba. *Journal of Environmental Radioactivity* 88(2):199-204.
34. Crookes, W. (1903) Certain Properties of the Emanations of Radium. *Chemical News*; Vol. 87:241.
35. Curran SC, Baker, WR. (1944). A photoelectric alpha particle detector. US. Atomic Energy Commission Report MDDC 1296.
36. Hossain I., Sharip N. and Viswanathan K. K. (2012) Efficiency and resolution of HPGe and NaI(Tl) detectors using gamma-ray spectroscopy. *Scientific Research and Essays* Vol. 7(1), pp. 86-89.
37. Ramírez Jiménez F. J. (2010). Instrumentación electrónica nuclear. Contribuciones del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares al avance de la Ciencia y la Tecnología en México. Edición Conmemorativa.
38. Gelen A, Díaz O, Simón M. J., Herrera E., Soto J, Gómez J., Ródenas C., Beltrán J., Ramírez M. (2003). ²¹⁰Pb dating of sediments from Havana Bay. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 256, No. 3:561.564.
39. Burton G.A. and Landrum P.F. (2003). Toxicity of Sediments. In *Encyclopedia of Sediments and Sedimentary. Rocks*, G.V. Middleton, M.J. Church, M. Corigilo, L.A. Hardie and F.J. Longstaffe (Eds.). Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp. 748-751
40. Burton G. Allen Jr., Baudo R., Beltrami M. and Rowland C. (2001). Assessing sediment contamination using six toxicity assays, *J. Limnol.*, 60(2): 263-267
41. Norma de Calidad del agua. (1991) Muestreo. Parte 2: Guía para las técnicas de muestreo. (ISO 5667-2:1991).
42. Eggins, S.M., Woodhead J.D., Kinsley L.P.J., Mortimer G.E., Sylvester P., McCulloch M.T., Hergt J.M. and Handler M.R., (1998). A simple method for the precise determination of more than 40 trace elements in geological samples by ICPMS using enriched isotope internal standardization. *Chemical Geology*, 134(4): 311-326.
43. Singh A.K., Hasnain S.D., Baaerjee D.K. (1999). Grain size and geochemical partitioning of heavy metals in sediments of the Domador River a tributary of the cower Ganga, India. *Enviromental Geology* 39(1):96-98.
44. Vidal-Solano J.R., Lozano-Santa Cruz R., Zamora O., Mendoza-Cordova A., Stock J.M. (2013) Geoquímica del extenso depósito de flujo piroclástico hiperalkalino del NW de

- México, basada en fluorescencia de rayos X convencional y portátil. Implicaciones en un contexto regional, *Journal of Iberian geology*, 39(1), 121-130.
45. Bankb T, Rotha E., Tinkerb P and Granitea E., (2016). Analysis of Rare Earth Elements in Geologic Samples using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. US DOE Topical Report - DOE/NETL-2016/1794.
 46. Hernández-Mendiola E., Bernal J.P., Lounejeva E., Mortimer G.E. and McCulloch M.T. (2011) U-series dating of carbonates using inductively coupled plasma-quadrupole mass spectrometry, *Quaternary Geochronology*, 6(6), 564-573.
 47. Chester R., (1990). *Marine Geochemistry*. Unwin Hyman, London. 698p.
 48. Espinosa G. *Nuclear Traces in Solids*. (1994). National Autonomous University of Mexico. Physics Institute. ISBN- 968-36-4219-5.
 49. Espinosa G., Golzarri J.I., Gamboa I., Tomasino L., Griffith R. (1986). Digital Image Counting System for Nuclear Track Detectors. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements. Internat. J. of Radiat. Appl. And Instr., part D*. 12, 235.
 50. Espinosa G. (1991) Past, Present and Future of Materials, Methodology and Instrumentation in Particle Tracks in Solids. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*. 19, 843.
 51. Fetter C.W. (1993). *Contaminant Hydrogeology*. MacMillan Publishing Company, New York.
 52. Mc. Bride M. (1994). *Environmental Chemistry of soils*. Oxford University Press New York, USA, 406 pp.
 53. Doménech X. (1997). El impacto de los contaminantes. En Miraguano (Eds). *Química del sedimento*, 190 pp.
 54. Rodríguez-Meza, G. D., 1999, Metales pesados en sedimentos de la Ensenada de La Paz, B.C.S., México: La Paz, Baja California Sur.
 55. Lagrega M. D.; Buckingham P. L., Evans J. C. (1994). *Hazardous Waste Management. Regional Sustainable Development Review: Canada and USA – Vol.1*.
 56. Juregg M., Bauman I., Pdavic V. (1982). Are sediments the ultimate depository of Hydrocarbon pollution. *Ves 5 Etud Pollet Mar Mediterranee CIESM, Cannes Pp* 83-87.
 57. Alfaro W., Mira P., Núñez G. (1986). Marco de acción del manejo de cuencas en la Corporación Nacional Forestal-Ministerio de Agricultura. Segundo Encuentro Científico sobre el Medio Ambiente. Versiones abreviadas Tomo I: 1-21.
 58. Visviki L, Rachlin JW (1991) Ultrastructural changes in *Dunaliella minuta* following acute and chronic exposure to copper and cadmium. *Arch Environ Contam Toxicol* 23:420–425
 59. Rodríguez Figueroa G. (2004) *Geoquímica de los oligoelementos, elementos mayores, y elementos tierras raras en los sedimentos marinos del distrito minero de Santa Rosalía B.C.S. Mexico*, Tesis de grado. Instituto Politécnico Nacional (IPN).
 60. Martin J.M. and Maybeck M. (1979) Elemental mass of material balance carried by major world rivers, *Marine Chemistry*, vol. 7, pp 173-206.

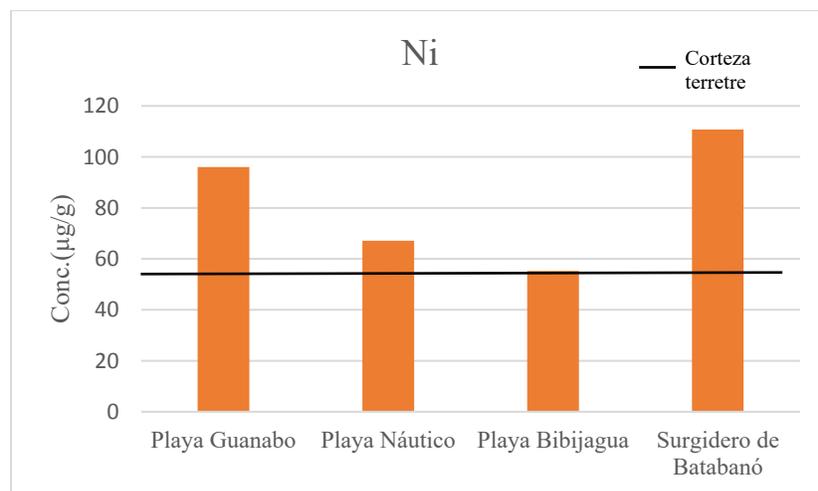
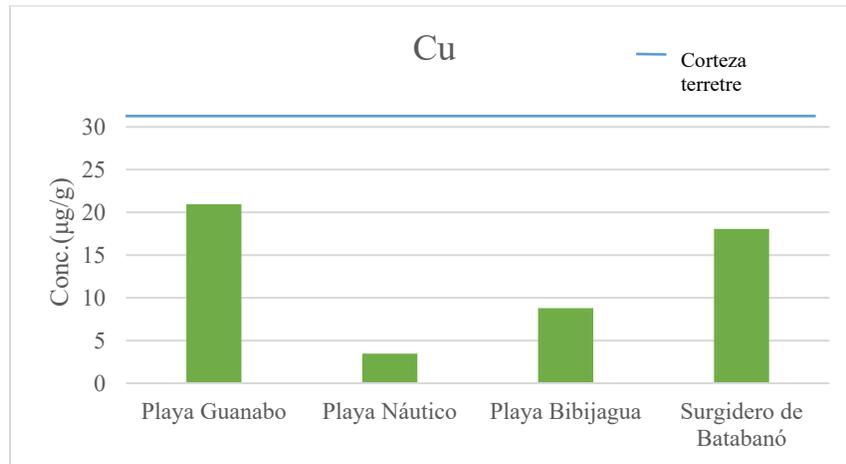
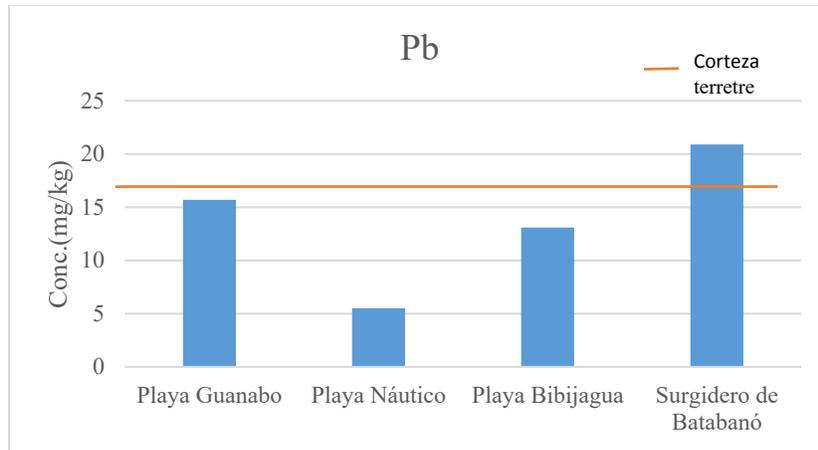
61. Lima-Cazorla L., Olivares-Rieumont S., Columbie I., De la Rosa D. y Gil R. (2005). Niveles de plomo, Zinc, Cadmio y Cobre en el río Almendares, Ciudad Habana, Cuba. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 21, 115-124.
62. Villanueva y Botello (1992) Metales pesados en la zona costera del Golfo de Mexico y el Caribe Mexicano: Una revisión. *Rev. Int. Contam. Amb.* 8: 47-61.
63. López-González N., Borrego J., Carro B. y Lozano-Soria O. (2005), Factores de enriquecimiento metálico en sedimentos holocenos del estuario del río Tinto (SO de España. *Geogaceta*, 37, 223-226.
64. Lawson D.R. and Winchester J.W. (1979). Sulfur, potassium, and phosphorus associations in aerosols from South American tropical rain forests. *Journal of Geophysical Research* 84: DOI: 10.1029/JC084iC07p03723. ISSN: 0148-0227.
65. Poissant L.; Schmitt J. P. y Béron P. (1994). “Trace Inorganic Elements in Rainfall in the Montreal Island”, Pergamon Press. Inglaterra.
66. Stiotyk W.; Weis D. y Hestekamp M. (2002). “New Peat Record of Atmospheric Lead Pollution in Switzerland: Pb Concentrations Enrichment Factors, Isotopic Composition, and Organolead Species”, *Environmental Science & Technology*, 36: 3893-3900.
67. Aprile F.M., Bouvy M. (2008) Distribution and Enrichment of Heavy Metals in Sediments at the Tapacurá River Basin, North Eastern Brazil. *Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology*.;12(1):1-8
68. Loska K.; Cebula J.; Pelczar, Wiechula J. D. y Kwapilinski (1997). “Use of Enrichment, and Contamination Factors Together with Geoaccumulation Indexes to Evaluate the Content of Cd, Cu and Ni in the Rynik Water Reservoir in Poland”, *Water, Air, and Pollution*.93: 347-365.
69. Moreira A. C. R y Boaventura R. G. (2003). “Referencia geoquímica regional, para a interpretação das concentrações de elementos químicos nos sedimentos da Bacia do lago Paranoá-DF. *Quim*”, *Nova*, 6: 812-820
70. Müller G. (1969). Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geojournal* 2(3): 108-118
71. Müller G. (1979) Heavy metals in the sediment of the Rhine – Changes seity. 1971. *Umsch Wiss Tech* 79: 778-783.
72. Barbalace K, Periodic Table of Elements, Environmental- Chemistry.com. 1995–2015, taken from: <http://EnvironmentalChemistry.com/yogi/periodic/>.
73. Calmano W. y Förstner, U (1996). *Sediment Quality Assessment: Chemical and biological approaches. Sediments and toxic substances.* Springer-Verlag, Germany, pp. 17 – 35.
74. Environmental Protection Agency. (EPA) (1985). *Water Quality Assessment: A Screening Procedure for Toxic and Conventional Pollutants in Surface and Groud Water -Part I and II.*
75. Sharon Maheshwar and Sharon Madhuri. (2009) *Nuclear Chemistry.* Ane Books India. CRC Press. No 1: 173.
76. Trask Parker D. (1936). Relation of salinity to the calcium carbonate content of marine sediments. *Shorter contributions to General Geology*: 273-299.

77. Kamala-Kannan Seralathan, Dass Batvari B. Prabhu, Leec Kui Jae, Kannan N., Krishnamoorthy R., Shanthi K., Jayaprakash M. Assessment of heavy metals (Cd, Cr and Pb) in water, sediment and seaweed (*Ulva lactuca*) in the Pulicat Lake, South East India. *Chemosphere*. Volume 71, Issue 7, April 2008, Pages 1233–1240.

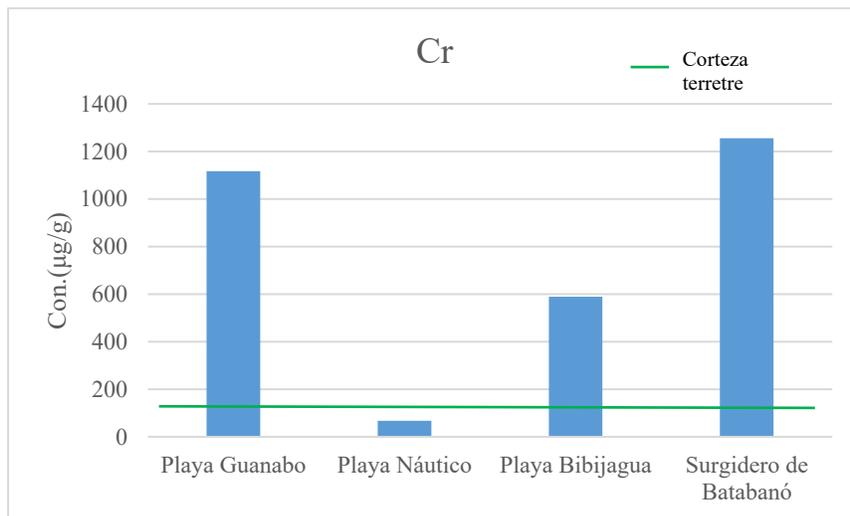
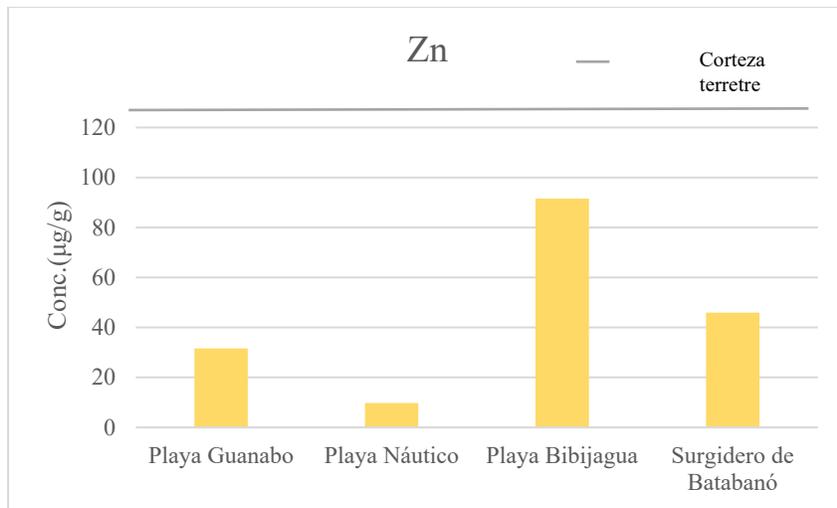
Referencias electrónicas consultadas

- 1-Espectrómetro secuencial de rayos X (Rigaku Primus II). UNAM. <http://www.geologia.unam.mx/infraestructura/laboratorio-de-fluorescencia-de-rayos-x>
- 2-Espectrómetro de Masas con Plasma Inductivamente Acoplado. UNAM. <http://www.geologia.unam.mx/departamentos/departamento-geoquimica/infraestructura/laboratorio-icp-ms>.
- 3-Esquema de desintegración de Bismuto-214 Capítulo 2 gráficos <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/nuclear/beta2.html>.
- 4-Generalic Eni. "Elementos tierras rara." *EniG. Tabla periódica de los elementos*. KTF-Split, 2 Feb. 2017. Web. 1 Mar. 2017. <http://www.periodni.com/es/nd.html>.
- 5- Esquema de las cadenas de desintegración de U y Th (Collins, C. H., J.C. Andrade y K.E. Collins, *Química Nova* 4, p. 57, 1981.)
- 6-U.S. EPA (1998). EPA's Contaminated Sediment Management Strategy. EPA-823-R-98-001. Disponible en: www.epa.gov/waterscience/cs/manage/stratndx.html
- 7-U.S. EPA (2001). Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediments for Chemical and Toxicological Analyses: Technical Manual. EPA 823-B-01-002. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, DC. www.epa.gov/waterscience/cs/manage/stratndx.html
- 8- Strontium. <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/text/Sr.pdf>
- 9- Chromium. <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/text/Cr.pdf>

Anexo 1: Concentraciones de Pb, Cu, Ni, Zn, Cr en los sedimentos marinos cubanos
*Comparación con los valores obtenidos para sedimentos superficiales en la corteza terrestre.*⁶⁰



Continuación del Anexo 1: Concentraciones de Pb, Cu, Ni, Zn, Cr en los sedimentos marinos cubanos. Comparación con los valores obtenidos para sedimentos superficiales en la corteza terrestre.⁶⁰



Anexo 2: Factores de Enriquecimientos calculados en las muestras de sedimentos marinos cubanos. Valor del FE

Muestra	Si	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	P
Playa Guanabo	0.696	0.477	0.689	1.319	1.873	14.149	0.918	0.353	1.195
Playa Náutico	0.233	0.160	0.209	0.583	2.829	16.418	0.887	0.118	0.869
Playa Bibijagua	2.029	0.773	0.843	0.890	0.930	6.677	0.685	0.208	0.869
Surgidero de Batabanó	0.845	0.550	0.751	1.319	2.088	13.020	1.198	0.453	1.449
Muestra	Si	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	P
Playa Guanabo	0	0	0	1	1	4	0	0	1
Playa Náutico	0	0	0	0	1	4	0	0	0
Playa Bibijagua	1	0	0	0	0	3	0	0	0
Surgidero de Batabanó	0	0	0	1	1	4	1	0	1

0= no enriquecido, 1=menormente enriquecido, 2= enriquecimiento moderado, 3= enriquecimiento moderado a severo, 4=enriquecimiento severo, 5=enriquecimiento muy severo,6= enriquecimiento extremadamente severo

Muestra	45Sc	51V	52Cr	59Co	60Ni	63Cu	66Zn	85Rb	88Sr
Playa Guanabo	0.957	0.277	34.753	2.285	4.330	1.446	0.550	0.187	9.164
Playa Náutico	0.535	0.316	2.105	1.600	3.027	0.191	0.086	0.091	24.524
Playa Bibijagua	0.665	0.287	18.340	1.502	2.491	0.608	1.594	0.167	6.125
Surgidero de Batabanó	0.906	0.126	39.066	2.510	4.994	1.248	0.799	0.246	11.239
Muestra	45Sc	51V	52Cr	59Co	60Ni	63Cu	66Zn	85Rb	88Sr
Playa Guanabo	0	0	5	1	2	1	0	0	3
Playa Náutico	0	0	1	1	2	0	0	0	4
Playa Bibijagua	0	0	4	1	1	0	1	0	3
Surgidero de Batabanó	0	0	5	1	2	1	0	0	4

0= no enriquecido, 1=menormente enriquecido, 2= enriquecimiento moderado, 3= enriquecimiento moderado a severo, 4=enriquecimiento severo, 5=enriquecimiento muy severo,6= enriquecimiento extremadamente severo

Muestra	90Zr	93Nb	98Mo	121Sb	133Cs	137Ba	139La	140Ce
Playa Guanabo	0.161	0.078	1.183	0.466	0.152	0.930	0.370	0.259
Playa Náutico	0.041	0.029	0.222	<LDM	0.066	0.283	0.192	0.123
Playa Bibijagua	0.242	0.217	1.491	0.504	0.129	0.406	0.414	0.332
Surgidero de Batabanó	0.194	0.072	0.723	0.589	0.163	0.980	0.424	0.285
Muestra	90Zr	93Nb	98Mo	121Sb	133Cs	137Ba	139La	140Ce
Playa Guanabo	0	0	1	0	0	0	0	0
Playa Náutico	0	0	0	<LDM	0	0	0	0
Playa Bibijagua	0	0	1	0	0	0	0	0
Surgidero de Batabanó	0	0	0	0	0	0	0	0

0= no enriquecido, 1=menormente enriquecido, 2= enriquecimiento moderado, 3= enriquecimiento moderado a severo, 4=enriquecimiento severo, 5=enriquecimiento muy severo,6= enriquecimiento extremadamente severo

Continuación del Anexo 2: Factores de Enriquecimientos calculados en las muestras de sedimentos marinos cubanos. Valor del FE

Muestra	141Pr	146Nd	147Sm	151Eu	157Gd	159Tb	163Dy	165Ho	167Er
Playa Guanabo	0.391	0.376	0.489	1.018	0.547	0.517	0.863	0.418	0.523
Playa Náutico	0.225	0.191	0.315	0.474	0.326	0.325	0.572	0.293	0.363
Playa Bibijagua	0.426	0.405	0.467	0.701	0.536	0.470	0.792	0.396	0.504
Surgidero de Batabanó	0.440	0.422	0.549	1.174	0.633	0.565	0.949	0.456	0.571
Muestra	141Pr	146Nd	147Sm	151Eu	157Gd	159Tb	163Dy	165Ho	167Er
Playa Guanabo	0	0	0	1	0	0	0	0	0
Playa Náutico	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Playa Bibijagua	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Surgidero de Batabanó	0	0	0	1	0	0	0	0	0

0= no enriquecido, 1=menormente enriquecido, 2= enriquecimiento moderado, 3= enriquecimiento moderado a severo, 4=enriquecimiento severo, 5=enriquecimiento muy severo,6= enriquecimiento extremadamente severo

Muestra	169Tm	172Yb	175Lu	178Hf	181Ta	182W	208Pb	232Th	238U
Playa Guanabo	0.539	0.495	0.613	0.174	0.250	0.334	2.168	0.118	0.958
Playa Náutico	0.359	0.317	0.396	0.049	0.066	0.094	0.241	0.044	1.011
Playa Bibijagua	0.551	0.530	0.631	0.249	0.762	1.261	1.809	0.329	0.628
Surgidero de Batabanó	0.585	0.537	0.668	0.206	0.211	0.379	2.886	0.112	0.801
Muestra	169Tm	172Yb	175Lu	178Hf	181Ta	182W	208Pb	232Th	238U
Playa Guanabo	0	0	0	0	0	0	1	0	0
Playa Náutico	0	0	0	0	0	0	0	0	1
Playa Bibijagua	0	0	0	0	0	1	1	0	0
Surgidero de Batabanó	0	0	0	0	0	0	1	0	0

0= no enriquecido, 1=menormente enriquecido, 2= enriquecimiento moderado, 3= enriquecimiento moderado a severo, 4=enriquecimiento severo, 5=enriquecimiento muy severo,6= enriquecimiento extremadamente severo.

Anexo 3: Índices de Geoacumulación calculados en las muestras de sedimentos marinos cubanos. Valor del I_{geo}

Muestra	Si	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	P
Playa Guanabo	-2.252	-2.796	-2.265	-1.329	-0.824	2.094	-1.852	-3.230	-1.471
Playa Náutico	-3.830	-4.374	-3.985	-2.507	-0.228	2.309	-1.902	-4.815	-1.931
Playa Bibijagua	-0.708	-2.100	-1.975	-1.897	-1.834	1.011	-2.275	-3.992	-1.931
Surgidero de Batabanó	-1.971	-2.591	-2.142	-1.329	-0.666	1.974	-1.468	-2.872	-1.194
Muestra	Si	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	P
Playa Guanabo	0	0	0	0	0	2	0	0	0
Playa Náutico	0	0	0	0	0	3	0	0	0
Playa Bibijagua	0	0	0	0	0	2	0	0	0
Surgidero de Batabanó	0	0	0	0	0	2	0	0	0

0= no contaminado, 1= no contaminado a moderadamente contaminado, 2= moderadamente contaminado, 3= moderadamente contaminado a fuertemente contaminado, 4= fuertemente contaminado, 5= fuertemente contaminado a muy fuertemente contaminado 6= muy fuertemente contaminado.

Muestra	45Sc	51V	52Cr	59Co	60Ni	63Cu	66Zn	85Rb	88Sr
Playa Guanabo	-1.792	-3.582	3.391	-0.537	0.386	-1.197	-2.590	-4.151	1.467
Playa Náutico	-2.630	-3.392	-0.655	-1.050	-0.131	-4.118	-5.264	-5.182	2.888
Playa Bibijagua	-2.318	-3.528	2.468	-1.142	-0.412	-2.447	-1.056	-4.313	0.886
Surgidero de Batabanó	-1.871	-4.715	3.559	-0.401	0.592	-1.409	-2.053	-3.750	1.762
Muestra	45Sc	51V	52Cr	59Co	60Ni	63Cu	66Zn	85Rb	88Sr
Playa Guanabo	0	0	4	0	1	0	0	0	2
Playa Náutico	0	0	0	0	0	0	0	0	3
Playa Bibijagua	0	0	3	0	0	0	0	0	1
Surgidero de Batabanó	0	0	4	0	1	0	0	0	2

0= no contaminado, 1= no contaminado a moderadamente contaminado, 2= moderadamente contaminado, 3= moderadamente contaminado a fuertemente contaminado, 4= fuertemente contaminado, 5= fuertemente contaminado a muy fuertemente contaminado 6= muy fuertemente contaminado

Muestra	90Zr	93Nb	98Mo	121Sb	133Cs	137Ba	139La	140Ce
Playa Guanabo	-4.366	-5.405	-1.486	-2.832	-4.444	-1.833	-3.162	-3.679
Playa Náutico	-6.340	-6.818	-3.899	<LDM	-5.654	-3.552	-4.110	-4.748
Playa Bibijagua	-3.778	-3.931	-1.152	-2.716	-4.688	-3.028	-3.000	-3.317
Surgidero de Batabanó	-4.093	-5.532	-2.197	-2.493	-4.349	-1.758	-2.967	-3.541
Muestra	90Zr	93Nb	98Mo	121Sb	133Cs	137Ba	139La	140Ce
Playa Guanabo	0	0	0	0	0	0	0	0
Playa Náutico	0	0	0	<LDM	0	0	0	0
Playa Bibijagua	0	0	0	0	0	0	0	0
Surgidero de Batabanó	0	0	0	0	0	0	0	0

0= no contaminado, 1= no contaminado a moderadamente contaminado, 2= moderadamente contaminado, 3= moderadamente contaminado a fuertemente contaminado, 4= fuertemente contaminado, 5= fuertemente contaminado a muy fuertemente contaminado 6= muy fuertemente contaminado

Continuación del Anexo 3: Índices de Geoacumulación calculados en las muestras de sedimentos marinos cubanos. Valor del I_{geo} .

Muestra	141Pr	146Nd	147Sm	151Eu	157Gd	159Tb	163Dy	165Ho	167Er
Playa Guanabo	-3.083	-3.140	-2.760	-1.703	-2.598	-2.681	-1.941	-2.988	-2.663
Playa Náutico	-3.880	-4.115	-3.396	-2.807	-3.345	-3.351	-2.535	-3.501	-3.189
Playa Bibijagua	-2.960	-3.034	-2.828	-2.241	-2.627	-2.819	-2.065	-3.066	-2.718
Surgidero de Batabanó	-2.913	-2.972	-2.594	-1.498	-2.389	-2.553	-1.804	-2.862	-2.538
Muestra	141Pr	146Nd	147Sm	151Eu	157Gd	159Tb	163Dy	165Ho	167Er
Playa Guanabo	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Playa Náutico	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Playa Bibijagua	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Surgidero de Batabanó	0	0	0	0	0	0	0	0	0

0= no contaminado, 1= no contaminado a moderadamente contaminado, 2= moderadamente contaminado, 3= moderadamente contaminado a fuertemente contaminado, 4= fuertemente contaminado, 5= fuertemente contaminado a muy fuertemente contaminado 6= muy fuertemente contaminado

Muestra	169Tm	172Yb	175Lu	178Hf	181Ta	182W	208Pb	232Th	238U
Playa Guanabo	-2.620	-2.742	-2.435	-4.249	-3.730	-3.312	-0.613	-4.811	-1.791
Playa Náutico	-3.206	-3.384	-3.063	-6.091	-5.650	-5.140	-3.781	-6.250	-1.713
Playa Bibijagua	-2.589	-2.644	-2.392	-3.736	-2.121	-1.394	-0.873	-3.332	-2.400
Surgidero de Batabanó	-2.501	-2.626	-2.312	-4.011	-3.973	-3.130	-0.200	-4.892	-2.049
Muestra	169Tm	172Yb	175Lu	178Hf	181Ta	182W	208Pb	232Th	238U
Playa Guanabo	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Playa Náutico	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Playa Bibijagua	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Surgidero de Batabanó	0	0	0	0	0	0	0	0	0

0= no contaminado, 1= no contaminado a moderadamente contaminado, 2= moderadamente contaminado, 3= moderadamente contaminado a fuertemente contaminado, 4= fuertemente contaminado, 5= fuertemente contaminado a muy fuertemente contaminado 6= muy fuertemente contaminado

Anexo 4 Cálculo del error estadístico asociada a la detección radiactiva.

$$\left(\frac{\sigma R}{R}\right)^2 = \left(\frac{\sigma X}{X}\right)^2 + \left(\frac{\sigma Y}{Y}\right)^2$$

donde σX y σY corresponden a la raíz cuadrada de las cuentas en 24 horas de ^{137}Cs y ^{40}K

Si factorizamos y despejamos σR , donde R es el valor del RCF, $\sigma R = R * \left[\left(\frac{1}{X}\right)^2 + \left(\frac{1}{Y}\right)^2\right]^{1/2}$

Playa Guanabo	Tipo de Detector	
	NaI(Tl)	HPGe
Grado de confianza		
1σ = 68.3 %	RCF = 11.4 \pm 0.14 %	RCF = 9.7 \pm 0.93 %
Intervalo de confianza	[11.26 a 11.54]	[8.77 a 10.63]
2σ =95.5 %	RCF = 11.4 \pm 0.28 %	RCF = 9.7 \pm 1.86 %
Intervalo de confianza	[11.12 a 11.68]	[7.84 a 11.56]
3σ= 99.75%	RCF = 11.4 \pm 0.42%	RCF = 9.7 \pm 2.79 %
Intervalo de confianza	[10.98 a 11.82]	[6.91 a 12.49]

Playa Náutico	Tipo de Detector	
	NaI(Tl)	HPGe
Grado de confianza		
1σ = 68.3 %	RCF = 11.1 \pm 0.19 %	RCF = 10.9 \pm 1.13 %
Intervalo de confianza	[10.91 a 11.29]	[9.77 a 12.03]
2σ =95.5 %	RCF = 11.1 \pm 0.38 %	RCF = 10.9 \pm 2.26 %
Intervalo de confianza	[10.72 a 11.48]	[8.64 a 13.16]
3σ= 99.75%	RCF = 11.1 \pm 0.57 %	RCF= 10.9 \pm 3.39 %
Intervalo de confianza	[10.53 a 11.67]	[7.51 a 14.29]

Surgidero de Batabanó	NaI(Tl)	HPGe
	1σ = 68.3 %	RCF = 5.4 \pm 0.10 %
Intervalo	[5.30 a 5.50]	[5.07 a 6.53]
2σ =95.5 %	RCF = 5.4 \pm 0.20 %	RCF = 5.8 \pm 1.46 %
Intervalo	[5.20 a 5.60]	[4.34 a 7.26]
3σ= 99.75%	RCF = 5.4 \pm 0.30 %	RCF = 5.8 \pm 2.19 %
Intervalo	[5.10 a 5.70]	[3.61 a 7.99]

Playa Bibijagua	NaI(Tl)	HPGe
	1σ = 68.3 %	RCF = 5.2 \pm 0.13 %
Intervalo	[5.07 a 5.33]	[5.39 a 6.77]
2σ =95.5 %	RCF = 5.2 \pm 0.26 %	RCF = 6.08 \pm 1.38 %
Intervalo	[4.94 a 5.46]	[4.70 a 7.46]
3σ= 99.75%	RCF = 5.2 \pm 0.39 %	RCF = 6.08 \pm 2.07 %
Intervalo	[4.81 a 5.59]	[4.01 a 8.15]

Anexo 5 Fuente estándar de Multinúclidos utilizada para la calibración en energías del detector de NaI(Tl)



Anexo 6. Certificado de Calibración de la fuente estándar de Multinúclidos utilizada para la calibración en energías del detector de NaI(Tl)

**CERTIFICATE OF CALIBRATION
MULTINUCLIDE STANDARD SOURCE**

Customer: MEDIDORES INDUSTRIALES Y MEDICOS S.A. P.O. No.: E-3827
 Catalog No.: EG-ML Reference Date: 15-Nov-00 12:00 PST
 Source No.: 733-99 Total Radioactivity: 5.215 μ Ci
 Total Radioactivity: 193.0 kBq

Description of Source

a. Capsule type: 500 mL Marinelli beaker (533N)
 b. Nature of active deposit: Multinclide distributed in 1.0 g/cc epoxy matrix
 c. Active diameter/volume: Approximately 500 mL (499.9 grams)
 d. Backing: Plastic
 e. Cover: Plastic

Gamma-Ray Energy (keV)	Nuclide	Half-life	Branching Ratio (%)	Activity (μ Ci)	Gammas per second	Total Uncert.
88	Co-109	462.6 \pm 0.7 days	3.63	1.629	2168	3.1%
122	Co-57	271.79 \pm 0.09 days	85.6	0.05626	1782	3.1%
159	Te-123m	119.7 \pm 0.1 days	84.0	0.08354	2596	3.0%
320	Cr-51	27.706 \pm 0.007 days	9.86	1.782	6501	3.0%
392	Sn-113	115.09 \pm 0.04 days	64.89	0.2787	6691	3.0%
514	Sr-85	64.849 \pm 0.004 days	98.4	0.3539	12680	3.0%
662	Cs-137	30.17 \pm 0.16 years	85.1	0.2536	7985	3.0%
898	Y-88	106.630 \pm 0.025 days	94.0	0.4848	16660	3.0%
1173	Co-80	5.272 \pm 0.001 years	99.86	0.2933	10840	3.0%
1333	Co-60	5.272 \pm 0.001 years	99.98	0.2933	10850	3.0%
1836	Y-88	106.630 \pm 0.025 days	99.36	0.4848	17820	3.0%

Method of Calibration
 This source was prepared from a weighed aliquot of solution whose concentrations in μ Ci/g were determined by gamma spectrometry.

NIST Traceability
 This calibration is traceable to the National Institute of Standards and Technology.

Leak Test(s)
 See reverse side for Leak Test(s) applied to this source.

Notes

- Nuclear data was taken from IAEA-TECDOC-619, 1991.
- IPL participates in an NIST measurement assurance program to establish and maintain implicit traceability for a number of nuclides, based on the blind assay (and later NIST certification) of Standard Reference Materials (As in NRC Regulatory Guide 4.15).
- Overall uncertainty is calculated at the 99% confidence level.
- This source has a working life of 1 year.

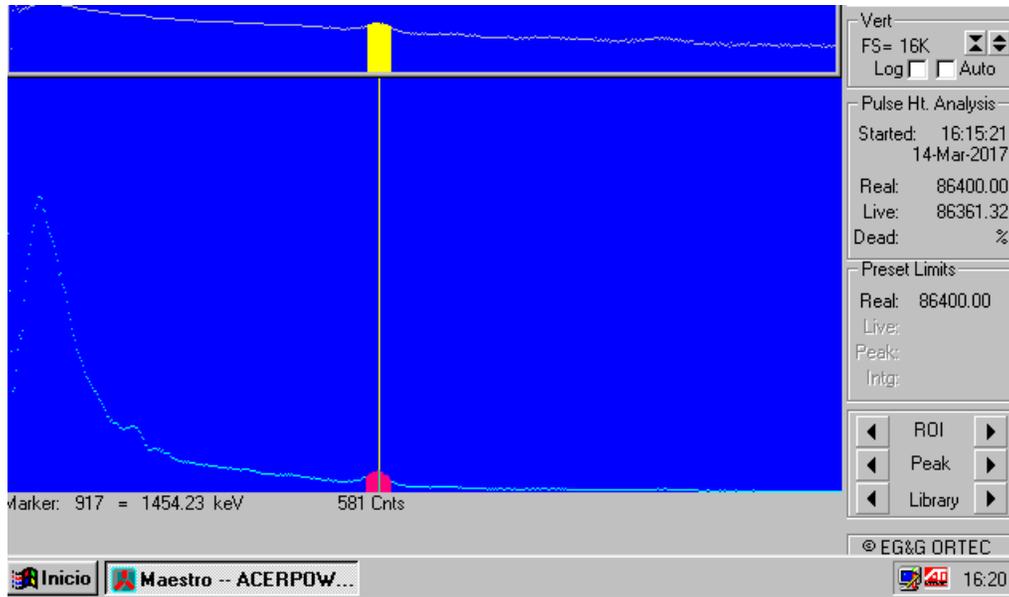
 ISOTOPE PRODUCTS LABORATORIES
 1800 N. KEYSTONE ST.
 BURBANK, CALIFORNIA 91504
 818-843-7000 FAX 818-843-6168

Daniel James Van Dalsen
 Quality Control
 28-NOV-00
 Date Signed

IPL Ref No. 733-99

ISO 9001 CERTIFIED

Anexo 7 Espectro de fondo tomado en el detector de centello NaI(Tl) durante 86400 segundos.



Presentación en Congresos 2015-2016



World Congress of Ocean
Since 2012

BIT's 4th Annual World Congress of
Ocean-2015

Theme: *The 21st Century Maritime Silk Road
– Connection "China Dream" and "World Dream"*

Time: November 6-8, 2015 Venue: Qingdao, China



**NINTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON NUCLEAR AND
RADIOCHEMISTRY – NRC9**

Helsinki, Finland

August 29 - September 2, 2016



Nuclear Chemistry 2016

International Conference on
Nuclear Chemistry

December 08-09, 2016 San Antonio, Texas, USA

Congresos en el 2017



5th-International Nuclear Chemistry Congress

August 27th - September 1st 2017,
City of Gothenburg

5th INCC 2017



Analytical Biological Chemical Biology & Medicinal Environmental Inorganic Nanoscience Organic Physical

**II- International Christmas Caparica Congress in Translational
Chemistry, IC3TC-2017**

4 - 7 December 2017, Costa da Caparica, Lisbon, Portugal