



Universidad Nacional Autónoma de México

Maestría en Ciencias Físicas
Instituto de Ciencias del Mar y Limnología

Calibración de un sistema de espectrometría gamma en configuración de pozo para muestras de sedimentos acuáticos

Tesis de grado
que para optar por el grado de:
Maestro en Ciencias Físicas

Presenta:
Félix Ernesto Charry Pastrana

Tutor principal:
Dr. Joan Albert Sánchez Cabeza
Instituto de Ciencias del Mar y Limnología

Miembros del Comité Tutor:
Dr. Efraín Rafael Chávez Lomeli
Instituto de Física

Dra. Libertad Barrón Palos
Instituto de Física

Ciudad de México, mayo de 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

AGRADECIMIENTOS

Agradecimientos formales

El presente trabajo investigativo fue posible gracias al apoyo de

- Dra. Ana Carolina Ruiz Fernández,
- M. en C. Libia Hascibe Pérez Bernal,
- Dr. Vladislav Carnero Bravo,

y el financiamiento de los proyectos:

- Carbono azul en ambientes costeros de México, CONACYT PDCPN 2015-01-473.
- Observatorios costeros y registros ambientales de la acidificación de los mares mexicanos, CONACYT SEMARNAT-2016-01-278634.
- Tendencias recientes del cambio global (contaminación y cambio climático) en el lago cráter de Santa María del Oro, Nayarit. Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica, Universidad Nacional Autónoma de México (PAPIIT IN104718).
- Dating the decadal-scale dynamics of ENSO and pollution trends from crater lake sediments in Nayarit, western tropical Mexico. Royal Society-Newton Mobility Grant, UK.
- Gulf of Mexico Research Initiative: C-IMAGE II, proyecto SA 12-10.

Agradecimientos personales

Muchas gracias a México, a mi familia y a mis amigos.

ABREVIACIONES

LGIG:	Laboratorio de Geoquímica Isotópica y Geocronología Instituto de Ciencias del Mar y Limnología Unidad Académica Mazatlán, Sinaloa, México.
XRF:	Fluorescencia de rayos X
C-N:	Carbono - nitrógeno
MDA:	Actividad mínima detectable (MDA, por sus siglas en inglés)
LME:	Grandes ecosistemas marinos (LME, por sus siglas en inglés)
FWHM:	Anchura a media altura (FWHM, por sus siglas en inglés)
TSCS:	Corrección por coincidencia de suma (TSCS, por sus siglas en inglés)
ROI:	Región de interés (ROI, por sus siglas en inglés)
Dif.:	Diferencia
MAR:	Tasa de acumulación másica (MAR, por sus siglas en inglés)
SAR:	Tasa de acumulación sedimentaria (SAR, por sus siglas en inglés)
CF:	Modelo de fechado de Flujo Constante (CF, por sus siglas en inglés)
MRC:	Material de referencia certificado
Corr. :	Corregido
Ref. :	Referencia

Referentes a núcleos sedimentarios	
LTAF	Laguna de Términos, Atasta Franja, Golfo de México, Campeche.
EU-VIII	Estero de Urias, Pacífico, Sinaloa, México.
GOMRI-500	Golfo de México sur.
PCm	Punta Caracol manglar, mar Caribe, Quintana Roo, México.
Lago SAMO-14-2	Santa María del Oro, Nayarit, México.
TEHUA-XII	Golfo de Tehuantepec, Pacífico Mexicano

SÍMBOLOS

Símbolo	Unidades	Significado
μ	[longitud ⁻¹]	Coefficiente lineal de atenuación
$\frac{\mu}{\rho}$	[longitud ² masa ⁻¹]	Coefficiente másico de atenuación
$^{210}\text{Pb}_{\text{base}}$		^{210}Pb producido <i>in situ</i> (en equilibrio con ^{226}Ra)
$^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$		^{210}Pb en exceso
m_e	[masa]	Masa del electrón
c	[longitud tiempo ⁻¹]	Velocidad de la luz
ϵ		Eficiencia de detección
NA		No aplica
$T_{\frac{1}{2}}$	[tiempo]	Semiperiodo de desintegración

ÍNDICE GENERAL

Agradecimientos	III
Abreviaciones	V
Símbolos	VII
Resumen	1
Abstract	3
1. Introducción	5
1.1. Cambio global y fechado con ^{210}Pb	6
1.1.1. ^{210}Pb	6
1.1.2. Núcleos sedimentarios	9
1.1.3. El ciclo de ^{210}Pb en ecosistemas acuáticos	10
1.1.4. Fechado de núcleos sedimentarios	11
1.2. Espectrometría de rayos gamma	13
1.2.1. Interacción de la radiación con la materia	14
1.2.2. Detectores de Ge hiper-puro	17
1.2.3. Eficiencia	18
1.3. Análisis elemental	21
1.3.1. Espectrometría de fluorescencia de rayos X	22
1.3.2. Análisis elemental de C y N	22
1.4. Simulaciones de Monte Carlo	22
1.5. Hipótesis	23
1.6. Objetivos	23
1.6.1. Objetivos específicos	24

2. Metodología	25
2.1. Sistemas de espectrometría de rayos gamma	25
2.1.1. Detectores de Ge hiper-puro	26
2.1.2. Blindaje de la radiación	26
2.1.3. Sistema de refrigeración	28
2.1.4. Electrónica asociada	28
2.1.5. Espectro del fondo	29
2.1.6. Materiales de Referencia Certificados	30
2.1.7. Calibraciones	30
2.1.8. GammaVision	34
2.2. Espectrometría de fluorescencia de rayos X	34
2.3. Analizador elemental de carbono y nitrógeno	35
2.4. Definición de la composición elemental	36
2.5. Zonas de estudio	36
2.6. Códigos desarrollados	38
2.6.1. Tratamiento de datos	38
2.6.2. Incertidumbre de eficiencia corregida	39
3. Resultados y discusión	41
3.1. Composición elemental de los núcleos sedimentarios	41
3.2. Estimación de la composición desconocida	45
3.3. Corrección de las actividades de ²¹⁰ Pb	46
3.4. Equilibrio secular	59
3.5. Fechado	60
4. Conclusiones	69
5. Perspectivas	71
A. Códigos	73
B. Optimización de ANGLE	75
C. Incertidumbre de la eficiencia corregida	77
D. Secciones en equilibrio secular	81
E. Materiales de Referencia Certificados	83
E.1. Actividades específicas reportadas	83
E.2. Corrección y comparación de las actividades	86

RESUMEN



El radionúclido natural ^{210}Pb es utilizado comúnmente para fechar sedimentos recientes (≤ 100 años) y reconstruir la historia del Cambio Global en ecosistemas acuáticos. Su cuantificación se realiza usualmente mediante espectrometría de rayos gamma de alta resolución y bajo fondo, a través de la detección de su rayo gamma cuya energía es 46.54 keV que, al encontrarse en la zona de bajas energías del espectro, está seriamente afectado por la autoabsorción en la muestra. Por lo tanto, la correcta cuantificación de ^{210}Pb en muestras de sedimentos requiere realizar correcciones por densidad y composición de la muestra.

La composición elemental de algunas secciones de seis núcleos sedimentarios, procedentes de ecosistemas acuáticos contrastantes de México, se determinó mediante el análisis de la concentración de elementos mayoritarios, minoritarios y trazas por espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF) y de la concentración de carbono y nitrógeno (C-N) por medio de analizador elemental. El 100 % de la composición se completa con una fracción no medida de oxígeno – hidrógeno. Los elementos mayoritarios fueron C, N, Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca y Fe. Las concentraciones elementales variaron inter- e intra-núcleos. La suma promedio de las concentraciones de la composición elemental medida fue $\sim 50\%$ para todas las muestras.

Con un patrón de emisores monoenergéticos en medio acuoso, se construyó una curva de calibración para los sistemas de espectrometría gamma que se utilizó para corregir la eficiencia de ^{210}Pb y ^{214}Pb debido a la composición y densidad de los sedimentos. Las desviaciones de la actividad corregida respecto a la no corregida estuvo en el intervalo de 2 a 16 %, y se concluyó que la actividad de la muestra requiere la corrección propuesta en la mayor parte de los casos estudiados. Para comprobar la validez de la corrección realizada, en el marco del fechado de núcleos con ^{210}Pb , se seleccionaron secciones donde se espera el equilibrio secular entre el ^{210}Pb y el ^{214}Pb (a su vez en equilibrio con el ^{226}Ra) y se comprobó que la desviación media respecto al equilibrio fue de $7 \pm 8\%$. Se realizó el fechado de los núcleos sedimentarios con ^{210}Pb mediante el modelo de flujo constante. Si bien en algunos

casos las desviaciones de las actividades corregidas respecto a las no corregidas fueron relevantes, se concluyó que los resultados del fechado dependen de una forma compleja de los valores absolutos y de la variabilidad de las eficiencias corregidas y las masas de las secciones a lo largo del núcleo.

Palabras claves: ^{210}Pb , fechado de sedimentos, espectrometría de rayos gamma, eficiencia, composición elemental, densidad

ABSTRACT



The natural radionuclide ^{210}Pb is commonly used to date recent sediments (≤ 100 years) and reconstruct the history of Global Change in multiple aquatic ecosystems. Its quantification is usually carried out by high-resolution low-background gamma spectrometry, through the detection of its gamma ray 46.54 keV which, being in the low energy region of the spectrum, is seriously affected by sample self-absorption. Therefore, the correct quantification of ^{210}Pb in sediment samples requires corrections for sample density and composition.

The elemental composition of some sections of six sedimentary cores, from contrasting aquatic ecosystems in Mexico, was determined by analyzing the concentration of majority, minor and trace elements by X-ray fluorescence spectrometry (XRF) and the concentration of carbon and nitrogen (C-N) by elemental analyzer and, the estimation of an unmeasured fraction of oxygen - hydrogen. The major elements were C, N, Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca and Fe. The elemental concentrations varied inter- and intra-cores. The average sum of the concentrations of the measured elemental composition was $\sim 50\%$ for all samples.

With a pattern of monoenergetic emitters in aqueous media, a calibration curve was constructed that was used to correct the efficiency of ^{210}Pb and ^{214}Pb due to the composition and density of the sediments. The deviations of the corrected activity versus uncorrected were in the range 2 - 16 %, and it was concluded that the activity of the sample requires the proposed correction in most of the studied cases. To verify the validity of the correction in the framework of ^{210}Pb sediment dating, sections were selected where the secular equilibrium between ^{210}Pb and ^{214}Pb (in turn in equilibrium with ^{226}Ra) was expected, and it was found that the mean deviation from equilibrium was $7 \pm 8\%$. Dating of sedimentary cores was performed with ^{210}Pb by using the constant flow model. Although in some cases the deviations of the corrected activities from the uncorrected ones were relevant, it was concluded that the results of the dating depend on a complex form of the absolute values and the variability of the corrected efficiencies and the masses of the sections along the core.

Keywords: ^{210}Pb , sediment dating, gamma ray spectrometry, efficiency, elemental composition, density

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN



En un mundo bajo la influencia del Cambio Global es clave conocer la evolución de los ecosistemas para protegerlos mejor. En particular, los ecosistemas acuáticos son fuente de numerosos servicios ambientales, como fuentes de alimentos (incluyendo el agua), medios para el transporte y comercio, servicios turísticos, entre muchos otros. La investigación sobre los impactos del Cambio Global y otras propiedades de los ecosistemas acuáticos se puede realizar mediante el estudio de núcleos sedimentarios, fechados con ^{210}Pb .

Algunas propiedades químicas y nucleares de ^{210}Pb , las características de los núcleos sedimentarios y el ciclo biogeoquímico de ^{210}Pb en sistemas acuáticos se presentan en las Secciones 1.1.1, 1.1.2 y 1.1.3. El fechado de núcleos sedimentarios mediante el modelo de flujo de ^{210}Pb constante hacia el sedimento se presenta en la Sección 1.1.4.

La medición de la concentración de ^{210}Pb en núcleos sedimentarios se realiza mediante espectrometría de rayos gamma, que se describe en la Sección 1.2. La interacción de la radiación con la materia, las características de los detectores de germanio hiper-puro en configuración tipo pozo y la eficiencia del sistema detector - sedimento se muestra en las Secciones 1.2.1, 1.2.2 y 1.2.3.

La medida correcta de la actividad de ^{210}Pb en sedimentos por espectrometría de rayos gamma requiere el conocimiento de la composición química de la muestra, que en este trabajo se determinó mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X (Sección 1.3.1) y analizador elemental (Sección 1.3.2). En la Sección 1.4 se esbozan ideas generales del método numérico estadístico de Monte Carlo utilizado en diversos códigos.

Finalmente, la hipótesis del presente trabajo y los objetivos, generales y específicos, se encuentran en las Secciones 1.5 y 1.6, respectivamente. El objetivo general es analizar la

dependencia de la eficiencia, la actividad de ^{210}Pb y el fechado de núcleos sedimentarios en función de la composición elemental de cada sección del núcleo.

1.1. Cambio global y fechado con ^{210}Pb

El Cambio Global incluye a los cambios observados de manera sistemática a escala planetaria debido a numerosas actividades antropogénicas [Vitousek, 1994]. Estos incluyen el aumento de la erosión asociada al cambio en el uso del suelo, el deterioro de la calidad de los ecosistemas por contaminantes y el cambio climático causado por la emisión de gases de efecto invernadero [Sanchez-Cabeza et al., 2018]. Ante la falta de sistemas de información, observación y monitoreo ambiental a largo plazo, el uso de registros ambientales como anillos de árboles, corales y núcleos sedimentarios es una alternativa para obtener series de tiempo de largo plazo, para lo que es necesario un marco temporal confiable.

El marco temporal de los eventos registrados en los núcleos sedimentarios se determina mediante la radiocronología, que permite describir la evolución temporal de los fenómenos registrados a través de algunos radionúclidos, como por ejemplo ^{210}Pb , ^{226}Ra y ^{137}Cs . La elección del radionúclido depende de la escala temporal de interés y del fenómeno a estudiar.

1.1.1. ^{210}Pb

^{210}Pb es el radionúclido de principal interés en este trabajo. Se trata de un isótopo radiactivo de Pb, de origen natural, emisor de radiación β^- (y muy débilmente emisor α , con una probabilidad de emisión de 0.0000019 % [DDEP, 2017]) que pertenece a la serie radiactiva de ^{238}U (Figura 1.1). El 99.25 % del uranio natural es ^{238}U , que forma parte de la naturaleza de las rocas.

Por otra parte, la actividad A de un radionúclido en una muestra se define como el número de desintegraciones nucleares por unidad de tiempo. En el Sistema Internacional (S. I.) la actividad se mide en Becquerelio (Bq) y es igual al número de desintegraciones nucleares por segundo. La actividad A es proporcional al número de átomos radiactivos N presentes en la muestra en el tiempo t como

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad (1.1)$$

donde la constante de proporcionalidad λ , conocida como constante de desintegración, depende del núcleo radiactivo y tiene unidades recíprocas de tiempo. El semiperiodo $T_{\frac{1}{2}}$ de un radionúclido es el tiempo en el cual la actividad decrece a la mitad de su valor original. El semiperiodo se relaciona con la constante de desintegración λ mediante la ecuación

$$T_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln(2)}{\lambda} \quad (1.2)$$

Si N_0 y A_0 son respectivamente el número de núcleos radiactivos y la actividad en $t = 0$, la Ecuación 1.1 permite calcular la cantidad de átomos radiactivos N y actividad A en función

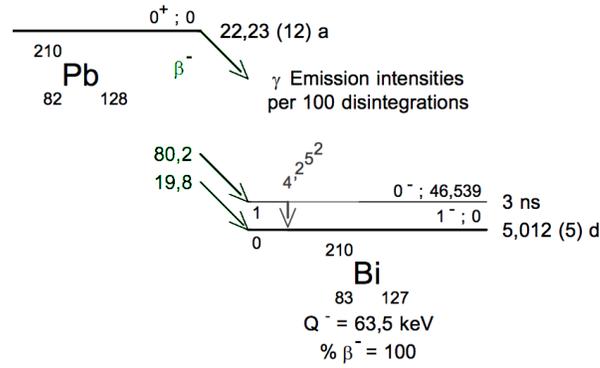


Figura 1.2: Esquema de desintegración de ^{210}Pb [DDEP, 2017].

del tiempo t ,

$$N(t) = N_0 \exp(-\lambda t), \quad A(t) = A_0 \exp(-\lambda t). \quad (1.3)$$

Para tiempos largos, en series radiactivas como la serie natural de ^{238}U (Figura 1.1), la actividad del núcleo descendiente $A_{\text{desc.}}$ en relación a la actividad del núcleo progenitor $A_{\text{prog.}}$, es [Gilmore, 2008]

$$A_{\text{desc.}} = \frac{T_{\frac{1}{2},\text{prog.}}}{T_{\frac{1}{2},\text{prog.}} - T_{\frac{1}{2},\text{desc.}}} A_{\text{prog.}} \quad (1.4)$$

donde $T_{\frac{1}{2},\text{prog.}}$ y $T_{\frac{1}{2},\text{desc.}}$ son los semiperíodos del núcleo progenitor y del núcleo descendiente, respectivamente. Cuando $T_{\frac{1}{2},\text{prog.}} \gg T_{\frac{1}{2},\text{desc.}}$, se produce la igualdad de las actividades, $A_{\text{desc.}} = A_{\text{prog.}}$, que se conoce como **equilibrio secular**.

En el caso de un sistema cerrado, los núcleos descendientes de la cadena de ^{238}U deberían estar en equilibrio con el progenitor, pues su semiperíodo es muy inferior al de ^{238}U , $T_{\frac{1}{2}}(^{238}\text{U}) = 4.468(5) \times 10^9$ años [DDEP, 2017]. Algunos de los descendientes emisores de rayos gamma principales son el ^{234}Th , $^{234\text{m}}\text{Pa}$, ^{226}Ra , ^{214}Pb , ^{214}Bi y ^{210}Pb [Gilmore, 2008].

^{210}Pb tiene un semiperíodo de $T_{\frac{1}{2}}(^{210}\text{Pb}) = 22.23(12)$ años [DDEP, 2017] y el esquema de desintegración se muestra en la Figura 1.2. El 80.2% de los núcleos de ^{210}Pb decaen mediante desintegración β^- al ^{210}Bi en estado excitado, el cual llega al estado fundamental mediante la emisión de un rayo gamma de 46.539(1) keV. La desintegración β^- es un proceso de conversión donde un neutrón n se convierte en un protón p , un electrón o partícula β^- y un antineutrino $\bar{\nu}$ [Gilmore, 2008]. La medida de la actividad de ^{210}Pb a través del rayo gamma de 46.54 keV permite fechar núcleos sedimentarios hasta aproximadamente cinco veces el tiempo de vida media, es decir, permite fechar núcleos hasta unos 100 años de antigüedad, lo que incluye la época de mayor crecimiento de población y desarrollo industrial en el planeta, a partir de 1950.



Figura 1.3: Izquierda: muestreo de un núcleo sedimentario en un ambiente lacustre. Derecha: nucleador [UWITEC, 2019].

1.1.2. Núcleos sedimentarios

Para el estudio del Cambio Global se utilizan habitualmente núcleos sedimentarios porque:

- son concentradores de muchas de las sustancias presentes en los sistemas acuáticos (por ejemplo, la mayor parte de los contaminantes),
- son relativamente fáciles de coleccionar y analizar, y
- son integradores de información en el tiempo.

Debido a la alta reactividad de Pb con las partículas, el depósito y desintegración de ^{210}Pb permite establecer el marco temporal del núcleo sedimentario siempre que se cumpla el principio de superposición, y que los sedimentos no se hayan mezclado después de haber sido depositados.

El muestreo de núcleos sedimentarios se realiza habitualmente en tubos cilíndricos de longitud variable, típicamente del orden de 50 - 100 cm (Figura 1.3). Los sedimentos pueden ser extrudidos o expuestos longitudinalmente, para ser cortados en secciones de espesor variable (idealmente de 1 cm). La medida de ^{210}Pb puede ser realizada directamente mediante espectrometría de rayos gamma (Sección 1.2) o mediante espectrometría de partículas alfa, a través del análisis de su nieto radiactivo ^{210}Po , bajo la suposición de equilibrio secular entre ambos radionúclidos (Figura 1.1). La espectrometría de partículas alfa requiere un procesamiento radioquímico sencillo, poca cantidad de muestra y permite obtener un recuento rápido de la concentración para obtener una estadística fiable.

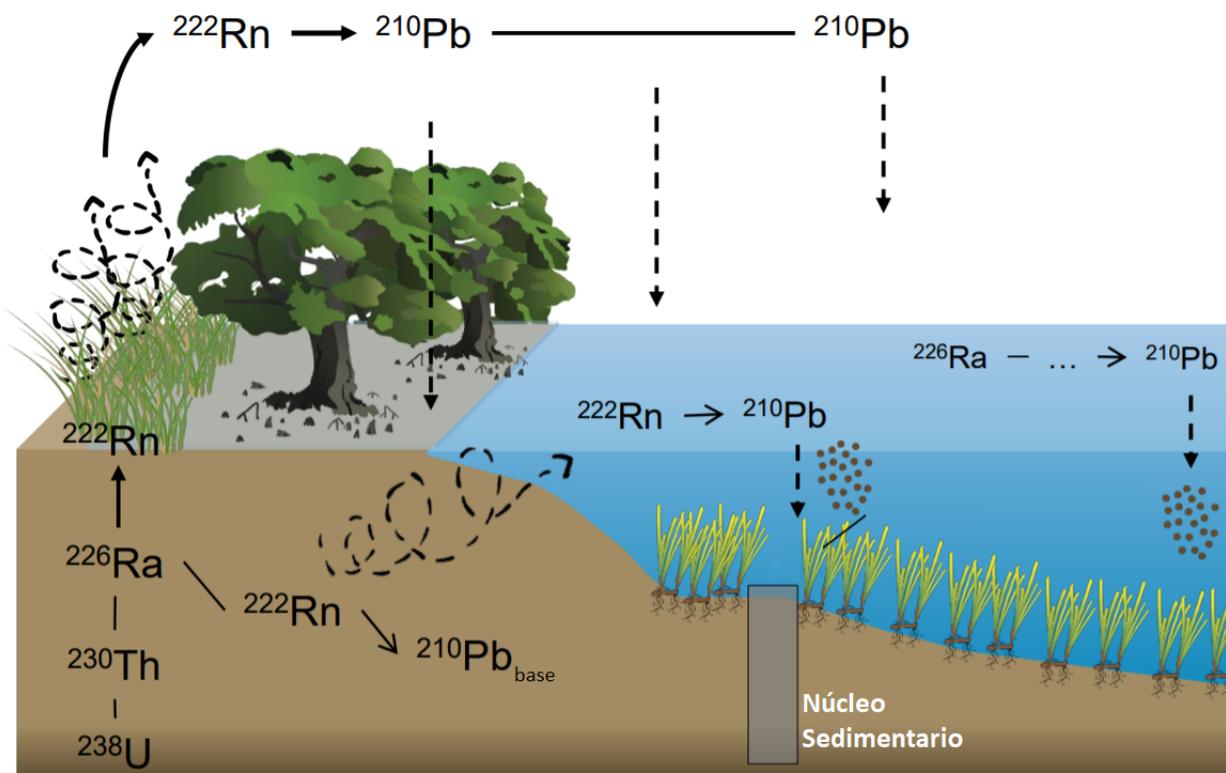


Figura 1.4: Ciclo de ^{210}Pb en un sistema costero. Figura tomada de [Arias-Ortiz et al., 2018].

1.1.3. El ciclo de ^{210}Pb en ecosistemas acuáticos

La actividad de ^{210}Pb presente en los sedimentos puede tener diversos orígenes (Figura 1.4) [Koide et al., 1972]:

- La desintegración de ^{222}Rn , núcleo precursor de ^{210}Pb , que es un gas noble y puede escapar de la tierra hacia la atmósfera después de la desintegración del núcleo progenitor ^{226}Ra . ^{222}Rn decae en la atmósfera en una corta serie de núcleos de vida media corta (\sim minutos) hasta ^{210}Pb , el cual precipita sobre los cuerpos de agua mediante depósito seco y húmedo, se une a partículas en suspensión y sedimenta al fondo de los sistemas acuáticos.
- ^{222}Rn puede escapar de la litosfera directamente a los cuerpos de agua y decaer en ^{210}Pb , que también sedimenta al fondo. La suma de este componente y la anterior se denomina ^{210}Pb en exceso, $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$, que es la base del fechado de sedimentos con ^{210}Pb .
- ^{222}Rn que no escapa sino que se desintegra *in situ* y decae en ^{210}Pb , conocido como $^{210}\text{Pb}_{\text{base}}$. Para sistemas cerrados por tiempos superiores a 150 años, $^{210}\text{Pb}_{\text{base}}$ se encuentra en equilibrio con el radionúclido ^{226}Ra [Sanchez-Cabeza y Ruiz-Fernández, 2012], con $T_{\frac{1}{2}}(^{226}\text{Ra}) = 1600(7)$ años [DDEP, 2017].

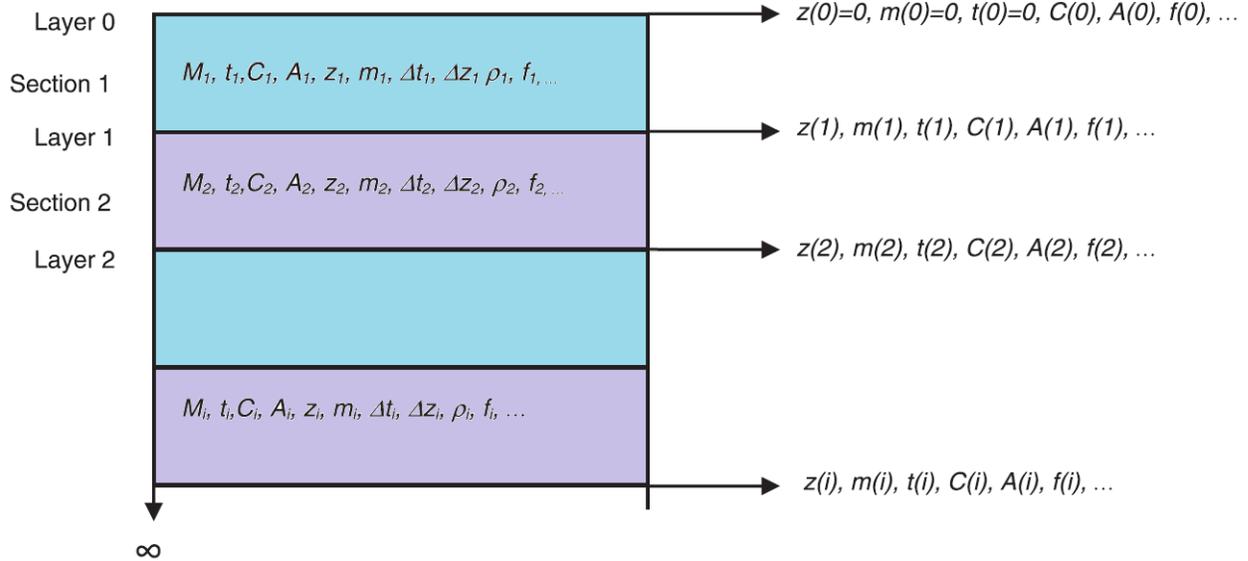


Figura 1.5: Parámetros relacionados con el fechado de un núcleo sedimentario, Sección 1.1.4. Imagen modificada de [Sanchez-Cabeza y Ruiz-Fernández, 2012].

La actividad total medida de ^{210}Pb ($^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$) es la suma de los procesos anteriores:

$$^{210}\text{Pb}_{\text{total}} = ^{210}\text{Pb}_{\text{base}} + ^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}, \quad (1.5)$$

en donde la actividad de $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ se refiere a la sumatoria de la actividad de ^{210}Pb generado en la atmósfera y en los cuerpos de agua y es el que proporciona información de la sedimentación y, por lo tanto, relevante en el fechado.

1.1.4. Fechado de núcleos sedimentarios

Los modelos de fechado de núcleos sedimentarios son utilizados para [Sanchez-Cabeza y Ruiz-Fernández, 2012]

- Obtener la edad t de cada sección del núcleo sedimentario en función de la profundidad z , es decir, construir un modelo de edad.
- Calcular tasas de acumulación másica (MAR, en $\text{g cm}^{-2} \text{año}^{-1}$) y sedimentarias (SAR, en cm año^{-1}) en función del tiempo.

Un núcleo sedimentario se puede estudiar como la suma de secciones i , Figura 1.5. Cada sección i presenta ciertas características definidas: masa, densidad, composición elemental, tiempo promedio de formación, actividad de ^{210}Pb , entre otras, y a su vez, cada sección se encuentra en medio de las capas de corte. La nomenclatura de la sección i -ésima es un subíndice y las capas se denotan mediante paréntesis (i).

Algunos parámetros, constantes y definiciones relacionadas con el proceso de fechado son:

- $T_{\frac{1}{2}}$, λ : Tiempo de vida media y constante de desintegración del ^{210}Pb , respectivamente:
 $T_{\frac{1}{2}} = (22.23 \pm 0.12)$ años, $\lambda = (0.03118 \pm 0.00017)$ años $^{-1}$.
- S : Área transversal del núcleo sedimentario. Se calcula utilizando el diámetro interno del núcleo.
- $z(i)$: profundidad de la capa i -ésima. $z(i = 0) = 0$ m.
- z_i : profundidad promedio de la sección i -ésima, $z_i = \frac{z(i + 1) + z(i)}{2}$.
- Δz_i : ancho de la sección, usualmente próximo a 1 cm.
- Δm_i : masa seca de la sección i -ésima determinada experimentalmente.
- $m(i)$: profundidad másica de la capa i -ésima. El proceso de fechado debe realizarse en función de la profundidad másica y no en función de la profundidad para tener en cuenta la compactación del núcleo. $m(i) = \sum_{j=1}^{j=i} \frac{\Delta m_j}{S}$, $m(0) = 0$.
- m_i : profundidad másica promedio de la sección i -ésima.
- $\rho_i = \frac{\Delta m_i}{S \Delta z_i}$: densidad promedio seca de la sección i .
- $t(i)$: tiempo transcurrido desde la formación de la capa i , $t(0) = 0$ años.
- $\Delta t_i = t(i) - t(i - 1)$: periodo de formación de la sección i .
- C_i : Actividad específica de $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ de la sección i -ésima.
- $C_i(t = 0)$: Actividad específica de $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ de la sección i -ésima cuando se formó.
- $C(i)$: Actividad específica de $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ de la capa i -ésima.
- ΔA_i : depósito de $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ en la sección i , actividad por unidad de área.
- $s(i)$, s_i : tasa de acumulación sedimentaria de la capa i y promedio de la sección i , respectivamente.
- $r(i)$, r_i : tasa de acumulación másica de la capa i y promedio de la sección i , respectivamente.
- $f(t)$, f_i , $f(i)$: flujo a la superficie del sedimento, flujo promedio hacia la superficie del sedimento durante la formación de la sección i y flujo hacia la capa i cuando fue formada, respectivamente.

Cuando la capa i -ésima es formada ($t = 0$), la concentración de la capa, $C(i, t = 0)$, es

$$C(i, t = 0) = \frac{f(i)}{r(i)}. \quad (1.6)$$

El modelo de Flujo Constante (CF, por sus siglas en inglés) asume que el flujo de $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ hacia la superficie del sedimento es constante. $f_i = f(i) = f$. La Ecuación 1.6 en el modelo de Flujo Constante se puede describir como

$$f = C(i, t = 0) r(i). \quad (1.7)$$

La anterior ecuación implica que las concentraciones iniciales, $C(i, t = 0)$, y la tasa de acumulación másica, $r(i)$, de diferentes capas pueden ser diferentes pero deben ser inversamente proporcionales.

El depósito acumulado hasta la capa i -ésima, $A(i)$, es

$$A(i) = \sum_{j=i+1}^{j \rightarrow \infty} \Delta A_j = \int_m^\infty C dm = \int_m^\infty \frac{f}{r} \exp(-\lambda t) dm = \frac{f}{\lambda} \exp(-\lambda t). \quad (1.8)$$

Para $t = 0$, $z = 0$ y $m = 0$, entonces

$$f = \lambda A(t = 0), \quad (1.9)$$

donde $A(t = 0)$ es el flujo de $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ en la superficie del sedimento. Entonces el depósito acumulado por debajo de la la capa i -ésima es

$$A(i) = A(0) \exp(-\lambda t). \quad (1.10)$$

De la anterior ecuación se puede calcular la edad de la capa, a saber,

$$t(i) = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{A(0)}{A(i)} \right). \quad (1.11)$$

En la Sección 3.5 se muestra el efecto nulo en el fechado t al modificar la actividad específica de $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ de manera uniforme para todas las secciones de los núcleos sedimentarios.

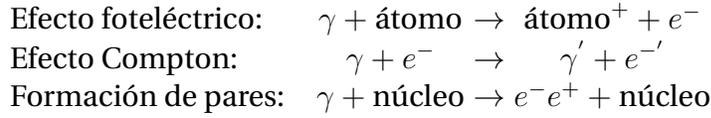
1.2. Espectrometría de rayos gamma

La espectrometría de rayos gamma es una técnica no destructiva que permite cuantificar de forma directa ^{210}Pb y otros radionúclidos de interés. Los detectores de rayos gamma son más costosos que los detectores de espectrometría de partículas alfa, la calibración es compleja y, dada la baja actividad de ^{210}Pb en muestras ambientales ($\sim 20 \text{ Bq kg}^{-1}$), se requiere largos tiempos de medida para obtener una estadística aceptable. Las muestras deben estar secas, molidas, homogeneizadas, y el detector debe ser calibrado con patrones similares a las muestras en geometría y densidad, cosa que no es siempre posible.

En radiocronología de núcleos sedimentarios se utilizan detectores de germanio hiper-puro en configuración de pozo y la calibración se realiza usando patrones certificados.

1.2.1. Interacción de la radiación con la materia

^{210}Pb es cuantificado mediante espectrometría de rayos gamma a través de la interacción de fotones de 46.54 keV con el material detector. Los canales de interacción entre los rayos gamma y la materia dependen de la energía de la radiación incidente. Los rayos gamma en el intervalo energético 40 keV - 2 MeV interactúan con la materia a través de los siguientes procesos:



Efecto fotoeléctrico

El efecto fotoeléctrico ocurre debido a la interacción entre el rayo gamma y uno de los electrones atómicos. Esta interacción genera la emisión del electrón de su capa atómica y deja al átomo en estado excitado. La energía cinética E_c del electrón eyectado es [Gilmore, 2008]

$$E_c = E_\gamma - E_b, \quad (1.12)$$

donde E_γ y E_b denotan la energía del rayo gamma y la energía de ligadura del electrón, respectivamente. El átomo se desexcita mediante la emisión de un rayo X característico de la transición de un electrón de capas más a menos energéticas. La capa atómica desde la cual el electrón es emitido depende de la energía de la radiación gamma, E_γ .

La sección eficaz de la absorción fotoeléctrica σ_{foto} presenta un valor máximo para energías de radiación gamma incidente cercanas a la energía de ligadura de los electrones de la capa atómica K. En un intervalo $13.6 \text{ eV} < E_\gamma < m_e c^2 = 1.022 \text{ MeV}$, σ_{foto} presenta una dependencia fuerte con la energía, y para energías superiores a $m_e c^2$ la dependencia de la sección eficaz fotoeléctrica es suave respecto a la energía, [Gruppen y Shwartz, 2008]

$$\sigma_{\text{foto}} \propto \begin{cases} Z^5 E_\gamma^{-3.5}, & 13.6 \text{ eV} < E_\gamma < m_e c^2, \\ Z^5 E_\gamma^{-1}, & E_\gamma > m_e c^2. \end{cases} \quad (1.13)$$

Efecto Compton

La interacción Compton consiste en una colisión elástica entre un fotón y un electrón. El rayo gamma con energía E_γ interacciona directamente con el electrón y le transfiere parte de su energía. La energía del electrón después de la colisión es [Gilmore, 2008]

$$E_e = E_\gamma - E'_\gamma = E_\gamma - E_\gamma \left(1 + \frac{E_\gamma}{m_e c^2} (1 - \cos(\theta)) \right)^{-1} \quad (1.14)$$

donde θ denota el ángulo para el rayo gamma después de la interacción (Figura 1.6), E_γ y E'_γ son la energía del rayo gamma antes y después de la colisión, respectivamente. El

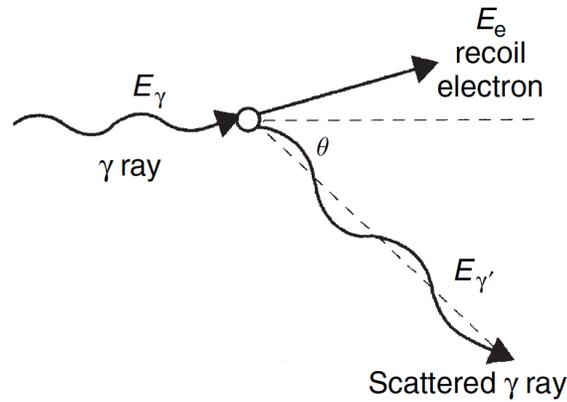


Figura 1.6: Representación esquemática del efecto Compton, [Gilmore, 2008].

comportamiento de la sección eficaz de Compton, σ_{Comp} , presenta las siguientes relaciones: [Grupe y Shwartz, 2008]

$$\sigma_{\text{Comp}} \propto \begin{cases} \sigma_{\text{Thompson}}(1 - 2\epsilon), & E_\gamma \ll m_e c^2, \\ \log(\epsilon) \epsilon^{-1} Z, & E_\gamma \gg m_e c^2, \end{cases} \quad (1.15)$$

donde $\epsilon = \frac{E_\gamma}{m_e c^2}$ y $\sigma_{\text{Thompson}} = 0.66 \text{ barn}$, $1 \text{ barn} = 10^{-28} \text{ m}^2$.

Formación de pares

A diferencia del efecto fotoeléctrico y Compton, la producción de pares es el resultado de la interacción del rayo gamma con el átomo en su conjunto. El proceso ocurre dentro del campo de Coulomb del núcleo y produce la conversión de un rayo gamma en un par electrón - positrón. Para que este proceso sea energéticamente posible, la energía del rayo gamma debe ser superior a la suma de la energía en reposo del electrón y positrón $E_\gamma > 1.022 \text{ MeV}$.

El positrón creado encuentra otro electrón y se aniquila emitiendo dos rayos gamma diametralmente opuestos de 511 keV cada uno. Para $E_\gamma \gg m_e c^2$, la sección eficaz de la producción de pares σ_{pares} se puede escribir como [Grupe y Shwartz, 2008]

$$\sigma_{\text{pares}} = \frac{7}{9} \frac{N_A}{A} \frac{1}{X_0}, \quad \text{con} \quad X_0 \propto \left[Z^2 \log \left(\frac{183}{Z^{1/3}} \right) \right]^{-1}, \quad (1.16)$$

donde N_A es el número de Avogadro y A el número de nucleones.

La Figura 1.7 muestra la sección eficaz total por átomo en función de la energía para fotones sobre germanio ($Z = 32$) y las contribuciones parciales de cada proceso de acuerdo al intervalo energético [NIST, 2018]. Para una energía de 46.54 keV (^{210}Pb) el proceso dominante es el efecto fotoeléctrico, sin embargo, para una energía de 351.93 (^{214}Pb) el efecto Compton es el proceso dominante.

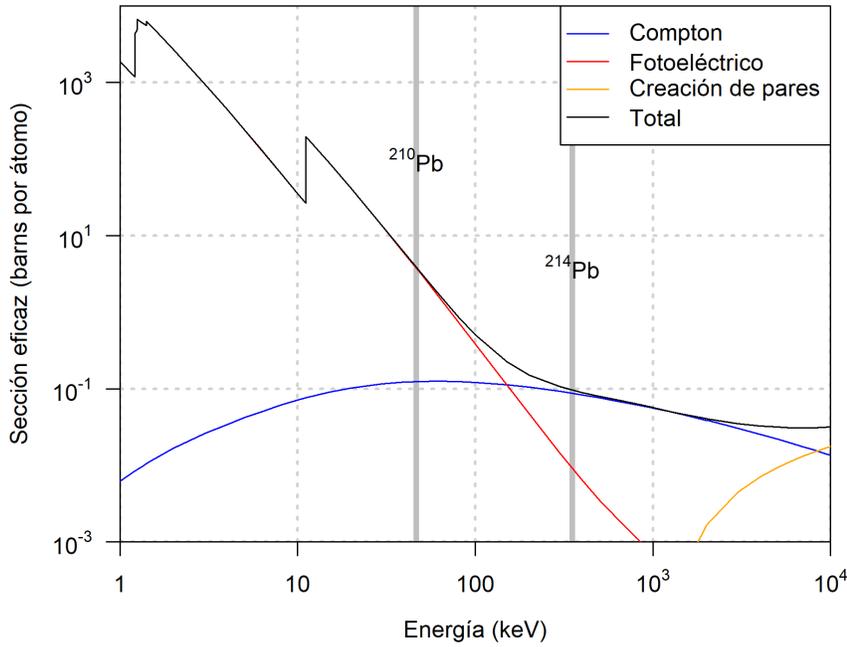


Figura 1.7: Sección eficaz total de fotones sobre germanio ($Z = 32$). Se observan las contribuciones parciales de los procesos: fotoeléctrico, Compton y formación de pares.

Coefficiente másico de atenuación

La interacción de la radiación con la materia se cuantifica de forma global a través del coeficiente másico de atenuación $\frac{\mu}{\rho}$. Cuando un haz monoenergético y colimado de radiación gamma con intensidad inicial I_0 incide sobre un material de densidad ρ , su intensidad decrece siguiendo la ley de atenuación exponencial [Cutshall et al., 1983, NIST, 2014]

$$\frac{I}{I_0} = \exp \left[-\frac{\mu}{\rho} \rho x \right]. \quad (1.17)$$

La anterior ecuación es una aproximación porque asume que los rayos gamma perfectamente colimados atraviesan la muestra sin desviarse, si bien los fotones pueden emerger en ángulos diversos [Iurian et al., 2018]. Los valores de $\frac{\mu}{\rho}$ para muchos materiales se encuentran ya reportados en [NIST, 2014].

La sección eficaz total σ_{total} , que es la suma de las secciones eficaces de los procesos considerados ($\sigma_{\text{total}} = \sigma_{\text{foto}} + \sigma_{\text{Comp}} + \sigma_{\text{pares}} + \dots$), se relaciona con el coeficiente de atenuación másico mediante [NIST, 2014]

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{\sigma_{\text{total}}}{u A}, \quad (1.18)$$

donde ρ es la densidad del material, u es la unidad de masa atómica y A el número de nucleones. Por lo tanto, $\frac{\mu}{\rho}$ es un parámetro que depende de la energía del rayo gamma

Tabla 1.1: Propiedades de los detectores semiconductores intrínsecos Si y Ge [Bertolini y Coche, 1968].

Propiedad	unidad	Si	Ge
Número atómico		14	32
Peso atómico	u	28.09	72.60
Densidad a 300 K	g cm ⁻³	2.33	5.32
Banda prohibida a 300 K	eV	1.115	0.665
Energía por cada par electrón - hueco	eV	3.76	2.96

incidente y del material $\left(\frac{\mu}{\rho} = \frac{\mu(E, Z)}{\rho}\right)$.

1.2.2. Detectores de Ge hiper-puro

Los detectores de Ge hiper-puro son semiconductores, que presentan un comportamiento intermedio entre los materiales conductores y los materiales aislantes. La diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción (gap - banda prohibida de energía) es de 0.67 eV y los electrones pueden ser excitados térmica u ópticamente.

Los detectores semiconductores (como Si, Ge y GeAs) pueden ser entendidos como cámaras de ionización de estado sólido. Debido a su alta densidad en comparación con los gases, los volúmenes de los detectores pueden ser muy inferiores. El cristal se polariza con dos electrodos que generan un campo eléctrico encargado de recoger los pares electrón-hueco producidos en el material. Debido a que el gap es pequeño, la cantidad de pares electrón-hueco producidos por unidad de energía depositada es alta, por lo que su resolución energética es muy buena. Sus principales aplicaciones son la espectrometría de rayos gamma y de partículas cargadas con alta resolución energética.

Los detectores semiconductores intrínsecos, no dopados, son materiales de alta pureza (Tabla 1.1). Algunas características de los detectores semiconductores son:

- Densidad elevada en comparación con detectores gaseosos. Esto implica una mayor pérdida de energía en distancias cortas y efectos difusivos más cortos, generando resoluciones espaciales de hasta 10 μm .
- Baja energía de ionización (pocos eV para crear un par electrón - hueco) en comparación con detectores gaseosos (20 - 40 eV para crear un par de iones) o centelladores (400 - 1000 eV para crear un fotón).
- Los detectores de Ge son ampliamente utilizados en física nuclear y necesitan refrigeración debido a su banda de energía prohibida tan pequeña (0.66 eV). Los detectores de Si pueden operar a temperatura ambiente y son materiales estándar para detectores de vórtices y trayectorias de partículas elementales en física de altas energías.

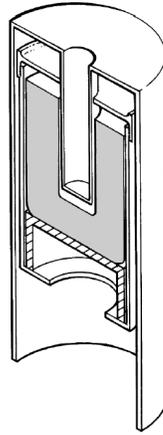


Figura 1.8: Vista isométrica simplificada de un detector de Ge en configuración de pozo [ORTEC, 2006b].

- Su precio es elevado debido al volumen y pureza del material, electrónica asociada y sistema de refrigeración.

Detectores de Ge en configuración tipo pozo

Los detectores de Ge en configuración tipo pozo son detectores coaxiales con un contacto negativo en una apertura circular que permite introducir muestras pequeñas en ella. Este tipo de detector proporciona un ángulo sólido próximo a 4π y, en un intervalo de energías entre 50 keV a 200 keV, una eficiencia absoluta cercana al 90 %, mientras que la eficiencia absoluta de los detectores de Ge cilíndricos comunes es muy inferior al 50 % [Gilmore, 2008].

La eficiencia absoluta es función de la energía y depende de la configuración geométrica (dimensiones del detector, del pozo y naturaleza del material protector del mismo, usualmente una capa de Al). La eficiencia adquiere su valor máximo en la parte inferior del pozo. La capacitancia de un detector de Ge en configuración tipo pozo es mayor que la de un detector equivalente coaxial de Ge, causando una peor resolución [Gilmore, 2008].

1.2.3. Eficiencia

La eficiencia absoluta, ϵ , para un sistema detector - fuente es la fracción entre el número de eventos emitidos y el número de eventos registrados,

$$\epsilon = \frac{\text{Números de eventos registrados}}{\text{Número de eventos emitidos por la fuente}} \quad (1.19)$$

La eficiencia absoluta depende de i) la energía de la radiación emitida E , ii) la configuración geométrica detector – fuente, iii) la probabilidad de interacción de la radiación con el material –detector (eficiencia intrínseca), y iv) la autoabsorción de la radiación en la muestra, entre

otros factores. La eficiencia absoluta se puede escribir como [Palacios et al., 2008]:

$$\epsilon(E) = \epsilon_{\text{intrínseca}}(E) \cdot \epsilon(\Omega) \cdot \text{TSCS} \cdot \eta(E), \quad (1.20)$$

en donde

- $\epsilon_{\text{intrínseca}}(E)$ es la eficiencia intrínseca del detector a una energía determinada E . Se trata del número de eventos detectados en comparación con el número de eventos que impactan al detector. Es un parámetro básico y es *independiente* de la geometría fuente – detector.
- $\epsilon(\Omega)$ es el factor geométrico, es decir el ángulo sólido entre la fuente y el detector.
- TSCS (True Coincidence Summing Correction) es la corrección necesaria para corregir la detección simultánea de más de un rayo gamma o X. Este fenómeno es común en el caso de radionúclidos emisores gamma en cascada durante la desexcitación nuclear [Gilmore, 2008].
- $\eta(E)$ es el factor de autoabsorción (Sección 1.2.3).

La actividad total A (número de desintegraciones por unidad de tiempo) de un radionúclido en una muestra se determina mediante la ecuación: [Olivares et al., 2017]

$$A = \frac{N(E) - B(E)}{\epsilon(E) f_{\gamma}(E) t} \quad (1.21)$$

en donde $N(E)$ es el número de cuentas netas para el fotopico E , $B(E)$ es el número de cuentas netas del fondo del detector para el mismo fotopico, $\epsilon(E)$ es la eficiencia absoluta del sistema para la energía E , $f_{\gamma}(E)$ es la probabilidad de emisión y t es el tiempo de medición efectivo [Belgin y Aycik, 2015]. La eficiencia absoluta puede ser determinada mediante calibración utilizando un patrón de geometría, composición y densidad similar a la muestra medida. Sin embargo, esto requiere la calibración directa de múltiples geometrías, densidades y composiciones en cada laboratorio, lo que es muy costoso y prácticamente imposible en la práctica.

Si bien una opción teóricamente posible es el cálculo de la eficiencia a través de simulación Monte Carlo de todos los procesos que ocurren desde la emisión del rayo gamma hasta su detección, una alternativa es la corrección de la eficiencia a través de funciones de transferencia [Vidmar, 2005, Morera-Gómez et al., 2015].

Factor de autoabsorción

La autoabsorción ocurre cuando parte de la radiación gamma emitida en una muestra extensa pierde parcial o totalmente su energía en la muestra misma y se cuantifica con el factor de autoabsorción $\eta(E)$. Este efecto es particularmente importante para rayos gamma de baja energía (como en el caso del ^{210}Pb) y por lo tanto afecta seriamente la exactitud de la medida

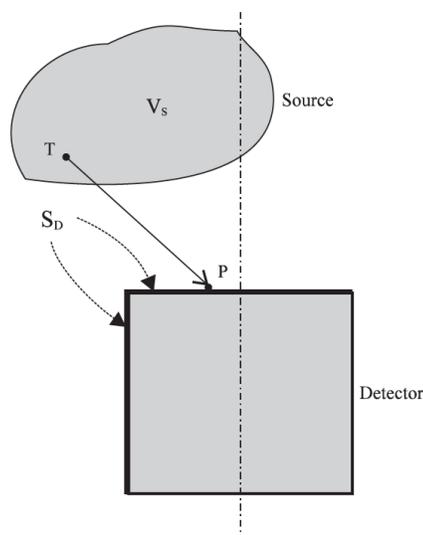


Figura 1.9: Variables involucradas en el cálculo del ángulo sólido efectivo, Ec. (1.23), para el encontrar eficiencias a través del software ANGLE mediante la Ec. 1.24.

de la actividad [Pilleyre et al., 2006].

El factor de autoabsorción depende de la composición, densidad y geometría de la muestra [Cutshall et al., 1983] y sigue la misma forma funcional que la Ecuación 1.17. Para energías superiores a 80 keV, las diferencias en las composiciones químicas y densidades de muestras ambientales no afectan significativamente a μ , pero sí afectan significativamente para energías inferiores [Vargas et al., 2002].

El factor de autoabsorción para materiales con diferentes composiciones puede calcularse mediante simulación Monte Carlo a través de la siguiente ecuación [Belgin y Aycik, 2015, Cutshall et al., 1983, Appleby et al., 1992, Appleby y Piliposian, 2004, Pilleyre et al., 2006, Saïdou et al., 2007]

$$\eta(E) = \exp \left(- \sum_i \mu_i(E) \rho_i x_i \right), \quad (1.22)$$

donde el índice i indica a los elementos que constituyen la muestra, $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i$, ρ_i y x_i son el coeficiente másico de atenuación, densidad y concentración absoluta de cada elemento.

ANGLE

ANGLE es un software comercial que permite el cálculo de eficiencias mediante funciones de transferencias. La función de transferencia se define como el cociente de dos eficiencias y por lo tanto, permite obtener la eficiencia partiendo de una eficiencia de referencia. Una de las

ventajas de esta estrategia es que las correcciones introducidas por la función de transferencia deberían ser pequeñas y, por lo tanto, sujetas a errores pequeños.

La eficiencia se determina mediante ANGLE a través de un método semi-empírico que involucra i) la calibración experimental del detector para el cálculo de la eficiencia de referencia y, ii) una simulación mediante Monte Carlo que genera un *ángulo sólido efectivo* de acuerdo a cierta composición y geometría. El ángulo sólido efectivo $\bar{\Omega}$ (Figura 1.9) se define como [Jovanovic et al., 2010]

$$\bar{\Omega} = \int_{V_S, S_D} d\bar{\Omega} = \int_{V_S, S_D} F_{\text{atén.}} F_{\text{ef.}} \frac{\overrightarrow{TD} \cdot \hat{n}}{|\overrightarrow{TD}|^3} d\sigma, \quad (1.23)$$

donde

- V_S : volumen de la muestra.
- S_D : área del detector expuesta a la muestra.
- T y P son puntos que varían sobre el volumen de la muestra y la superficie del detector, respectivamente. \overrightarrow{TP} es la distancia entre estos dos puntos.
- $d\sigma$: Elemento infinitesimal de área en S_D .
- \hat{n} : vector unitario normal a $d\sigma$.
- $F_{\text{atén.}}$: factor que toma en cuenta la atenuación del rayo gamma en dirección \overrightarrow{TP} .
- $F_{\text{ef.}}$: probabilidad de interacción entre fotón y detector.

La eficiencia ϵ para la energía de fotopico se calcula mediante la función de transferencia

$$\epsilon = \frac{\bar{\Omega}}{\bar{\Omega}_{\text{referencia}}} \epsilon_{\text{referencia}}. \quad (1.24)$$

La anterior ecuación asume que la eficiencia es una función intrínseca del detector y depende únicamente de la energía del rayo gamma.

1.3. Análisis elemental

El análisis de composición elemental de las muestras de núcleos sedimentarios se realizó en el Laboratorio de Geoquímica Isotópica y Geocronología (LGIG) de la UNAM mediante las técnicas de espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF, Sección 1.3.1) y análisis elemental (Sección 1.3.2). XRF permitió analizar 48 elementos desde Na hasta U, en tanto que, las concentraciones de C y N se determinaron por analizador elemental.

1.3.1. Espectrometría de fluorescencia de rayos X

XRF es una técnica analítica no destructiva que permite identificar y cuantificar la concentración de elementos químicos en una muestra. La técnica consiste en hacer incidir radiación electromagnética (rayos X) sobre la muestra para provocar la emisión de electrones atómicos. El lugar del electrón eyectado es ocupado por otro electrón de mayor energía que, en su transición, pierde energía en forma de rayos X característicos, lo que permite identificar el elemento. La emisión de rayos X es prácticamente inmediata ($\sim 10^{-15}$ s después de la primera interacción), por lo que la emisión se considera fluorescente.

El espectro de energías XRF está compuesto principalmente por las transiciones que ocurren cuando el átomo pierde un electrón de las subcapas 1s o 2s. Dado que los rayos X emitidos son característicos de cada átomo, pueden ser utilizados para establecer la concentración de cada elemento [Verma, 2007].

1.3.2. Análisis elemental de C y N

El análisis cuantitativo de carbono y nitrógeno se realiza mediante la oxidación, reducción y separación de gases de la muestra durante su combustión. Los principales procedimientos para la cuantificación de éstos elementos son [Smith y Cresser, 2003, Danovaro, 2009] (Figura 1.10):

1. Oxidación de la muestra en CO_2 , vapor de agua, N_2 , N_xO_y , SO_2 y otros gases mediante la combustión a alta temperatura (~ 1200 °C).
2. Transporte de gases generados con He.
3. Reducción de óxidos de nitrógeno producidos en N_2 , CO_2 y HO_2 .
4. Eliminación de gases no deseados (como óxidos de Si).
5. Separación de gases mediante cromatografía de gases (detector de conductividad térmica) o series de trampas para cada gas.
6. Detección de los gases, comparación con curvas de calibración y cuantificación de concentraciones.

La variación entre los analizadores elementales de C y N radica en el sistema de detección de los gases y en el sistema de análisis.

1.4. Simulaciones de Monte Carlo

Las simulaciones Monte Carlo son experimentos numéricos basados en variables de entrada con distribuciones de probabilidad conocida y el modelo a explorar. En cada uno de los N experimentos numéricos, los valores de las variables de entrada, x_i , $1 \leq i \leq N$, se determina

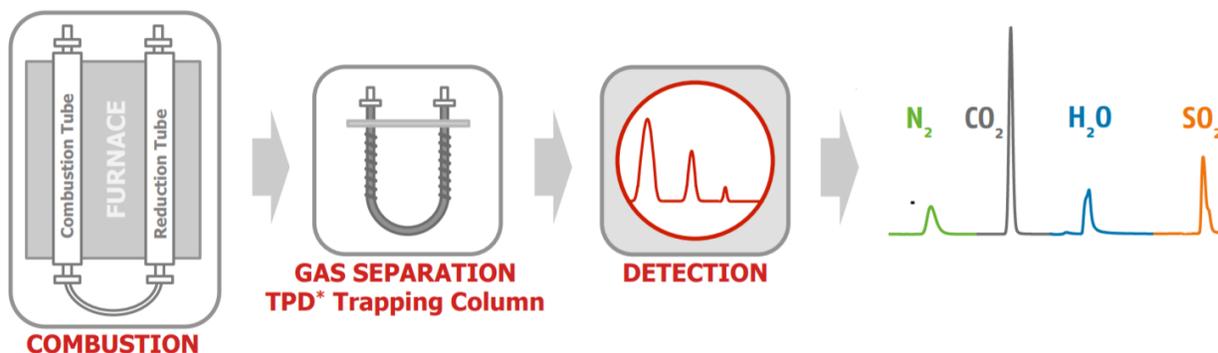


Figura 1.10: Procedimientos para el análisis elemental de carbono y nitrógeno: combustión, separación de gases y detección. Tomado de *Flyer vario MICRO cube*, marca Elementar.

de acuerdo a sus distribuciones de probabilidades y los resultados son calculados mediante las relaciones del modelo $z = z(x_i)$ [Cruse, 1997].

Las variables x_i son variables aleatorias que adquieren un valor de un intervalo, finito o infinito, y siguen una función de densidad de probabilidad. Las funciones de densidad de probabilidad usuales son i) uniforme o rectangular, ii) exponencial, y iii) Gaussiana. Típicamente, los resultados del modelo $z(x_i)$ se expresan en términos de la media, \bar{z} , y la varianza, $\sigma^2(z)$, [Dunn y Shultis, 2011]

$$\bar{z} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N z(x_i), \quad \sigma^2(z) = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (z(x_i) - \bar{z})^2. \quad (1.25)$$

Según la ley de número grandes, si existen el valor medio y la desviación estándar, el valor promedio del modelo Monte Carlo tiende al valor real con el número de simulaciones $N \rightarrow \infty$, usualmente $N \sim 10^4$.

1.5. Hipótesis

El fechado de núcleos sedimentarios con el radionúclido ^{210}Pb requiere un conocimiento lo más aproximado posible de la actividad real de la muestra, la cual depende de la composición elemental de cada sección del núcleo sedimentario. El conocimiento de la composición elemental de cada sección permite conocer mejor la actividad real de cada muestra y obtener un fechado con ^{210}Pb de mayor calidad.

1.6. Objetivos

El objetivo general de esta tesis es mejorar la cuantificación de los radionúclidos utilizados en el fechado de sedimentos recientes (^{210}Pb y ^{214}Pb) a través de correcciones de densidad y autoabsorción específicas para cada muestra analizada.

1.6.1. Objetivos específicos

- Caracterizar los detectores de germanio hiper-puro tipo pozo utilizados en el LGIG: fondos, calibración de canal-energía y eficiencia-energía.
- Seleccionar núcleos sedimentarios representativos de diversos sistemas acuáticos mexicanos.
- Determinar la composición elemental de algunas secciones de los núcleos seleccionados y proponer su composición completa.
- Desarrollar códigos de programación para la lectura e integración de los datos provenientes de los equipos XRF y C-N, así como para ejecutar de manera sistemática el software ANGLE.
- Estudiar los efectos de la densidad y composición elemental sobre la eficiencia de sistemas de espectrometría de rayos gamma con configuración de pozo para energías de 46.54 keV y 351.93 keV.
- Estudiar el efecto de las correcciones realizadas en las actividades y el fechado de los núcleos seleccionados en relación a los resultados utilizando una composición de referencia (agua, composición química H₂O, densidad $\rho = 1 \text{ g cm}^{-3}$).

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA



El trabajo analítico de este proyecto de investigación se realizó en el Laboratorio de Geoquímica Isotópica y Geocronología (LGIG) del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, Universidad Nacional Autónoma de México - Unidad Académica Mazatlán, Sinaloa, México. El LGIG cuenta con sistemas de espectrometría de rayos gamma (Sección 2.1), XRF (Sección 2.2) y analizador elemental de carbono - nitrógeno, C-N (Sección 2.3) que permiten obtener información sobre la composición elemental y la actividad de diversos radionúclidos (Tabla 2.3).

Los análisis elementales mediante XRF y C-N permiten proponer un método para estimar el 100 % de la composición elemental de los sedimentos (Sección 2.4). Esta información, junto con la densidad de la muestra, permite determinar corregir la actividad medida de las muestras utilizando el software ANGLE, Sección 1.2.3.

El proyecto se centró en seis núcleos sedimentarios, pertenecientes a ecosistemas acuáticos de México: un lago cráter, el Golfo de México, el mar Caribe y el océano Pacífico (Sección 2.5). En la Sección 2.6 se describen los códigos de programación desarrollados para la lectura de los datos experimentales, el cálculo sistemático de la eficiencia mediante ANGLE y la simulación de la eficiencia en un sistema de espectrometría de rayos gamma.

2.1. Sistemas de espectrometría de rayos gamma

El LGIG posee cuatro sistemas de espectrometría de rayos gamma identificados como G1, G2, G3 y G4. Cada sistema está compuesto por un detector de Ge hiper-puro en configuración tipo pozo (Sección 2.1.1), un blindaje pasivo (Sección 2.1.2), un sistema de refrigeración (sección 2.1.3) y electrónica asociada (Sección 2.1.4).

Cada sistema de espectrometría de rayos gamma se caracteriza por el espectro de fondo

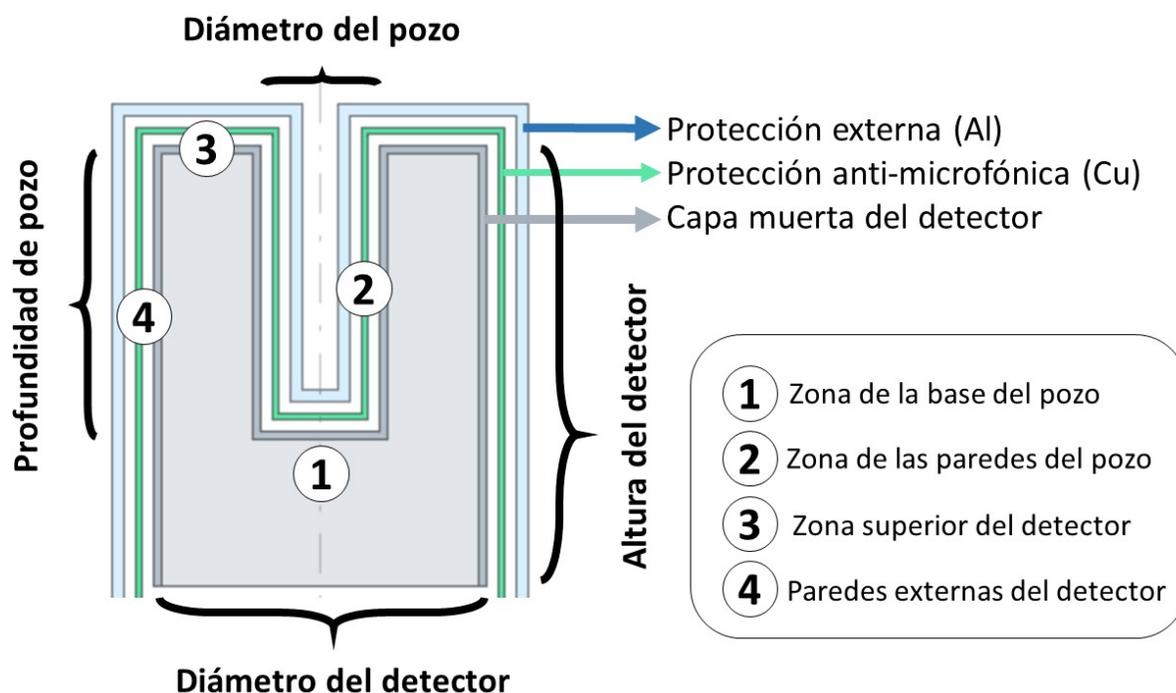


Figura 2.1: Variables y zonas necesarias para especificar las dimensiones de los detectores de Ge hiper-puro en configuración pozo del LGIG.

(Sección 2.1.5), la calibración canal - energía y la calibración eficiencia - energía. Para realizar y comprobar estas calibraciones se utilizaron una solución patrón de emisores gamma, un material de referencia Uranio - Torio ORE DL1a y Materiales de Referencia Certificados, Sección 2.1.6. Las calibraciones se presenta en la Sección 2.1.7. El análisis de los espectros energéticos de rayos gamma se realizó mediante el software *GammaVision*, versión 7.02.01, marca ORTEC. La sección 2.1.8 muestra las características y los ajustes utilizados en *GammaVision*.

2.1.1. Detector de Ge hiper-puro en configuración tipo pozo

Los detectores de germanio hiper-puro son de tipo pozo y marca ORTEC. Las características principales, los parámetros geométricos necesarios para determinar la función de transferencia y el modelo de cada detector se presentan en la Tabla 2.1 y Figura 2.1. Todos los detectores tienen una profundidad de 40 mm y un diámetro de pozo efectivo de 15.5 mm.

2.1.2. Blindaje de la radiación

Los detectores de Ge hiper-puro del LGIG cuentan con blindaje pasivo (HPLBS - High Performance Low Background Lead Shields, ORTEC). El blindaje es cilíndrico, con

Tabla 2.1: Características principales de los detectores de germanio hiper-puro en configuración tipo pozo. Las variables y zonas se detallan en la Figura 2.1.

	Unidades	G1	G2	G3	G4
Dimensiones del cristal de Ge					
Altura del detector	mm	64.8	66.5	69.7	69.1
Diámetro del detector	mm	54.6	54.6	66.7	61.6
Profundidad de pozo	mm	55.6	53.5	56.7	55.1
Diámetro de pozo	mm	11.4	10.55	10.5	10.95
Volumen activo	cc	124	124	206	169
Capa muerta de Ge					
Zona 1	mm	3×10^{-5}	3×10^{-5}	3×10^{-5}	3×10^{-5}
Zona 2	mm	3×10^{-5}	3×10^{-5}	3×10^{-5}	3×10^{-5}
Zona 3	mm	0	3×10^{-5}	0	0
Zona 4	mm	0.7	0.7	0	0.7
Protección anti-microfónica (Cu)					
Zona 3	mm	1.6	1.6	1.6	1.6
Protección externa (Al)					
Zona 1	mm	1	1	1	2.032
Zona 2	mm	0.5	0.5	0.5	0.5
Zona 3	mm	2.032	2.032		2.032
Distancia entre Al y Cu					
Zona 1	mm	7.8	3.125	7.92	3.9
Zona 2	mm	1.8	1.15	1.3	1.3
Zona 3	mm	6.4	8.4	4.2	8.39
Distancia entre Cu y Ge					
Zona 1	mm	7.8	3.125	7.92	3.99
Zona 2	mm	1.8	1.15	1.3	1.3
Zona 3	mm	0.2	0.279	4.2	0.279
Voltaje operativo	V	+2500	+2500	+1500	+3600
Modelo	GWL-	120-15-5	120-15-LB-AWT	150-15-LB-AWT	

Zona 1: parte inferior del pozo.

Zona 2: lateral del pozo.

Zona 3: parte superior del detector.

Zona 4: parte lateral externa del detector.

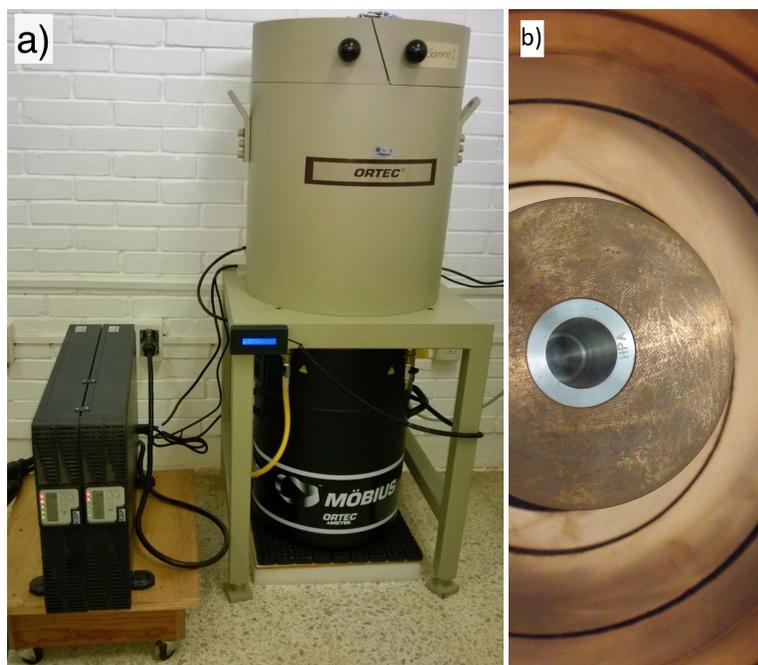


Figura 2.2: Sistema de espectrometría de rayos gamma G2 del LGIG. a) Sistema de refrigeración, blindaje y fuente de alimentación. b) Detector de Ge hiper-puro dentro de blindaje.

aproximadamente 10 cm (4 pulgadas) de plomo de bajo fondo, y dos capas de Cu y Sn para la absorción de los rayos X generados en el blindaje de plomo [ORTEC, 2015]. La parte inferior del blindaje contiene una apertura circular por donde se comunica el detector con el sistema de refrigeración y la electrónica asociada.

2.1.3. Sistema de refrigeración

Cada sistema de espectrometría de rayos gamma se refrigera con un sistema de condensación de nitrógeno líquido (MÖBIUS Recycler, ORTEC), constituido por un dewar, un sistema de presión de vapor y un condensador criogénico que reutiliza el nitrógeno manteniendo la presión de vapor constante a 3.5 kPa [ORTEC, 2018]. La capacidad de almacenamiento de nitrógeno líquido es de 28 L y requiere ser rellenado aproximadamente una vez al año, dadas las condiciones ambientales de Mazatlán, Sinaloa, México.

2.1.4. Electrónica asociada

Cada detector cuenta en su base con un preamplificador que recibe la carga creada por la interacción de los rayos gamma de la muestra y el cristal de Ge. La señal es transmitida a la electrónica integrada *DSPEC jr 2.0* (ORTEC), que integra una fuente de tensión de alto voltaje, un amplificador, un analizador multicanal y un convertidor análogo - digital (ADC), que está

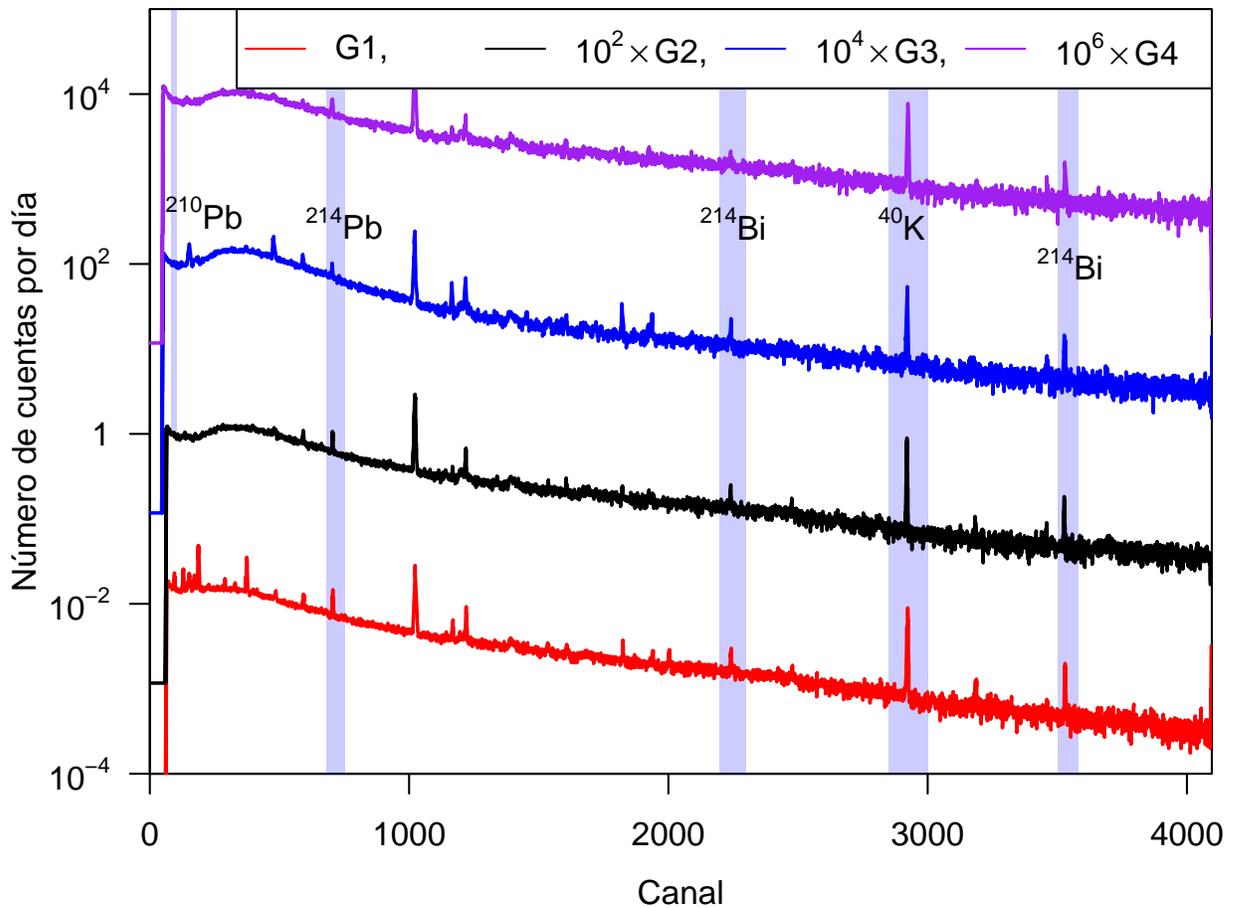


Figura 2.3: Espectro del fondo para los sistemas de espectrometría de rayos gamma del LGIG.

configurado con 4000 canales.

Cada detector de Ge hiper-puro del LGIG (sección 2.1.1) cuenta en su base con un preamplificador encargado de recibir la carga creada por la interacción de los rayos gamma de la muestra y el cristal de Ge. Esta señal es recibida por el espectrómetro gamma de procesamiento digitales de señales *DSPEC jr 2.0*, marca ORTEC. Éste integra el amplificador, la fuente de tensión de alto voltaje, el analizador multicanal y el convertidor análogo - digital (ADC). En la Figura 2.2 se aprecian el sistema de refrigeración, el blindaje, el recubrimiento externo del cristal de Ge hiper-puro (Cu y Al) y el recubrimiento interior del sistema de blindaje (Cu).

2.1.5. Espectro del fondo

El espectro de fondo de cada sistema de espectrometría de rayos gamma del LGIG es medido durante aproximadamente dos semanas. En general, se pueden observar radionúclidos antropogénicos (^{60}Co y ^{137}Cs), primordiales (^{235}U , ^{238}U , ^{232}Th , ^{40}K) y de rayos cósmicos, entre

Tabla 2.2: Tasa de cuentas del espectro de fondo para las energías de interés y para cada uno de los sistemas de espectrometría de rayos gamma del LGIG.

Energía	Radionúclido	G1	G2	G3	G4
keV		Número de cuentas por segundo			
46.54	²¹⁰ Pb	0.003	0	0	0
351.99	²¹⁴ Pb	0.003	0.001	0.004	0.001

otros [Gilmore, 2008]. Cada espectro medido debe ser corregido con el espectro de fondo correspondiente.

En los sistemas del LGIG (Figura 2.3) se observa claramente el radionúclido primordial ⁴⁰K, ²¹⁴Pb y ²¹⁴Bi, descendientes de ²³⁸U (Figura 1.1). El mayor fondo del detector G1 es debido a que no se trata de un detector con configuración de bajo fondo, y el mayor fondo de los detectores G3 y G4 es debido a su mayor volumen activo.

La Tabla 2.2 muestra el número de cuentas del fondo para cada uno de los sistemas de espectrometría de rayos gamma en las energías de interés.

2.1.6. Materiales de Referencia Certificados

El LGIG cuenta con materiales de referencia utilizados para realizar y comprobar las calibraciones de energía y eficiencia. Se utiliza una solución acuosa patrón de emisores gamma y un material de referencia Uranio - Torio ORE DL1a para realizar las calibraciones en eficiencia y energía. La Tabla 2.4 se muestran las características de esta solución y de otros radionúclidos de interés para el LGIG. Por otra parte, la validación de las calibraciones se realiza con Materiales de Referencia Certificados, Tabla 2.4.

2.1.7. Calibraciones

La calibración en eficiencia se realizó para cada detector y dos geometrías. El LGIG usa geometrías según la cantidad disponible de muestra, que se denotan 2 mL y 4 mL. En la Figura 2.4 se muestra que las calibraciones canal - energía presentaron una excelente linealidad.

La Tabla 2.5 muestra los valores de la eficiencia de referencia para las dos energías de interés (46.54 keV y 351.93 keV), los diferentes sistemas de espectrometría (G1, G2, G3 y G4) y dos de las geometrías (2 mL y 4 mL) utilizadas en el LGIG. Una geometría de 2 mL denota un volumen de muestra de $1.939 \pm 0.007 \text{ cm}^3$ y una geometría de 4 mL denota un volumen de muestra de $4.071 \pm 0.004 \text{ cm}^3$.

La Figura 2.5 muestra algunas curvas de eficiencia empírica de referencia en cada detector y diferentes geometrías. Para reducir la incertidumbre de la medida debida a la calibración y disponer de actividades lo más exactas posibles, las eficiencias fueron determinadas tan sólo

Tabla 2.3: Características de los radionúclidos del material de referencia Mix-Gamma y otros radionúclidos de interés para el LGIG (en verde): núcleo progenitor y núcleo descendiente, proceso nuclear de desintegración o des-excitación y energía del rayo gamma emitido.

Núcleo progenitor	$T_{\frac{1}{2}}$	Proceso nuclear	Núcleo descendiente	Energía del estado inicial y final		Energía de rayo gamma
				keV	keV	keV
Mix-Gamma						
²⁴¹ Am	432.6 años	α	²³⁷ Np	59.54	0	59.54
¹⁰⁹ Cd	461.9 días	C. E.	¹⁰⁹ Ag	88.04	0	88.04
⁵⁷ Co	271.8 días	C. E.	⁵⁷ Fe	136.47	14.41	122.06
¹³⁹ Ce	137.6 días	C. E.	¹³⁹ La	165.86	0	165.86
²⁰³ Hg	46.59 días	β^-	²⁰³ Tl	279.19	0	279.19
¹¹³ Sn	115.1 días	C. E.	¹¹³ In	391.69	0	391.69
¹³⁴ Ba		γ	¹³⁴ Ba	604.7	0	604.7
¹³⁷ Cs	30.05 años	β^-	¹³⁷ Ba	667.66	0	661.66
¹³⁴ Cs	2.064 años	β^-	¹³⁴ Ba	1400.59	604.7	795.9
⁵⁴ Mn	312.2 días	C. E.	⁵⁴ Cr	834.8	0	834.8
⁸⁸ Y	106.6 días	C. E.	⁸⁸ Sr	2734.1	1836.1	989
⁶⁵ Zn	244 días	C. E.	⁶⁵ Cu	1115.5	0	1115.5
⁸⁸ Sr		γ	⁸⁸ Sr	1836.1	0	1836
Radionúclidos de interés para el LGIG						
⁷ Be	53.22 días	C. E.	⁷ Li	477.6	0	477.6
²⁰⁸ Tl	$1.402 \cdot 10^{10}$ años	β^-	²⁰⁸ Pb	3197.71	2614.55	583.16
²²⁸ Ac	$1.402 \cdot 10^{10}$ años	β^-	²²⁸ Th	396.08	57.76	338.32
⁴⁰ K	$1.25 \cdot 10^9$ años	E. C.	⁴⁰ Ar	1460.851	0	1460.851
²¹⁰ Pb	22.23 años	β^-	²¹⁰ Bi	46.54	0	46.54
²¹⁴ Pb	1600 años	β^-	²¹⁴ Bi	351.93	0	351.93
²³⁴ Th	$4.468 \cdot 10^9$ años	β^-	²³⁴ Pa	166.72	103.42	63.3

Tabla 2.4: Materiales de Referencia Certificados, MRC.

MRC	Radionúclidos
IAEA 300	^{40}K , ^{60}Co , ^{125}Sb , ^{134}Cs , ^{155}Eu , ^{210}Pb , ^{210}Po , ^{228}Ra , ^{234}U , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{241}Am .
IAEA 313	^{226}Ra , Th, U.
IAEA 314	^{226}Ra , Th, U.
IAEA 375	^{40}K , ^{90}Sr , ^{106}Ru , ^{125}Sb , ^{129}I , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{226}Ra , ^{232}Th .
IAEA-384	^{40}K , ^{60}Co , ^{155}Eu , ^{230}Th , ^{238}U , ^{238}Pu , $^{239,2340}\text{Pu}$, ^{241}Am , ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{210}Pb , $^{226,228}\text{Ra}$, ^{232}Th , $^{234,235}\text{U}$, $^{239,240,241}\text{Pu}$.
IAEA-414	^{40}K , ^{137}Cs , ^{232}Th , $^{234,235,238}\text{U}$, $^{238,239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am , ^{90}Sr , ^{210}Pb , ^{226}Ra , $^{239,240,241}\text{Pu}$.
IAEA-444	^{54}Mn , ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{109}Cd , $^{134,137}\text{Cs}$, ^{210}Pb , ^{241}Am .
IAEA-448	^{226}Ra , ^{40}K , ^{208}Tl , $^{210,212}\text{Pb}$, ^{228}Ac , ^{232}Th , $^{235,238}\text{U}$.
DL1a	U, Th, ^{226}Ra , ^{210}Pb .
KCl	^{40}K .

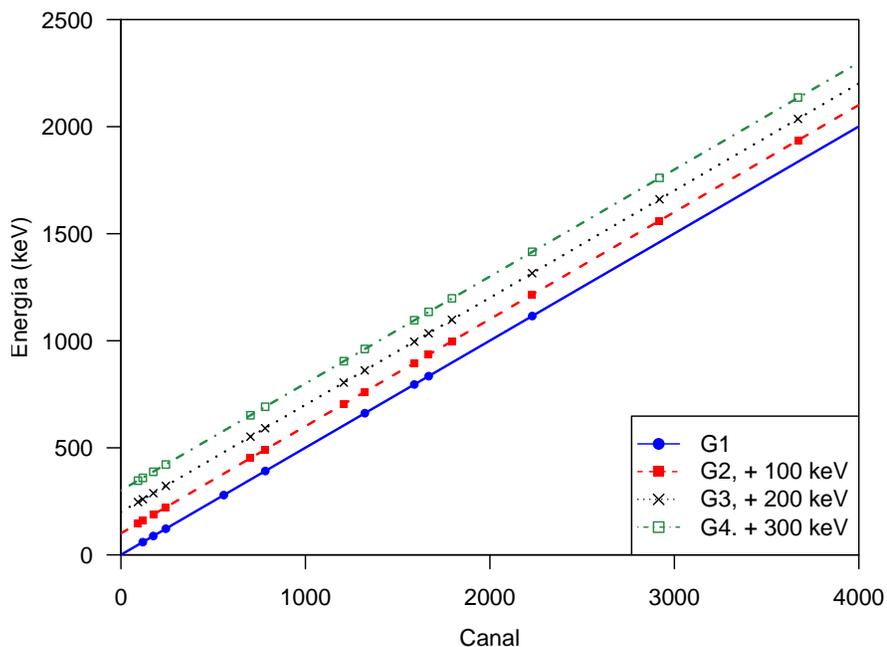


Figura 2.4: Calibración canal-energía para los sistemas de espectrometría de rayos gamma del LGIG. Las calibraciones se encuentran desplazadas en + 100 keV, + 200 keV y +300 keV para G2, G3 y G4, respectivamente.

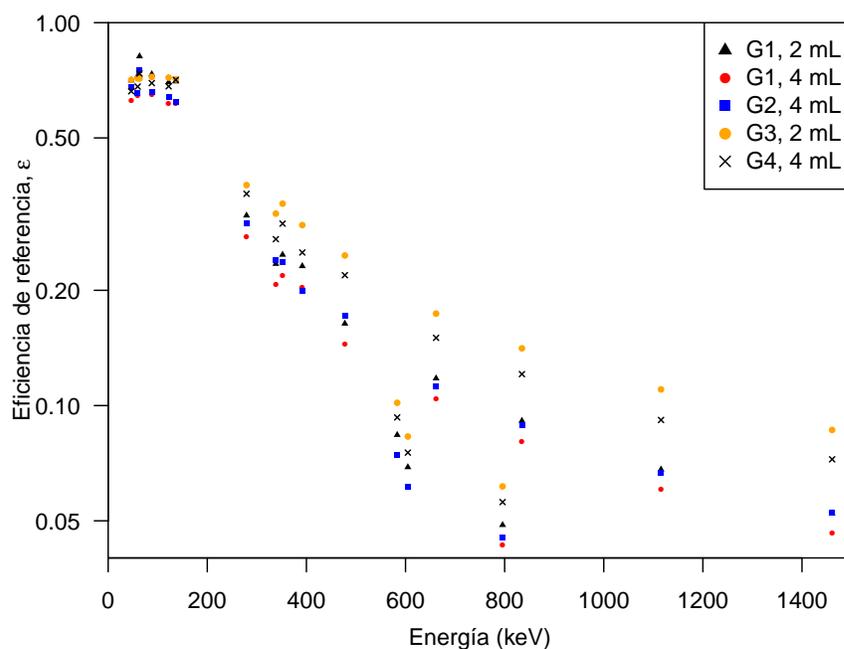


Figura 2.5: Eficiencia de referencia para diferentes detectores y geometrías (2 mL y 4 mL) del LGIG.

Tabla 2.5: Eficiencia de referencia para ^{210}Pb (46.54 keV) y ^{214}Pb (351.93 keV) de los diferentes sistemas gamma del LGIG para diferentes geometrías (2 mL y 4 mL).

Detector y geometría	$\epsilon(^{210}\text{Pb})$	$\epsilon(^{214}\text{Pb})$
G1 - 2 mL	0.71	0.25
G1 - 4 mL	0.63	0.22
G2 - 2 mL	0.71	0.25
G2 - 4 mL	0.68	0.24
G3 - 2 mL	0.71	0.34
G3 - 4 mL	0.64	0.30
G4 - 2 mL	0.66	0.30
G4 - 4 mL	0.63	0.28

para los radionúclidos de interés (Tabla 2.3), por lo que no se propuso una curva de eficiencia continua ni se realizó correcciones debido a la coincidencia de dos rayos gamma asociados al mismo evento de decaimiento, (TCSC, por sus siglas en inglés). En caso de requerir la cuantificación de nuevos radionúclidos, sus eficiencias son determinadas por simulación mediante el software ANGLE (Sección 1.2.3) utilizando puntos de calibración pertenecientes a emisores monoenergéticos y, por lo tanto, no afectadas por correcciones de coincidencia.

2.1.8. GammaVision

El control de la electrónica y el análisis de los espectros energéticos de rayos gamma se realizó mediante el software GammaVision(ORTEC). La búsqueda y el análisis de los fotopicos de interés, y el cálculo de la actividad específica (Bq kg^{-1}), se efectuó con base en:

- Las calibraciones en energía y en eficiencia.
- El espectro del fondo.
- La librería con información nuclear de los radioisótopos de interés.

Algunos parámetros utilizados en el análisis son: [ORTEC, 2006a]

- Background type: 3-Point. El cálculo del fondo para un pico se realiza como el promedio del fondo de lado izquierdo (bajas energías) y derecho (altas energías) del centroide de un fotopico. El fondo izquierdo/derecho es definido como el valor mínimo del promedio de tres canales en el intervalo que comprende el canal del centroide $\pm 4 \times \text{FWHM}$.
- MDA Type: Traditional ORTEC. La actividad mínima detectable (MDA) es la estimación de la actividad que, a priori, puede proporcionar cada sistema de detección. Su valor depende de la eficiencia, fondo y tiempo de medida.
- Peak search sensitivity: 3. La sensibilidad en la búsqueda de picos (entre 1 y 5) permite seleccionar la importancia de los picos que se consideran en el análisis. Un valor bajo (1) puede encontrar muchos picos “falsos”, y el valor más alto (5) puede ignorar picos relevantes.
- Analysis method: ROI32. El método ROI32 busca picos tan sólo en las zonas de interés (ROI) basándose en la calibración canal – energía.

2.2. Espectrometría de fluorescencia de rayos X

En el LGIG se mide la concentración elemental para $Z > 10$ a través de la técnica XRF (Sección 1.3.1) mediante el equipo *SPECTRO XEPOS III*. El equipo de medición se muestra en la Figura 2.6 (Figura 2.6). La cantidad de masa requerida es de 2 a 4 g. La incertidumbre asociada a la medida de elemento i , Δx_i , se calcula utilizando una carta de calidad mediante la relación entre la desviación estándar ($\sigma_{\text{Referencia}}$) y el valor promedio, $\bar{x}_{\text{Referencia}}$, para diferentes



Figura 2.6: Vista superior equipo de fluorescencia de rayos X, *SPECTRO XEPOS III*, del LGIG.



Figura 2.7: Analizador elemental de carbono y nitrógeno *Vario Micro Cube*, *Elementar*, empleado en el LGIG.

mediciones de Materiales de Referencia Certificados. Si x_i es el valor medido de un elemento i , entonces la incertidumbre asociada, Δx_i , es

$$\Delta x_i = \frac{\sigma_{\text{Referencia}}}{\bar{x}_{\text{Referencia}}} \times x_i. \quad (2.1)$$

2.3. Analizador elemental de carbono y nitrógeno

La medida de la concentración de C y N se realizó mediante el analizador elemental por combustión (sección 1.3.2) *Vario Micro Cube*, marca Elementar (Figura 2.7). La cantidad de masa necesaria por muestra es de ~ 20 mg. El porcentaje de carbono y nitrógeno se calcula a partir de una curva de calibración construida mediante Materiales de Referencia Certificados, y la incertidumbre en la medición se calcula a través de triplicados mediante una ecuación similar a la Ecuación (2.1).

2.4. Definición de la composición elemental

Los elementos de la composición de cada sección de un núcleo sedimentario son conocidos excepto para algunos elementos, de los que podemos destacar H y O, porque son constituyentes relevantes de la materia orgánica (fundamentalmente C, H y O) y de los carbonatos (Ca, C y O).

El porcentaje de C, N y en especial la relación C/N, se encuentran reportados para algunos núcleos sedimentarios de zonas costeras, esteros, manglares y lagos (i. e. [Ramanathan et al., 2010], [Bardhan et al., 2015], [Dunn et al., 2008], [Tue et al., 2018]). Sin embargo, el porcentaje de materia orgánica y su composición presentan una gran variabilidad entre ecosistemas, así como entre las muestras de un mismo núcleos sedimentario, por lo que es necesario determinar estos parámetros para cada muestra.

Para la simulación de la autoabsorción con ANGLE, es necesario conocer el 100 % de la composición elemental de la muestra. Para ello, se calculó la fracción de composición desconocida y se atribuyó la misma a la suma de H y O. Por ejemplo, cuando asumimos que el 50 % de la materia desconocida es O, el experimento será denotado como 50 % O (que no indica el 50 % de la composición total).

Por ejemplo, si x_i denota la concentración absoluta del elemento i , Δ denota la incertidumbre asociada y $x_{\text{desconocido}}$ denota el valor de la composición desconocida, entonces

$$x_{\text{desconocido}} = 1 - \left(x_C + x_N + x_{\text{Na}} + x_{\text{Mg}} + \dots + x_U \right), \quad (2.2)$$

$$\Delta x_{\text{desconocido}} = \sqrt{(\Delta x_C)^2 + (\Delta x_N)^2 + (\Delta x_{\text{Na}})^2 + (\Delta x_{\text{Mg}})^2 + \dots + (\Delta x_U)^2}. \quad (2.3)$$

Si se establece que el porcentaje de contribución de oxígeno a la composición desconocida sea del 75 %, la concentración de O e H y sus incertidumbres son

$$x_O = 0.75 \times x_{\text{desconocido}}, \quad \Delta x_O = 0.75 \times \Delta x_{\text{desconocido}}, \quad (2.4)$$

$$x_H = 0.25 \times x_{\text{desconocido}}, \quad \Delta x_H = 0.25 \times \Delta x_{\text{desconocido}}. \quad (2.5)$$

2.5. Zonas de estudio

Las composiciones elementales de cada núcleo sedimentario dependen de un gran número de variables, tales como el tipo de ecosistema, el entorno geológico, la distancia a la costa, entre otros. Para el presente trabajo se seleccionaron núcleos sedimentarios pertenecientes a ecosistemas contrastantes (lagos, manglares, zona costera y mar abierto) de zonas diversas de México (ambiente terrígeno, Océano Pacífico, Golfo de México y Mar Caribe) (Tabla 2.6 y Figura 2.8).

Tabla 2.6: Información de los núcleos sedimentarios analizados, incluyendo código, nombre extenso, zona geográfica de recolección y Gran Ecosistema Marino (LME) al que pertenece.

Código	Nombre extenso	Zona geográfica	LME
GOMRI-500	Golfo de Mexico 500	Golfo de México	5
EU-VIII	Estero de Urias VIII	Sinaloa, Mazatlán	4
PCm	Punta Caracol manglar	Punta Caracol, Quintana Roo	12
LTAF	Laguna de Términos, Atasta Franja	El Carmén, Campeche	5
SAMO-14-2	Santa María del Oro 14-2	Santa María del Oro, Nayarit	NA
TEHUA-XII	Tehuantepec XII	Golfo de Tehuantepec	11



Figura 2.8: Ubicación geográfica de los núcleos sedimentarios seleccionados para el presente trabajo.

2.6. Códigos desarrollados

2.6.1. Tratamiento de datos

Los datos experimentales medidos de un núcleo sedimentario incluyen la actividad de los radionúclidos ^{210}Pb y ^{214}Pb obtenidos mediante espectrometría de rayos gamma y la composición elemental (Sección 2.1) determinada por espectrometría de fluorescencia de rayos X (Sección 2.2) y análisis elemental C-N (Sección 2.3). Se generó un código en el lenguaje de programación R para leer, limpiar e integrar la información disponible para cada núcleo sedimentario, incluyendo la estimación del 100 % de la composición elemental de cada sección (Sección 2.4), el cálculo de la eficiencia para el sistema detector - muestra y el cálculo del factor de corrección por densidad y autoabsorción de los resultados de la espectrometría de rayos gamma.

El código contempla los siguientes pasos: 1) limpiar los archivos originales, 2) definir 100 % de la composición, 3) generar un archivo con la información relacionada con el tipo de detector, contenedor, composición, energías de interés, precisión en ANGLE, curva de referencia, 4) ejecutar ANGLE, y 5) leer los resultados de ANGLE.

Manipulación de archivos originales

La limpieza de los archivos generados por cualquier equipo se debe realizar debido a la posibilidad de resultados repetidos, errores de captura, etc. Esto debe ser realizado de forma automática para minimizar la manipulación manual de los resultados. En este trabajo se utilizaron resultados del analizador elemental C-N, XRF y espectrometría de rayos gamma.

La manipulación del archivo original de carbono – nitrógeno se centra en la identificación de las filas a analizar y en el cálculo de las incertidumbres a través de los triplicados realizados. La identificación de las filas a analizar es necesario porque en un mismo archivo se almacenan los resultados de muestras de diversos núcleos.

Para los resultados XRF, el código se enfoca en identificar de la filas a analizar, eliminar valores negativos o valores reportados como menor o igual que el límite de detección, y en convertir las concentraciones reportadas en porcentaje o partes por millón a concentraciones absolutas. Por ejemplo, una concentración de 5 % de carbono significa una concentración absoluta de 0,05 de carbono.

Los resultados de la espectrometría de rayos gamma son complejos pues albergan mucha información. La finalidad del código es extraer información de cada archivo, correspondiente a una sección medida. La información extraída es la actividad, su incertidumbre y el límite de detección de los radionúclidos de interés (ver Tabla 2.3), la fecha de medida, el detector y la geometría utilizada, el archivo de calibración, el método de análisis, el archivo de fondo utilizado, la masa y la densidad.

Definición de la composición de cada sección

El procedimiento se describe en la Sección 2.4.

Generación de archivo para ejecutar ANGLE

La ejecución de ANGLE implica generar un archivo.SAVX que contiene toda la información requerida para su ejecución: detector, el vial, material y curva de referencia. Además, es necesario generar un archivo de bash (.sh) que contiene la instrucción de ejecutar ANGLE desde R.

El archivo .SAVX se genera a partir de archivos de texto que contienen información sobre detectores, viales y curvas de referencias, mediante una comparación con la información extraída de los archivos de espectrometría de rayos gamma.

Lectura de la función de transferencia

ANGLE genera archivos (.OUTX) que contienen el ángulo sólido efectivo y la eficiencia para las energías seleccionadas (Sección 1.2.3). Esta eficiencia corregida (ϵ_{corr}), que tiene en cuenta el 100 % de la composición y la densidad de la muestra, junto con la eficiencia de referencia de la curva de referencia ϵ y la actividad extraída de los archivos .rpt A , permite corregir la actividad A_{corr} mediante la fórmula

$$A_{\text{corr}} = \frac{\epsilon}{\epsilon_{\text{corr}}} A. \quad (2.6)$$

2.6.2. Incertidumbre de la eficiencia corregida

Se estimó que la mayor fuente de incertidumbre en la eficiencia corregida es la incertidumbre de la composición de la muestra (ver Apéndice C). Para calcularla, se realizó una simulación Monte Carlo variando la composición de cada elemento según una distribución normal, a partir de la concentración medida y su incertidumbre. Se hizo el mismo ejercicio con la densidad de la muestra. Esta simulación se realizó con una composición 50 % oxígeno - 50 % hidrógeno una sección escogida al azar. La incertidumbre de la eficiencia corregida se calculó como la desviación estándar de los resultados generados mediante la simulación para cada una de las composiciones.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN



En la Sección 3.1 se muestran los resultados del análisis elemental de los seis núcleos sedimentarios de los elementos mayoritarios: C, N, Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca y Fe. El estudio de la fracción de la composición conocida indicó que en la mayoría de los núcleos sedimentarios se desconoce aproximadamente la mitad de la composición, salvo el núcleo sedimentario tipo manglar PCm en que se conoce el 74 % de la composición.

En la Sección 3.2 se discute y se estandariza el porcentaje de oxígeno e hidrógeno para definir el 100 % de la composición de cada sección de los núcleos sedimentarios. En la Sección 3.3 se corrigen los perfiles de ^{210}Pb debido a la composición y en la Sección 3.4 se discuten los perfiles corregidos de ^{210}Pb , ^{214}Pb y el equilibrio secular.

El fechado mediante el modelo de Flujo Constante de los núcleos sedimentarios se describe en la Sección 3.5 para los núcleos sedimentarios con y sin corrección de la composición, con un énfasis en la variabilidad de la eficiencia y de las masas a lo largo del núcleo.

3.1. Composición elemental de los núcleos sedimentarios

Los resultados de la concentración a lo largo del núcleo de los ocho elementos de mayor concentración C y la densidad promedio ρ para los núcleos sedimentarios se muestran en los diagramas de cajas de las Figuras 3.1 - 3.2 y en la Tabla 3.1. Los extremos del intervalo de los diagramas de cajas corresponden a los valores de mínimo o máximo concentración, los extremos de la caja corresponden a los valores del primer y tercer cuartil, mientras el valor intermedio corresponde al segundo cuartil o mediana de la concentración a lo largo del núcleo.

Las Figuras 3.1 y 3.2 muestran que la concentración absoluta de los elementos de mayor

Tabla 3.1: Concentración absoluta promedio e intervalo de los ocho elementos de mayor contribución para cada núcleo sedimentario. Adicionalmente se muestra la suma de las concentraciones absolutas promedio medidas \sum y, el valor e intervalo de la densidad promedio $\bar{\rho}$ (en g cm^{-3}) a lo largo de los núcleos sedimentarios.

Elemento	EU-VIII	GOMRI-500	PCm	LTAF	SAMO-14-2	TEHUA-XII
C	0.07 0.06-0.09	0.03 0.03-0.04	0.43 0.41-0.44	0.12 0.01-0.43	0.08 0.04-0.10	0.06 0.06-0.07
N			0.02 0.02-0.03			
Na	0.08 0.07-0.09	0.02 0.01-0.03	0.11 0.07-0.14	0.02 0.01-0.04		0.13 0.09-0.17
Mg			0.02 0.01-0.03	0.01 0.01-0.01	0.01 0.00-0.01	0.03 0.02-0.04
Al	0.07 0.07-0.08	0.07 0.07-0.08		0.06 0.03-0.07	0.04 0.02-0.08	0.09 0.06-0.11
Si	0.17 0.16-0.18	0.20 0.18-0.23		0.20 0.08-0.23	0.19 0.16-0.27	0.24 0.18-0.28
S	0.03 0.01-0.04		0.04 0.02-0.06		0.01 0.00-0.01	
Cl	0.05 0.04-0.06	0.02 0.01-0.02	0.11 0.08-0.14			0.06 0.05-0.08
K	0.02 0.02-0.02	0.02 0.02-0.02	0.002 0.002-0.004	0.02 0.01-0.02	0.01 0.00-0.02	
Ca		0.07 0.06-0.07	0.01 0.00-0.04	0.01 0.01-0.02	0.12 0.06-0.18	0.03 0.02-0.04
Fe	0.03 0.03-0.04	0.03 0.03-0.04		0.04 0.02-0.06	0.02 0.00-0.04	0.03 0.03-0.03
\sum	0.53	0.46	0.74	0.48	0.47	0.66
$\bar{\rho}$	1.04 0.99-1.15	1.11 1.06-1.17	0.59 0.52-0.74	1.07 0.75-1.18	0.84 0.71-0.98	0.81 0.61-0.86

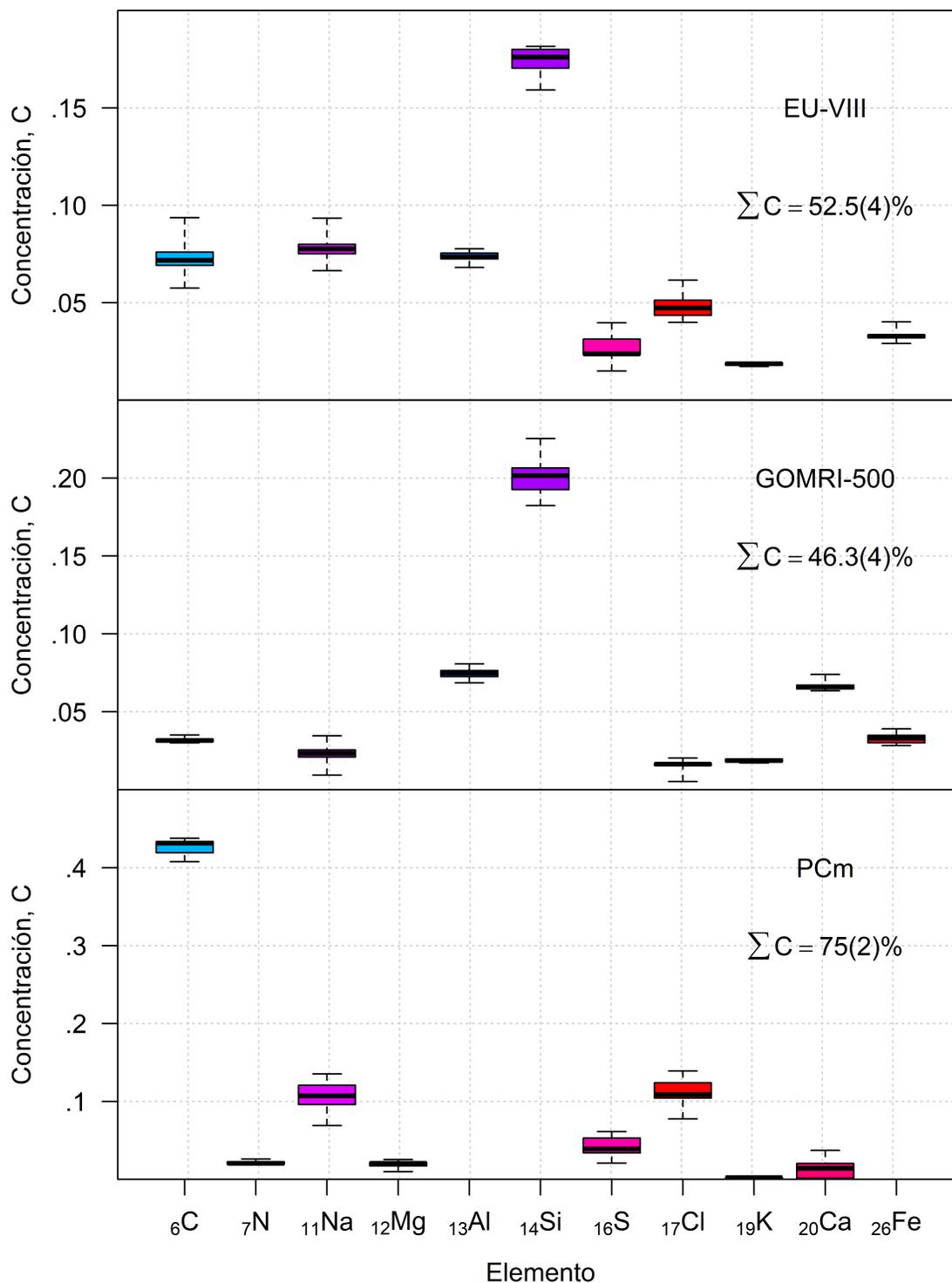


Figura 3.1: Diagrama de cajas de los núcleos sedimentarios EU-VIII, GOMRI-500 y PCm para los ocho elementos de mayor concentración C . Para cada núcleo sedimentario se incluye el valor promedio porcentual de la suma concentración absoluta conocida $\sum C$.

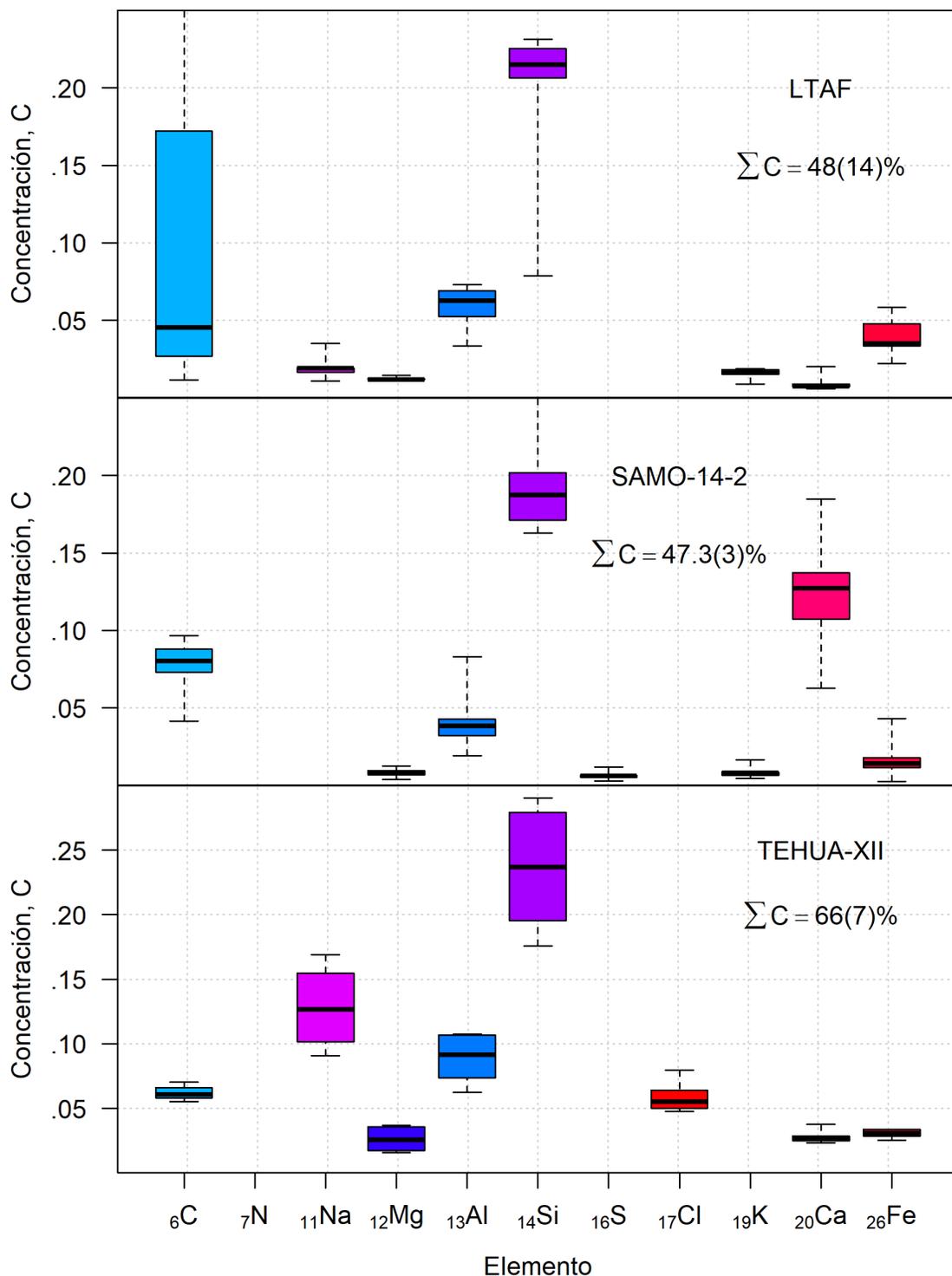


Figura 3.2: Diagrama de cajas de los núcleos sedimentarios LTAF, SAMO-14-2 y TEHUA-XII para los ocho elementos de mayor concentración C . Para cada núcleo sedimentario se incluye el valor promedio porcentual de la suma concentración absoluta conocida $\sum C$.

Tabla 3.2: Diferencia porcentual promedio de las eficiencias para 46.54 keV respecto a la calibración de referencia para diferentes composiciones desconocidas de H y O.

Núcleo sedimentario	Dif. porcentual promedio en ϵ $\bar{\epsilon} \pm \Delta\epsilon$			Variación en Dif. porcentuales 0 % \rightarrow 100 %
	0 % Oxígeno	50 % Oxígeno	100 % Oxígeno	
EU-VIII	13 \pm 1	12 \pm 1	11 \pm 1	2
GOMRI-500	18 \pm 1	16 \pm 1	14 \pm 1	4
PCm	1.3 \pm 0.9	1.7 \pm 0.8	2.1 \pm 0.9	0.8
LTAf	14 \pm 5	12 \pm 4	10 \pm 4	4
SAMO-14-2	10 \pm 2	8.5 \pm 1.9	7 \pm 2	3
TEHUA-XIII	9 \pm 1	8 \pm 2	7 \pm 2	2
	Promedio:			3

contribución varía inter- e intra-núcleos. En relación con la variabilidad inter-núcleos, excepto para PCm, el elemento dominante promedio es el Si. El Si, como el Al, es habitualmente un indicador de las fuentes terrígenas [Zabel et al., 2004]. Por otra parte, debido a que la península del Yucatán es una plataforma caliza, el núcleo sedimentario PCm no cuenta con Si ni Al en los ocho elementos mayoritarios, es el único núcleo que presenta una contribución relevante de N (2 %) y es el núcleo que presenta mayor contribución de C, 43 % en promedio. Excluyendo este núcleo, todos los demás presentan una contribución promedio de C entre 3 % - 12 %. Por otro lado, salvo el núcleo sedimentario del lago de Santa María del Oro (SAMO-14-2), todos presentan una concentración relevante de Na y Cl, indicadores de fuentes marinas [Ruiz-Fernández et al., 2016]. El porcentaje promedio de la composición elemental conocida de los núcleos sedimentarios es menor al 50 %, excepto para PCm (75 %) y TEHUA-XII (66 %).

La variación de la composición intra-núcleos se evidencia en la dispersión de $\sum C$. La desviación estándar del promedio de la suma de los ocho elementos dominantes a lo largo de los núcleos PCm, LTAf y TEHUA-XII es superior al 1 % (2 %, 14 % y 7 %, respectivamente). Los núcleos sedimentarios EU-VIII, GOMRI-500 y SAMO-14-2 presentan una desviación estándar menor que 1 %, lo que sugiere la posibilidad de asumir una composición común para todas las secciones de estos núcleos.

La densidad promedio a lo largo de los núcleos sedimentarios (Tabla 3.1) se encuentra en un intervalo de 0.59 y 1.11 g cm⁻³ y puede presentar variaciones a lo largo del mismo entre 0.11 g cm⁻³ para GOMRI-500 hasta 0.43 g cm⁻³ para LTAf.

3.2. Estimación de la composición desconocida

Una vez establecida la composición conocida, es necesario realizar una estimación de la composición desconocida de cada muestra. En la Tabla 3.2 se muestran las diferencias porcentuales promedio de los valores de la eficiencia corregida para 46.54 keV respecto a la

eficiencia de referencia para composiciones desconocidas de 0 %, 50 % y 100 % de oxígeno. La variación porcentual promedio es del 3 % para todos los núcleos sedimentarios analizados, y varía entre 0.8 % y 4 %. Dado que la incertidumbre típica de las actividades de ^{210}Pb y ^{214}Pb , medidas por espectrometría de rayos gamma, es del orden del 6 %, se consideró que la estimación realizada es aceptable porque la incertidumbre es inferior a la incertidumbre de la medida, aunque se debe avanzar en la determinación de oxígeno en trabajos posteriores y se asume una composición corregida estándar del 50 % oxígeno.

Para los núcleos sedimentarios considerados, la corrección mínima realizada (1.7 %, Tabla 3.2) fue para PCm. Efectivamente, el componente mayoritario de este núcleo es el átomo ligero C, con una atenuación por autoabsorción mínima, por lo que se podría asumir en este caso que la composición de referencia puede ser utilizada sin correcciones debido a la composición. Podemos concluir que para muestras con un alto contenido de materia orgánica, en general, no es necesario aplicar correcciones por autoabsorción.

En los otros casos, las diferencias promedio entre las eficiencias corregidas y no corregidas son relevantes, e ignorar su no corrección puede inducir a errores substanciales en la cuantificación de las muestras. En promedio, estos errores son aproximadamente del 10 % para EU-VIII, LTAF, SAMO-14-2 y TEHUA-XII, y de 16 % para GOMRI-500. Concluimos que la corrección por densidad y autoabsorción es necesaria cuando la determinación de la actividad absoluta es importante.

3.3. Corrección de las actividades de ^{210}Pb

Una vez se ha estimado la composición completa de la muestra, se calcularon las eficiencias corregidas para cada una de las secciones medidas y se determinaron las actividades corregidas. Los perfiles de actividad sin y con corrección, y su diferencia porcentual, se presentan en las Figuras 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7 y 3.8.

En todos los casos, se confirmó la presencia de exceso porque todos los perfiles muestran un decrecimiento con la profundidad. En el caso de los núcleos EU-VIII, PCm y SAMO-14-2, las diferencias observadas son pequeñas y los perfiles son similares, dentro de la banda de incertidumbre. Sin embargo, para los núcleos GOMRI-500 y TEHUA-XII (ambos de ambientes de mar abierto y con baja concentración de C) las diferencias son significativas, sobretodo en la parte superior del núcleo, que contiene la mayor parte del inventario de $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$, por lo que *a priori* es de esperar que sean los núcleos donde el fechado sea más afectado por la corrección debido a la composición y densidad.

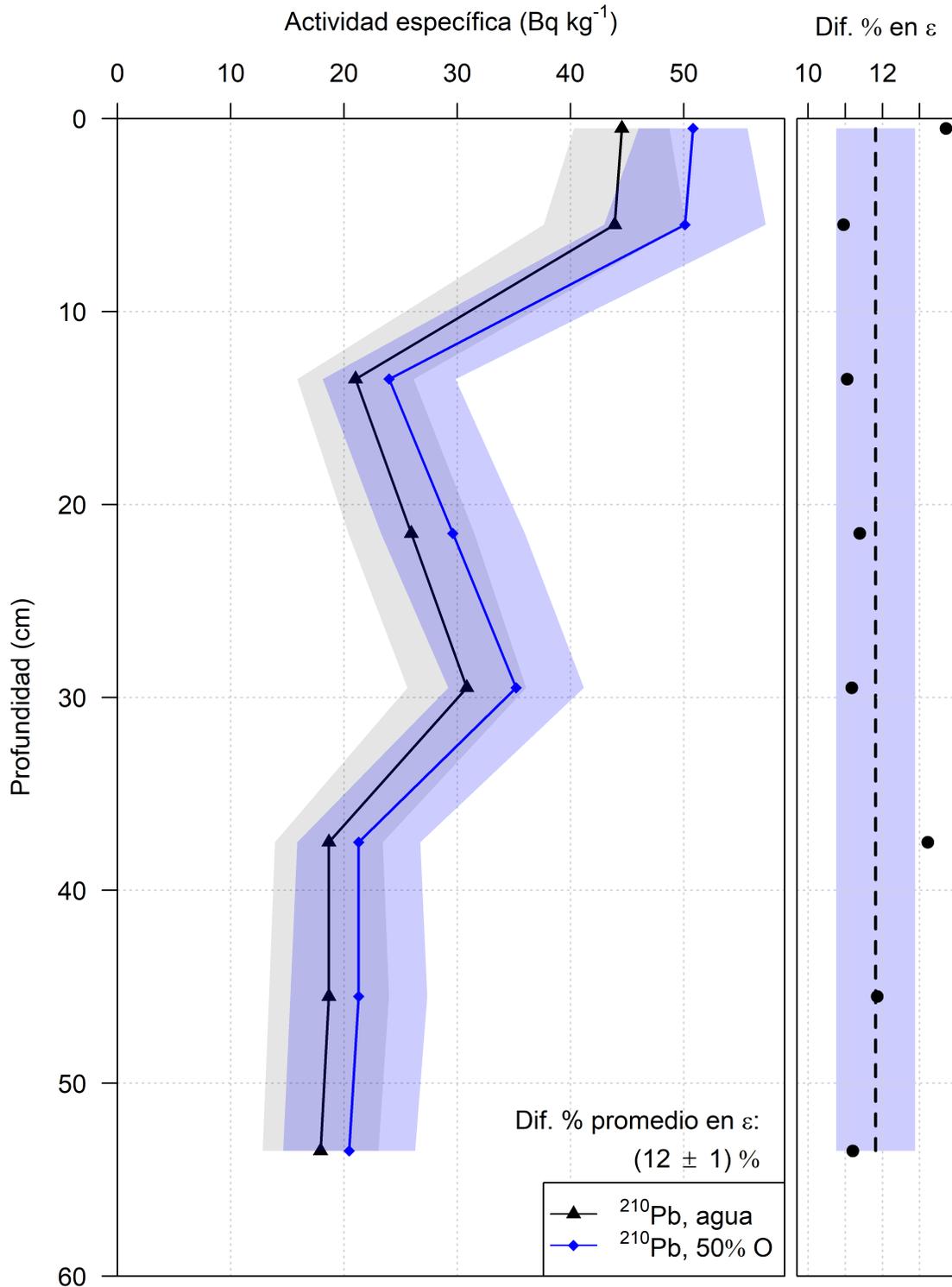


Figura 3.3: Perfil de actividad específica de ^{210}Pb para el núcleo **EU-VIII** asumiendo una composición elemental de referencia y una composición corregida de 50 % de oxígeno (Sección 2.4). Se muestra la diferencia porcentual promedio entre las eficiencias de referencia y corregida para una energía de 46.54 keV.

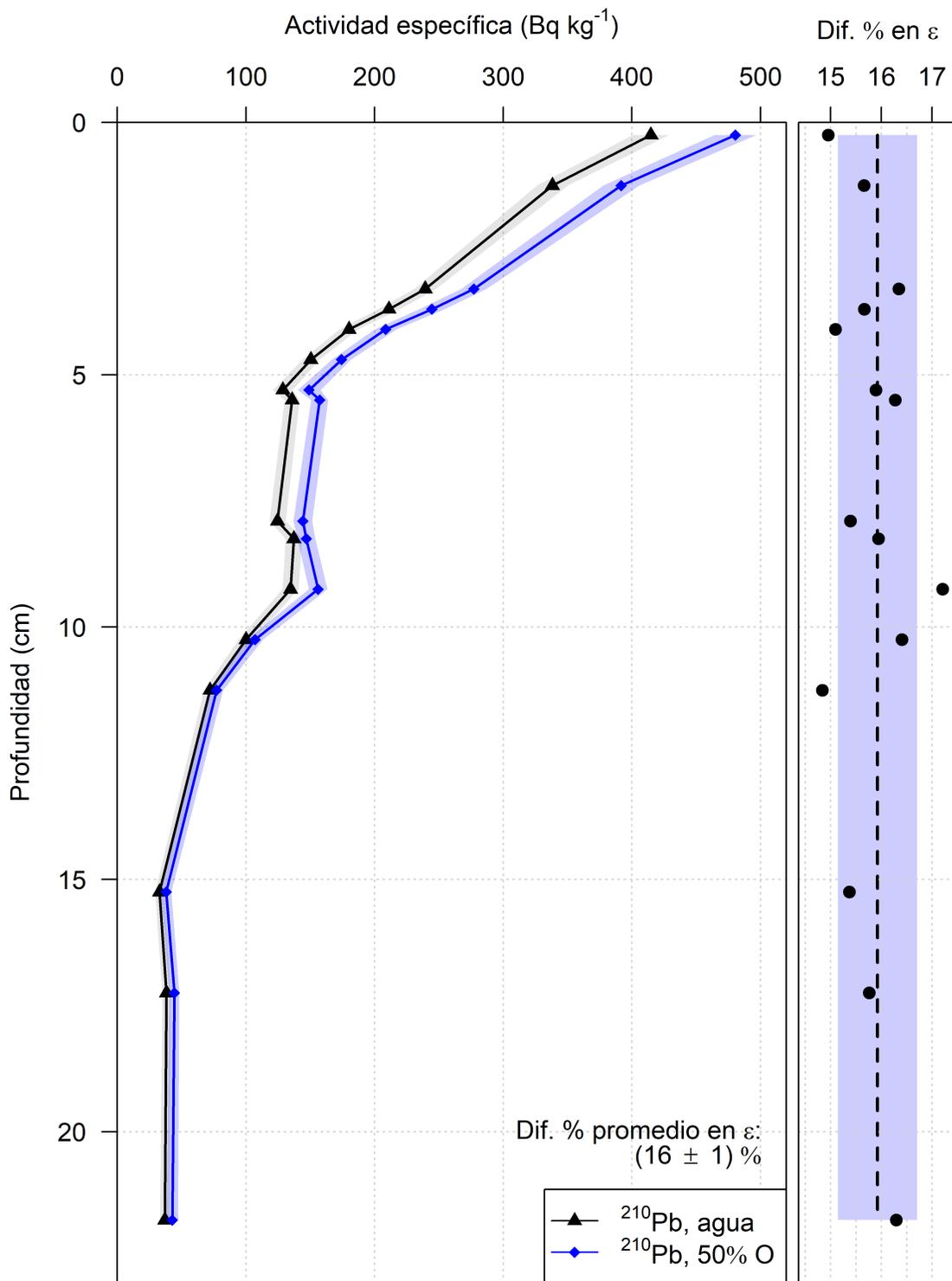


Figura 3.4: Perfil de actividad específica de ²¹⁰Pb para el núcleo GOMRI-500 asumiendo una composición elemental de referencia y una composición corregida de 50 % de oxígeno (Sección 2.4). Se muestra la diferencia porcentual promedio entre las eficiencias de referencia y corregida para una energía de 46.54 keV.

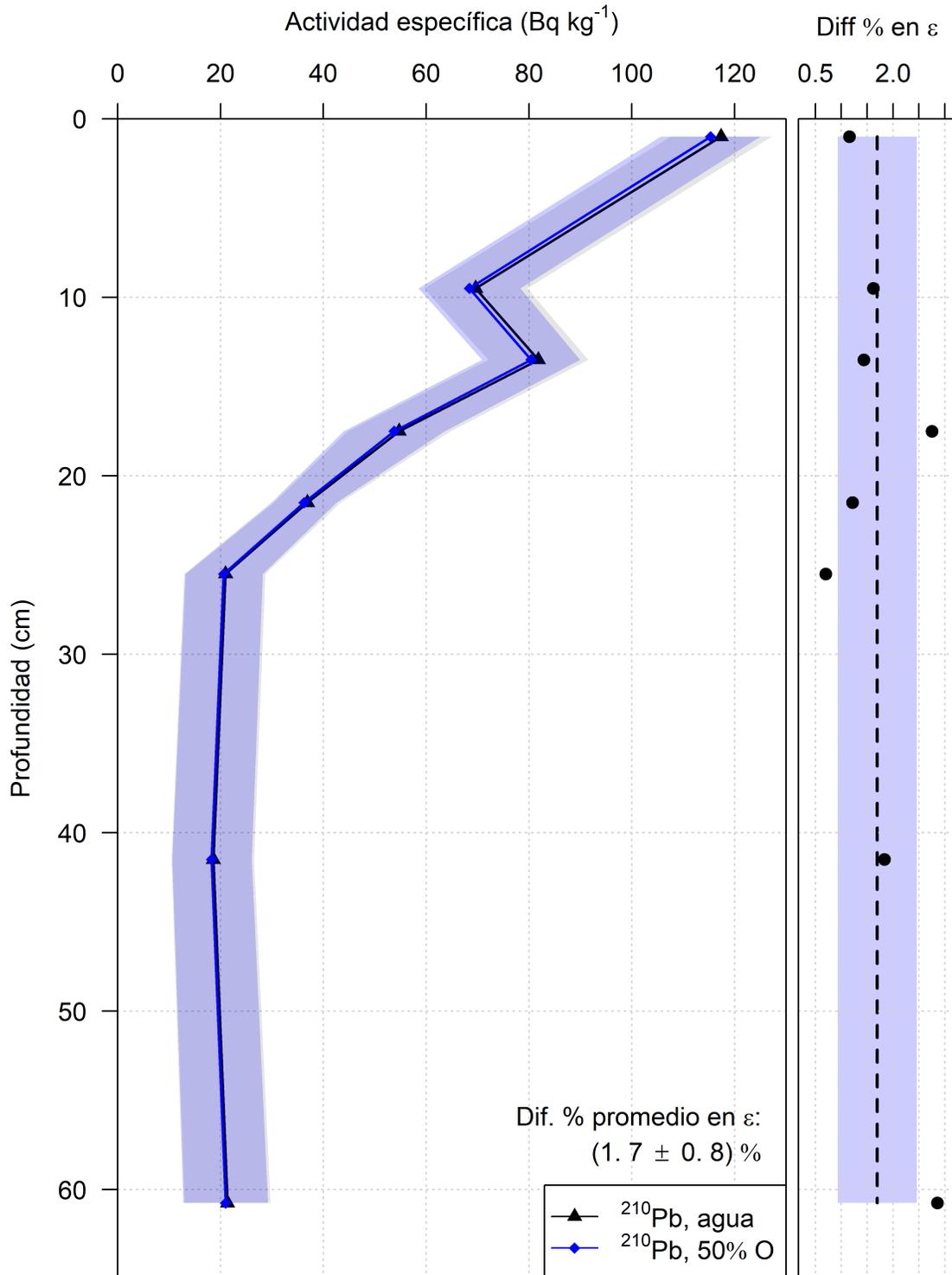


Figura 3.5: Perfil de actividad específica de ^{210}Pb para el núcleo **PCm** asumiendo una composición elemental de referencia y una composición corregida de 50 % de oxígeno (Sección 2.4). Se muestra la diferencia porcentual promedio entre las eficiencias de referencia y corregida para una energía de 46.54 keV.

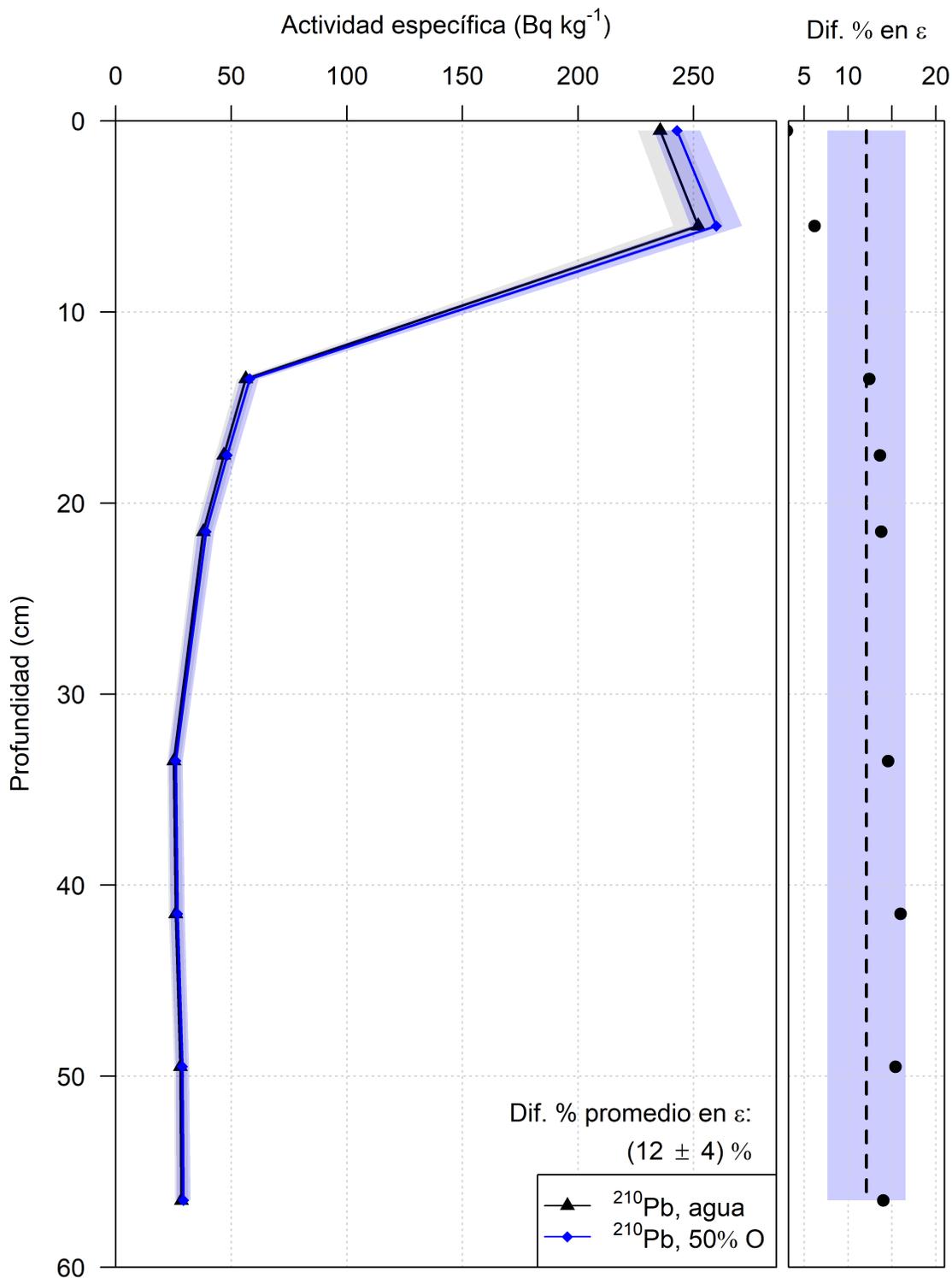


Figura 3.6: Perfil de actividad específica de ²¹⁰Pb para el núcleo **LTAF** asumiendo una composición elemental de referencia y una composición corregida de 50% de oxígeno (Sección 2.4). Se muestra la diferencia porcentual promedio entre las eficiencias de referencia y corregida para una energía de 46.54 keV.

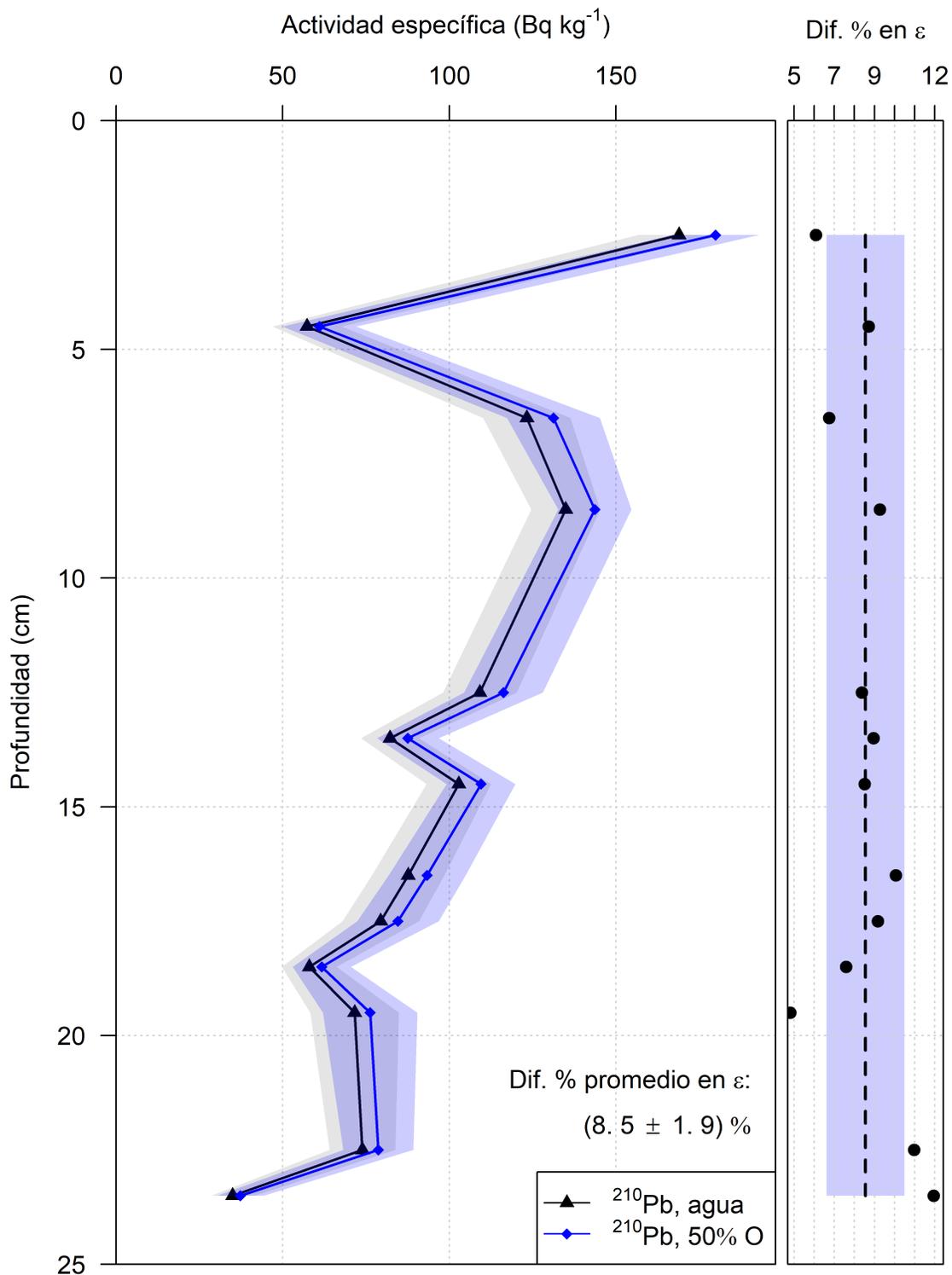


Figura 3.7: Perfil de actividad específica de ^{210}Pb para el núcleo **SAMO-14-2** asumiendo una composición elemental de referencia y una composición corregida de 50 % de oxígeno (Sección 2.4). Se muestra la diferencia porcentual promedio entre las eficiencias de referencia y corregida para una energía de 46.54 keV.

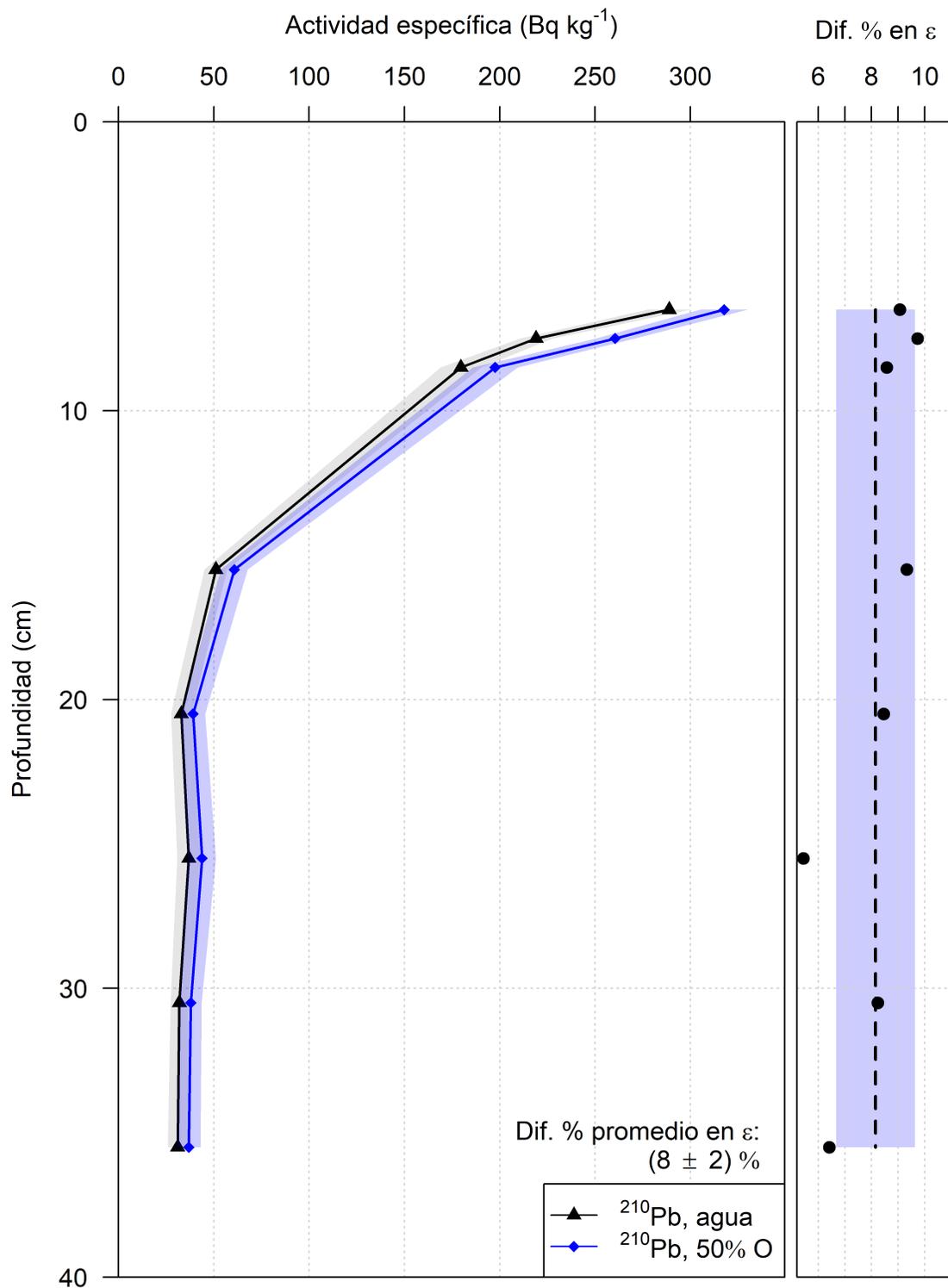


Figura 3.8: Perfil de actividad específica de ^{210}Pb para el núcleo **TEHUA-XII** asumiendo una composición elemental de referencia y una composición corregida de 0 % de oxígeno, 50 % de oxígeno y 100 % de oxígeno (Sección 2.4). Se muestra la diferencia porcentual promedio entre las eficiencias de referencia y corregida para una energía de 46.54 keV.

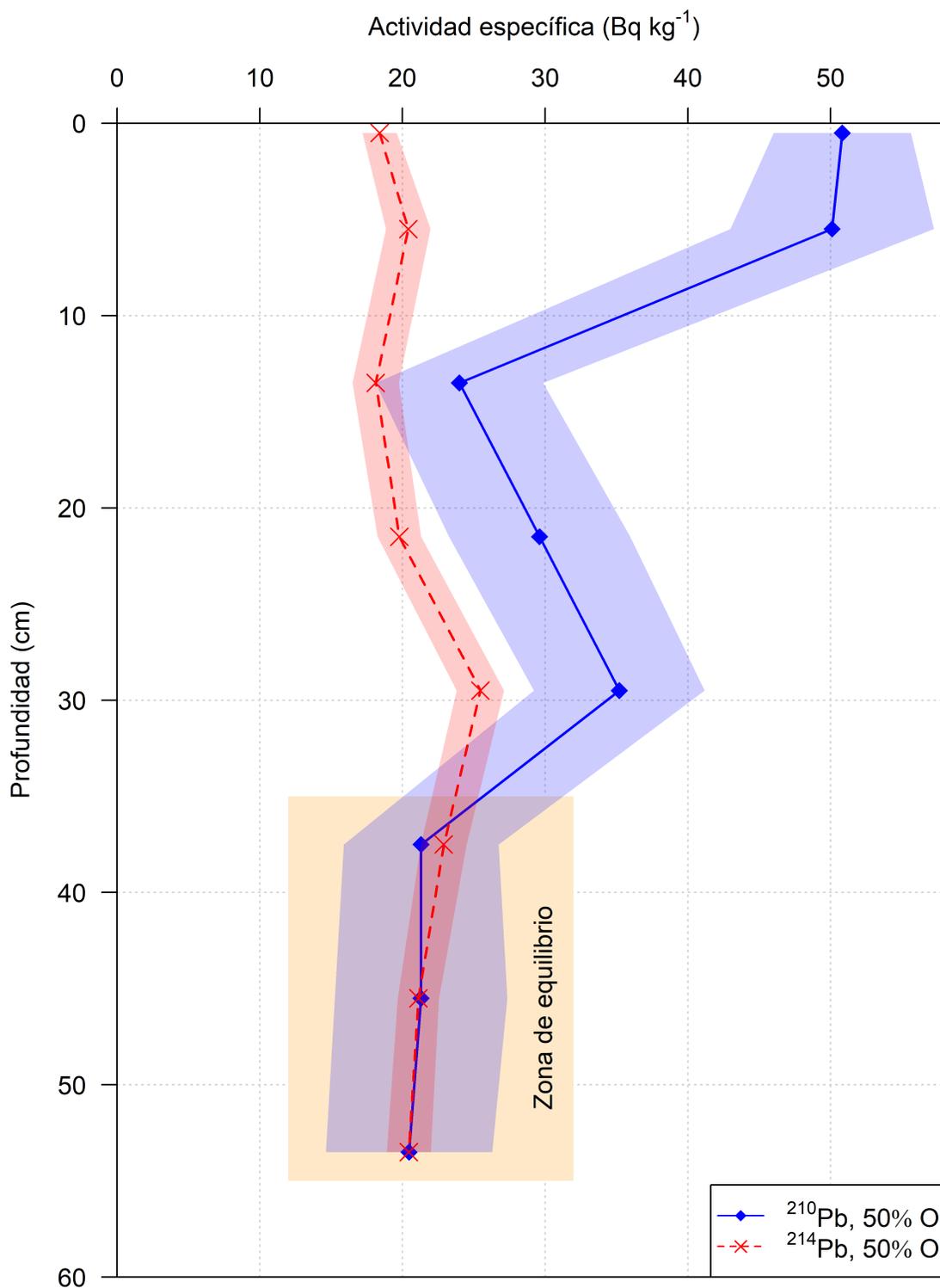


Figura 3.9: Perfiles de ^{210}Pb y ^{214}Pb corregidos para el núcleo sedimentario **EU-VIII**. Las tres últimas secciones posiblemente se encuentran en equilibrio secular.

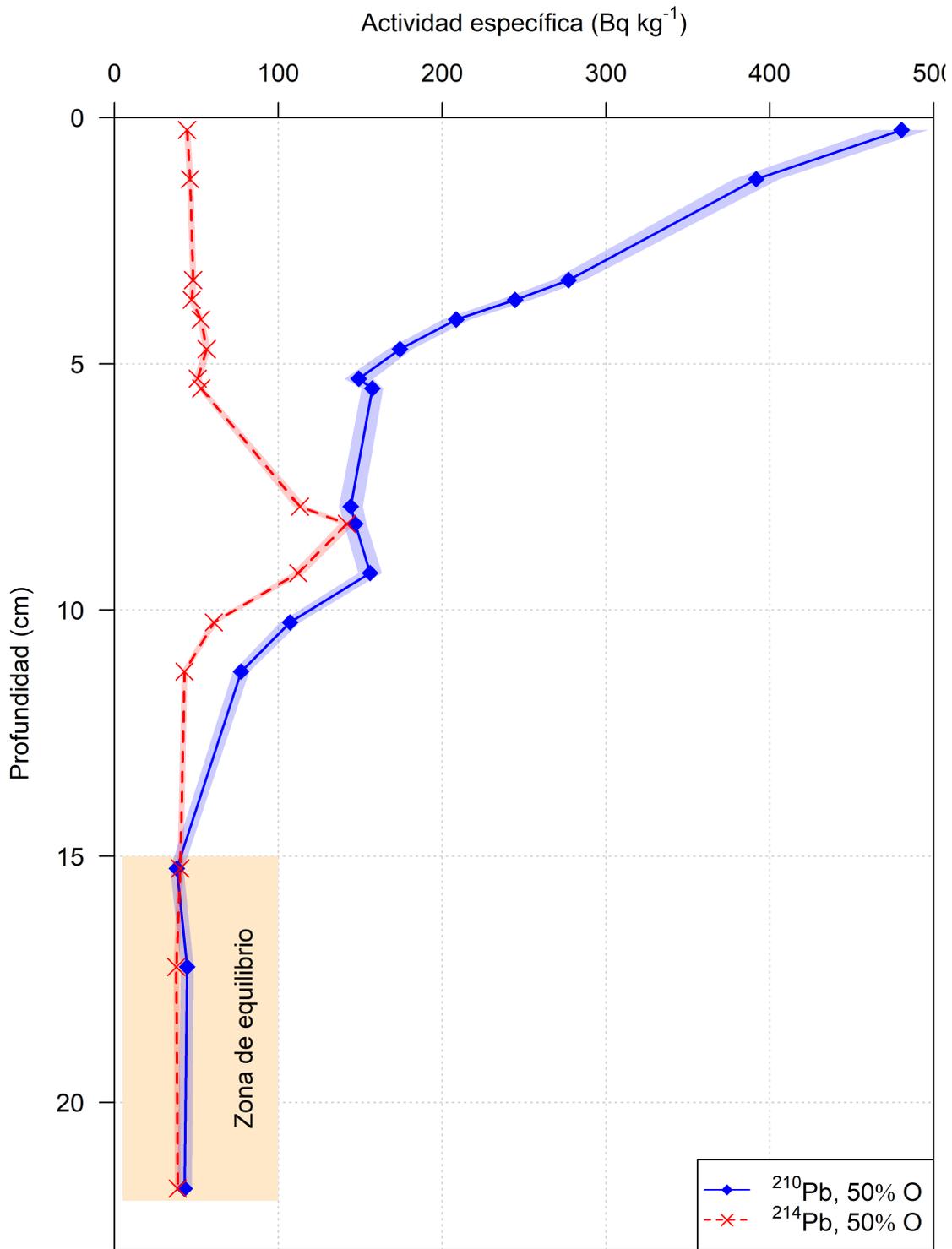


Figura 3.10: Perfiles de ^{210}Pb y ^{214}Pb corregidos para el núcleo sedimentario **GOMRI-500**. Las tres últimas secciones posiblemente se encuentran en equilibrio secular.

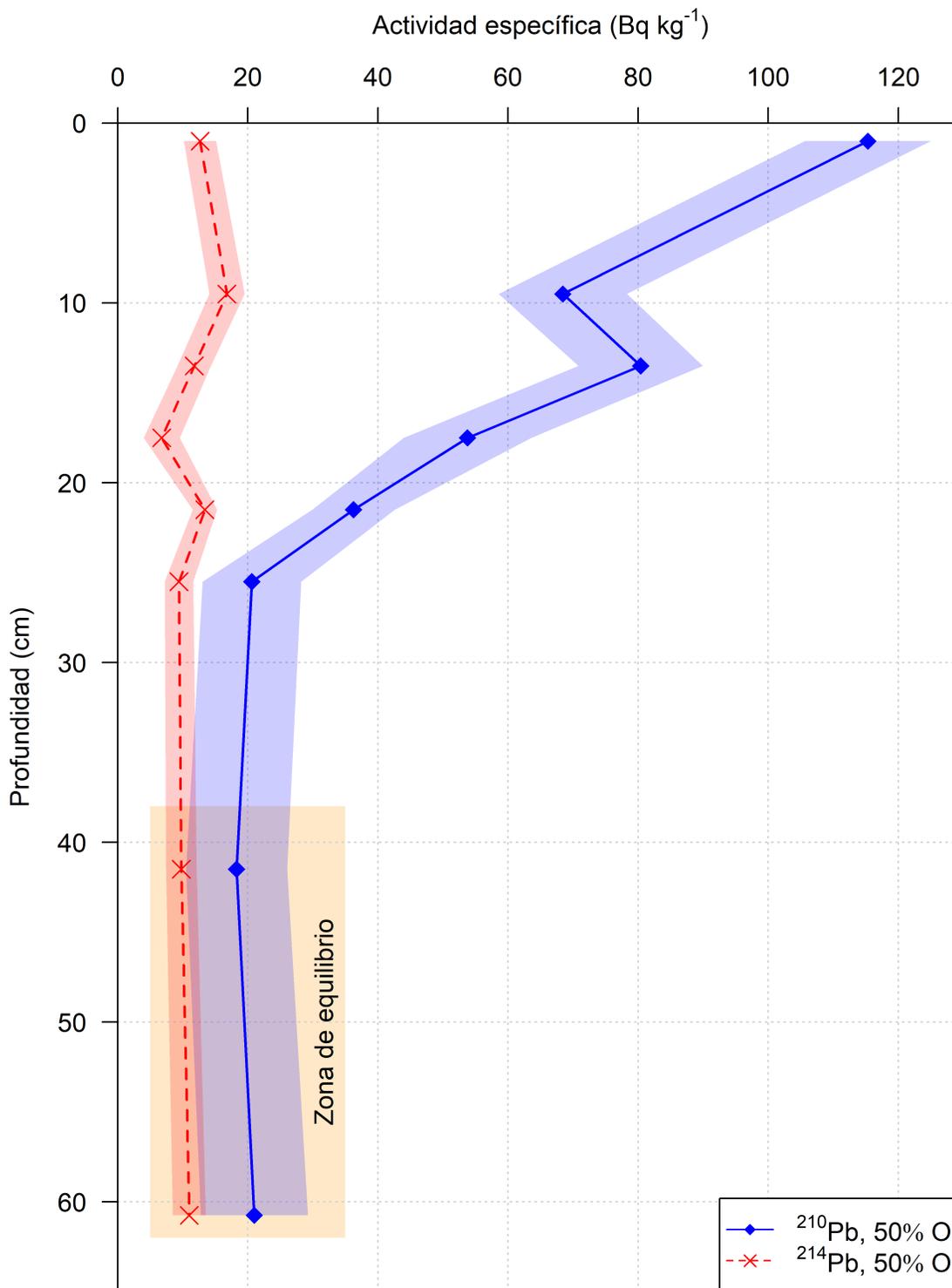


Figura 3.11: Perfiles de ^{210}Pb y ^{214}Pb corregidos para el núcleo sedimentario **PCm**. Las dos últimas secciones posiblemente se encuentran en equilibrio secular.

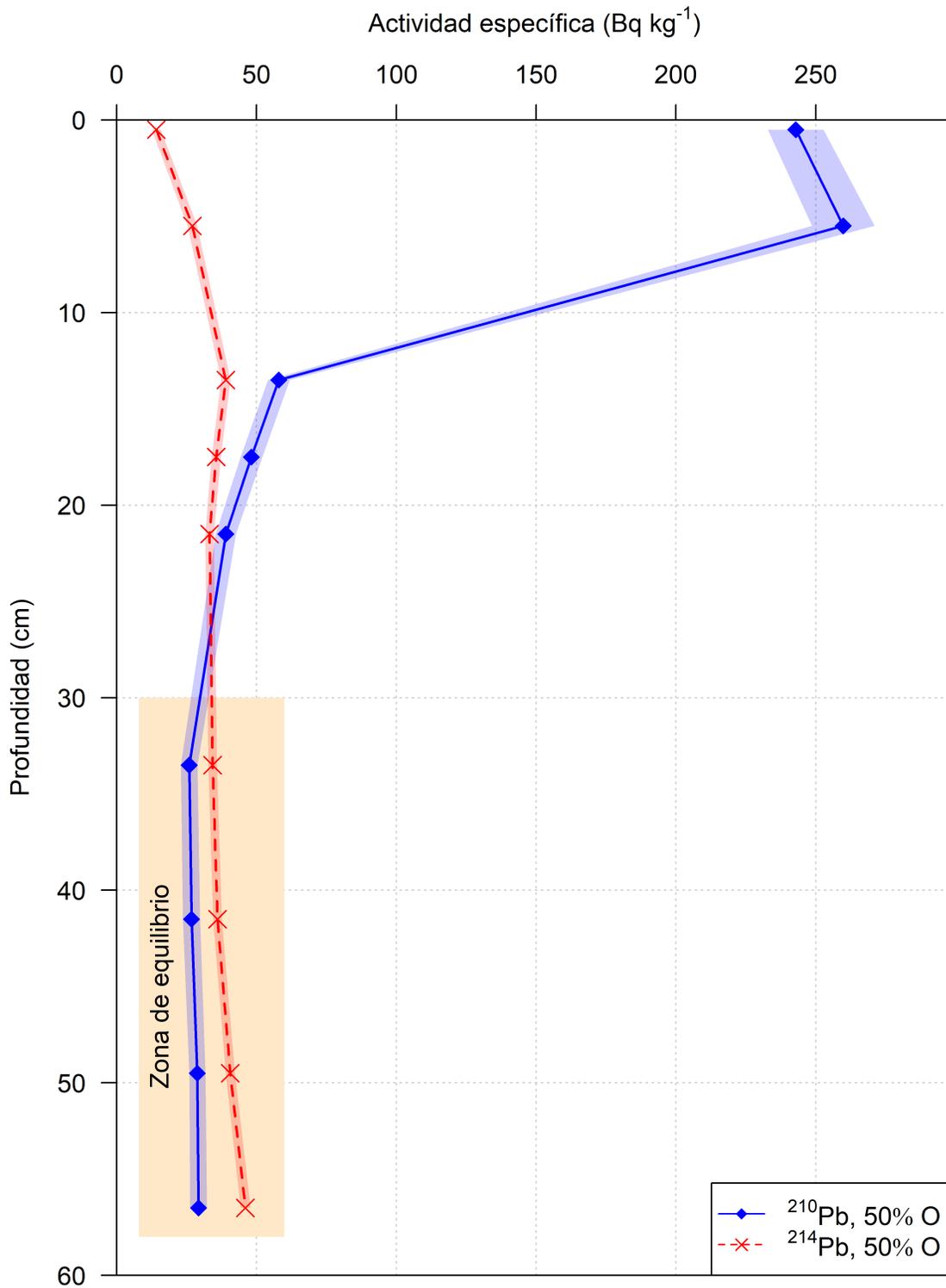


Figura 3.12: Perfiles de ^{210}Pb y ^{214}Pb corregidos para el núcleo sedimentario **LTAF**. Las tres últimas secciones posiblemente se encuentran en equilibrio secular.

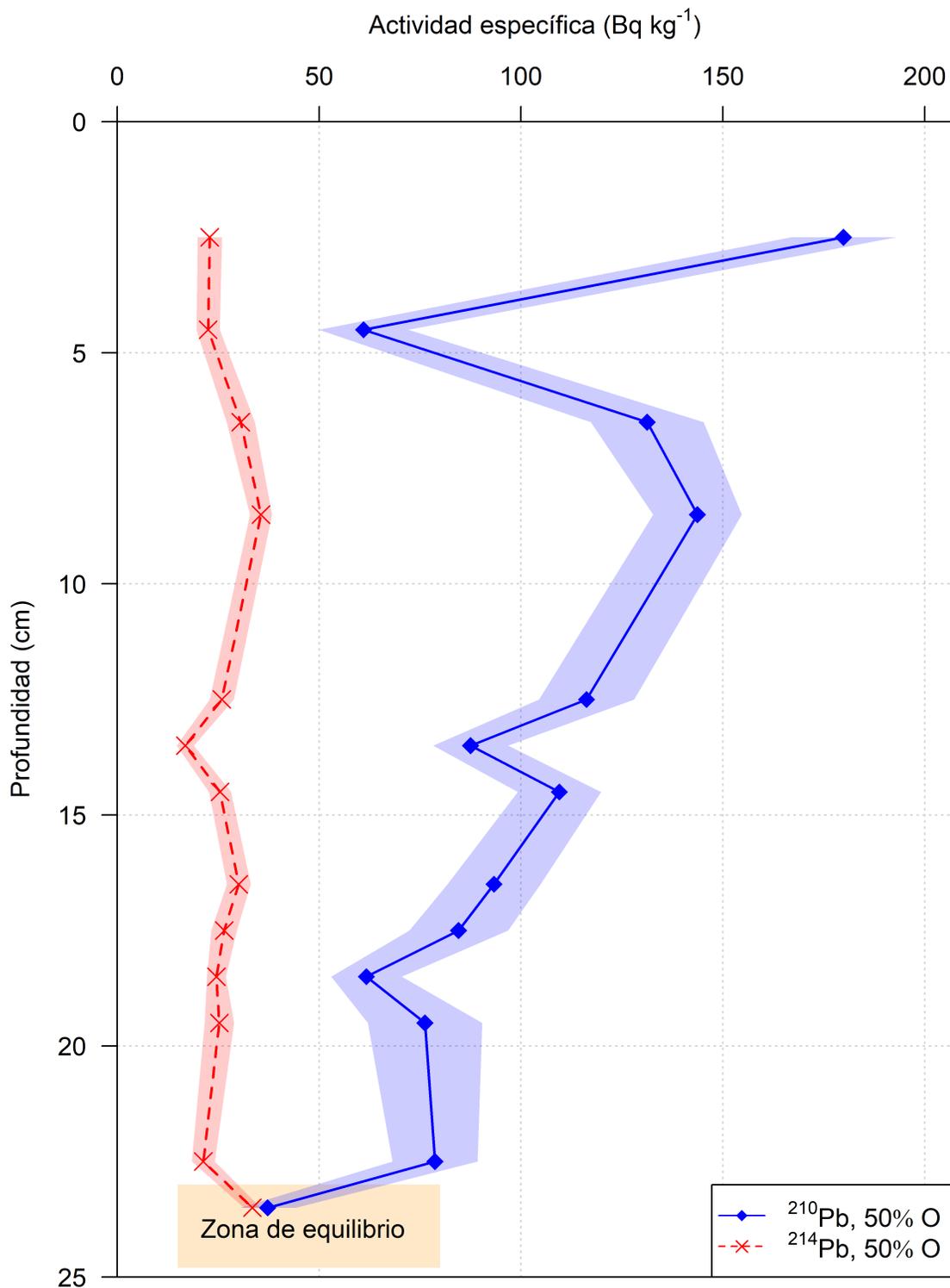


Figura 3.13: Perfiles de ^{210}Pb y ^{214}Pb corregidos para el núcleo sedimentario **SAMO-14-2**. La última sección posiblemente se encuentra en equilibrio secular.

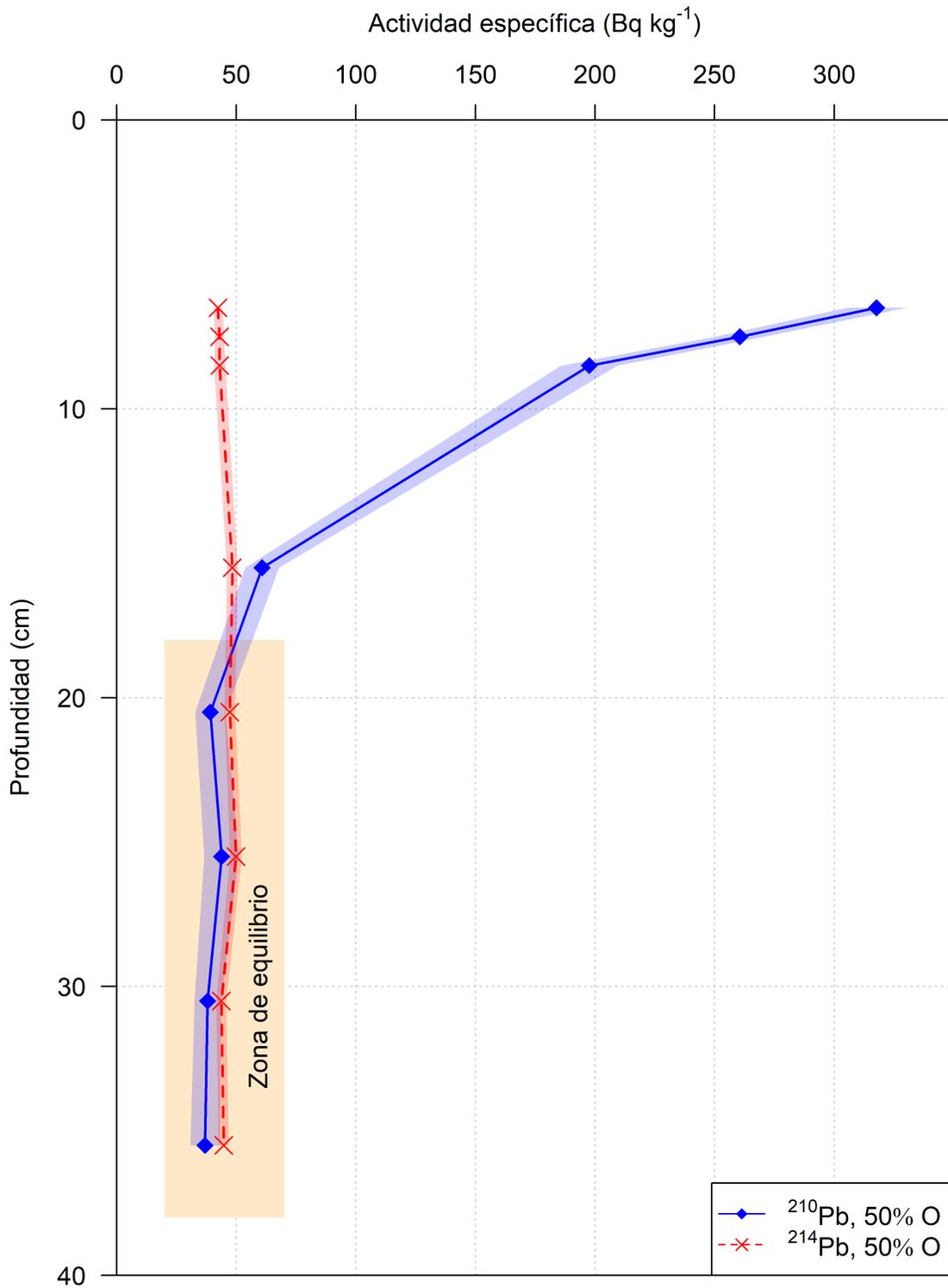


Figura 3.14: Perfiles de ^{210}Pb y ^{214}Pb corregidos para el núcleo sedimentario **TEHUA-XII**. Las cuatro últimas secciones posiblemente se encuentran en equilibrio secular.

3.4. Equilibrio secular

Debido a la desintegración radiactiva, se espera que los radionúclidos ^{210}Pb y ^{214}Pb se encuentren en equilibrio secular en las secciones más profundas (y por lo tanto más antiguas) de los núcleos sedimentarios. En el fechado con ^{210}Pb esta es una información fundamental, pues define el alcance del modelo de fechado. Debido a las altas incertidumbres relativas de las medidas de bajas concentraciones, esta zona es a veces difícil de determinar. Por ejemplo, la sección 0.5 cm del núcleo EU-VIII presenta una actividad específica de $51.6 \pm 4.9 \text{ Bq kg}^{-1}$ y la última sección de este mismo núcleo sedimentario, 53.5 cm, presenta una actividad específica de $20.2 \pm 5.8 \text{ Bq kg}^{-1}$. Las incertidumbres relativas son del orden de 9 % y 29 % para la primera y última sección del núcleo sedimentario EU-VIII, respectivamente.

En las Figuras 3.9, 3.10, 3.11, 3.12, 3.13 y 3.14 se muestran los perfiles corregidos de ^{210}Pb y ^{214}Pb y las secciones que posiblemente se encuentran en equilibrio secular.

De las zonas de manglar, las actividades de las tres últimas secciones medidas en el núcleo sedimentario EU-VIII fueron similares (dentro de las incertidumbres de medida). Sin embargo, en el núcleo PCm, las actividades de ^{210}Pb fueron aparentemente superiores a las de ^{214}Pb , aunque las incertidumbres se superponen y, por lo tanto, podemos considerar que se ha alcanzado el equilibrio secular.

Un comportamiento inverso fue observado en el núcleo LTAF, pues las actividades de ^{210}Pb son en este caso inferiores al ^{214}Pb , lo que significa la presencia de un déficit de ^{210}Pb , probablemente debido a un enriquecimiento de ^{226}Ra (en equilibrio con el ^{214}Pb) debido a procesos diagenéticos. De hecho, LTAF es el núcleo sedimentario de manglar con mayor concentración de ^{214}Pb , que puede ser debido a la migración hacia la superficie de ^{226}Ra de capas inferiores, causando así su exceso respecto al ^{210}Pb . Esto es consistente con el decrecimiento del ^{226}Ra en las capas superficiales, indicando que parte del ^{226}Ra está siendo transferido a la columna de agua. En estos casos, es recomendable utilizar las concentraciones de ^{210}Pb en el fondo del núcleo para estimar un valor constante del $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$. En este caso, se asigna que las 4 últimas secciones medidas del núcleo LTAF pertenecen a la zona de equilibrio secular con un valor promedio de las actividades específicas de ^{210}Pb de $31.6 \pm 9.9 \text{ Bq kg}^{-1}$ y un valor promedio de las actividades específicas de ^{214}Pb de $40.0 \pm 12.1 \text{ Bq kg}^{-1}$.

Los núcleos de mar abierto fueron los que mostraron una mayor corrección de eficiencia. En el núcleo sedimentario GOMRI-500 las concentraciones de ^{210}Pb fueron algo superiores que las de ^{214}Pb , pero dentro de las incertidumbres en dos de las tres secciones. Contrariamente, las concentraciones de ^{210}Pb fueron algo inferiores a las de ^{214}Pb en el núcleo TEHUA-XII, si bien todas las secciones mostraron equilibrio secular dentro de las incertidumbres. Por lo tanto concluimos que en ambos casos se llegó al equilibrio secular. En el caso del núcleo sedimentario GOMRI-500 se observó una zona de equilibrio en la mitad del núcleo, que muy probablemente indica el registro de un evento natural o antropogénico, cuya discusión está fuera del alcance de este trabajo. Para el núcleo lacustre SAMO-14-2, tan

Tabla 3.3: Variación en la diferencia porcentual promedio de las eficiencias para una energía de 46.54 keV (Tabla 3.2) y diferencia porcentual promedio entre los modelos de edad.

Núcleo	$\frac{\Delta\epsilon}{\bar{\epsilon}} \times 100$	$\frac{\Delta m}{\bar{m}} \times 100$	Dif. promedio en modelo de edad
GOMRI-500	6 %	42 %	3 ± 2 %
TEHUA-XII	25 %	16 %	2.5 ± 1.7 %
LTAf	33 %	44 %	4 ± 1 %
PCm	47 %	17 %	0 ± 0 %
EU-VIII	8 %	16 %	22 ± 2 %
SAMO-14-2	22 %	32 %	2 ± 2 %

sólo una de las secciones medidas está en la zona de equilibrio, si bien las concentraciones son prácticamente idénticas, por lo que concluimos que se llegó a la zona de equilibrio secular.

Para cuantificar estas observaciones empíricas, se definió la variable δ como la diferencia porcentual de la actividad específica de ^{210}Pb respecto a la actividad específica de ^{214}Pb para las secciones que se encuentran en la zona de equilibrio secular como:

$$\delta = \frac{A(^{214}\text{Pb}) - A(^{210}\text{Pb})}{A(^{214}\text{Pb})} \times 100. \quad (3.1)$$

En el Apéndice D se muestran las secciones de los núcleos sedimentarios en donde se asume equilibrio secular, aquellas en donde las actividades corregidas de ^{210}Pb y ^{214}Pb se superponen al incluir las incertidumbres. Utilizando las secciones pertenecientes a la zona de equilibrio (37.5 cm, 45.5 cm y 53.5 cm del núcleo EU-VIII, 12.25 cm y 21.75 cm del núcleo GOMRI-500 y la sección 23.5 cm del SAMO-14-2), se obtuvo un valor promedio de $\bar{\delta} = 7 \pm 8$, lo que confirma que los criterios utilizados para detectar la presencia de equilibrio secular son correctas, y se pudo identificar correctamente una zona de equilibrio secular en cada núcleo, condición imprescindible para aplicar el modelo de fechado CF. Cabe resaltar que las desviaciones δ para algunas secciones pertenecientes a la zona de equilibrio son en algunos casos altas y que éstas pueden ser debidas a razones geoquímicas y no de calibración de los sistemas de espectrometría de rayos gamma.

3.5. Fechado

Las actividades corregidas y no corregidas, y las profundidades a partir de las cuales se asumió el equilibrio secular, fueron utilizadas para establecer los modelos de edad con el modelo CF (Sección 1.1.4). En todos los casos, y como es conocido [Sanchez-Cabeza y Ruiz-Fernández, 2012] las incertidumbres de los modelos de edad crecen con la profundidad. Los modelos de edad y las diferencias porcentuales para los

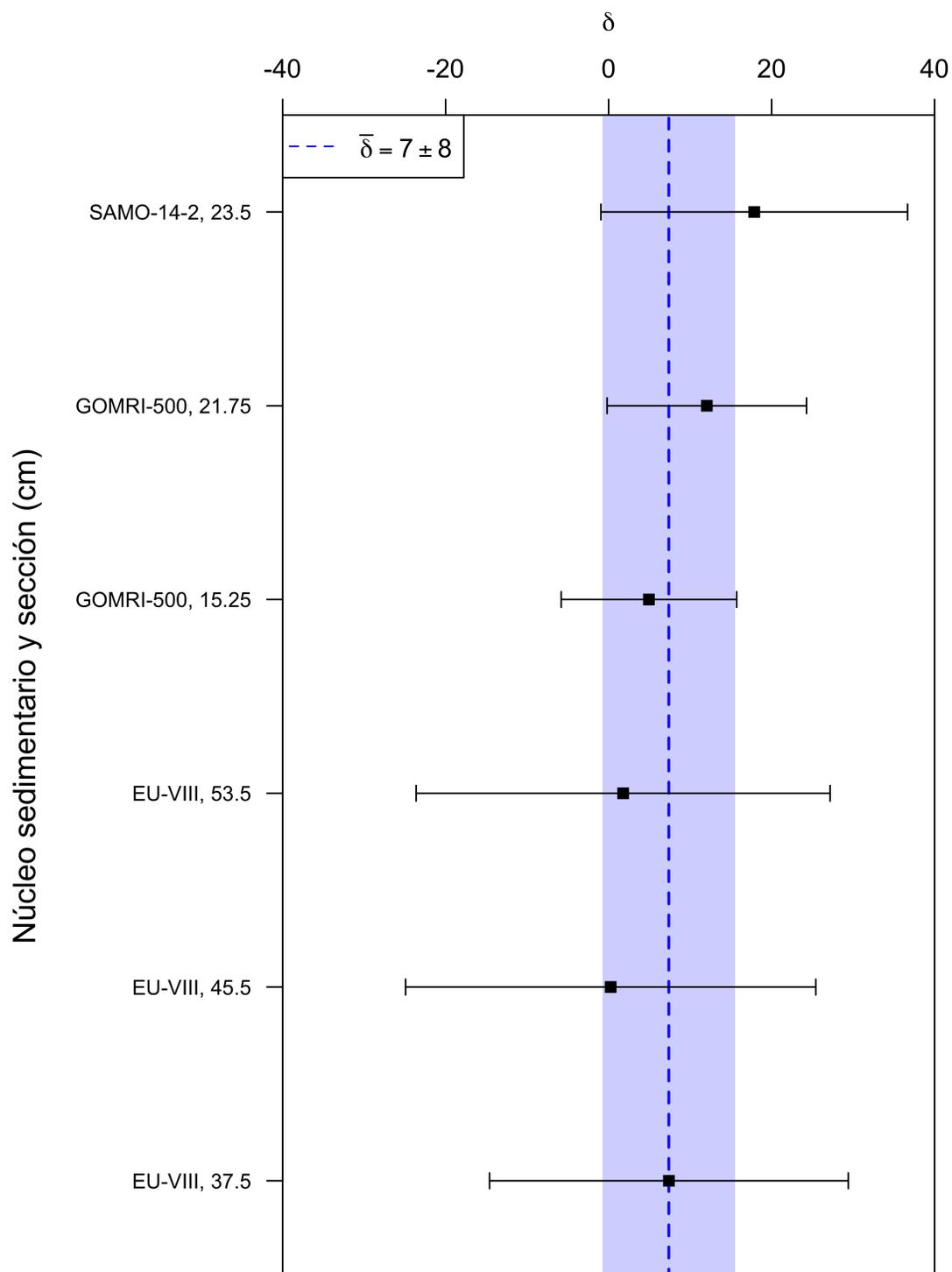


Figura 3.15: Diferencia porcentual δ de los valores de la actividad específica de ^{210}Pb respecto a la actividad específica de ^{214}Pb para las secciones que se encuentran en equilibrio de los núcleos sedimentarios EU-VIII, GOMRI-500 y SAMO-14-2 asumiendo una composición corregida de 50 % oxígeno.

núcleos sedimentarios con composición corregida y composición no corregida se muestran en las Figuras 3.16, 3.17, 3.18, 3.19 y 3.21, y los promedios de las diferencias porcentuales en la Tabla 3.3.

De acuerdo con la mínima corrección en eficiencia realizada, el núcleo PCm mostró modelos de edad prácticamente coincidentes con una diferencia porcentual entre los modelos de 0.1 % (Figura 3.18, Tabla 3.3). En el otro extremo, si bien la mayor corrección promedio fue para el núcleo GOMRI-500, su desviación promedio en el modelo de edad fue de las más bajas ($3 \pm 2\%$). En esta misma dirección, la corrección del modelo de edad más fuerte fue para el núcleo EU-VIII ($22 \pm 2\%$), que sí mostró una corrección de eficiencia importante (12 %). Es pues claro que la corrección de eficiencia no es la única variable que explica la variación en los modelos de edad.

Por otra parte, en el modelo de fechado de Flujo Constante, CF, el fechado t de una sección es

$$t(i) = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{A(0)}{A(i)} \right) = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{\sum_{j=0}^{\infty} m(j) C_{\text{cor}}(j)}{\sum_{j=i}^{\infty} m(j) C_{\text{cor}}(j)} \right). \quad (3.2)$$

Si $C_{\text{cor}} = C \frac{\epsilon}{\epsilon_{\text{cor}}}$, Ecuación 2.6, y la eficiencia ϵ es constante para ^{210}Pb , entonces

$$t(i) = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{\sum_{j=0}^{\infty} m(j) C(j) \frac{\epsilon}{\epsilon_{\text{cor}}(j)}}{\sum_{j=i}^{\infty} m(j) C(j) \frac{\epsilon}{\epsilon_{\text{cor}}(j)}} \right) = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{\sum_{j=0}^{\infty} m(j) C(j)}{\sum_{j=i}^{\infty} m(j) C(j)} \right). \quad (3.3)$$

Es decir, el fechado t de una sección no se ve afectado si la corrección es constante para todas las secciones del núcleo sedimentario.

Por lo tanto, es posible que las diferencias en los modelos de edad no se deban tanto a la corrección de eficiencia sino a su variabilidad (es decir, que no se cumpla la hipótesis de una corrección de eficiencia constante). Como se observa en la Tabla 3.3, la variabilidad de la corrección de eficiencia también influye en la corrección del fechado, pero no es la única variable relevante. El fechado con el modelo CF requiere el conocimiento de las masas y las concentraciones de las actividades de ^{210}Pb corregidas de cada sección. Los masas presentan una fuerte variabilidad como se observa en la Tabla 3.3. Por lo tanto, es la combinación compleja de los valores absolutos y variabilidades de las masas y las eficiencias las que determinan la desviación final del modelo de edad corregido y, por ello, dependerá de cada caso concreto. Esta conclusión acentúa la necesidad de disponer de actividades absolutas lo más próximas a las reales y una medida confiable de la masa real de cada sección.

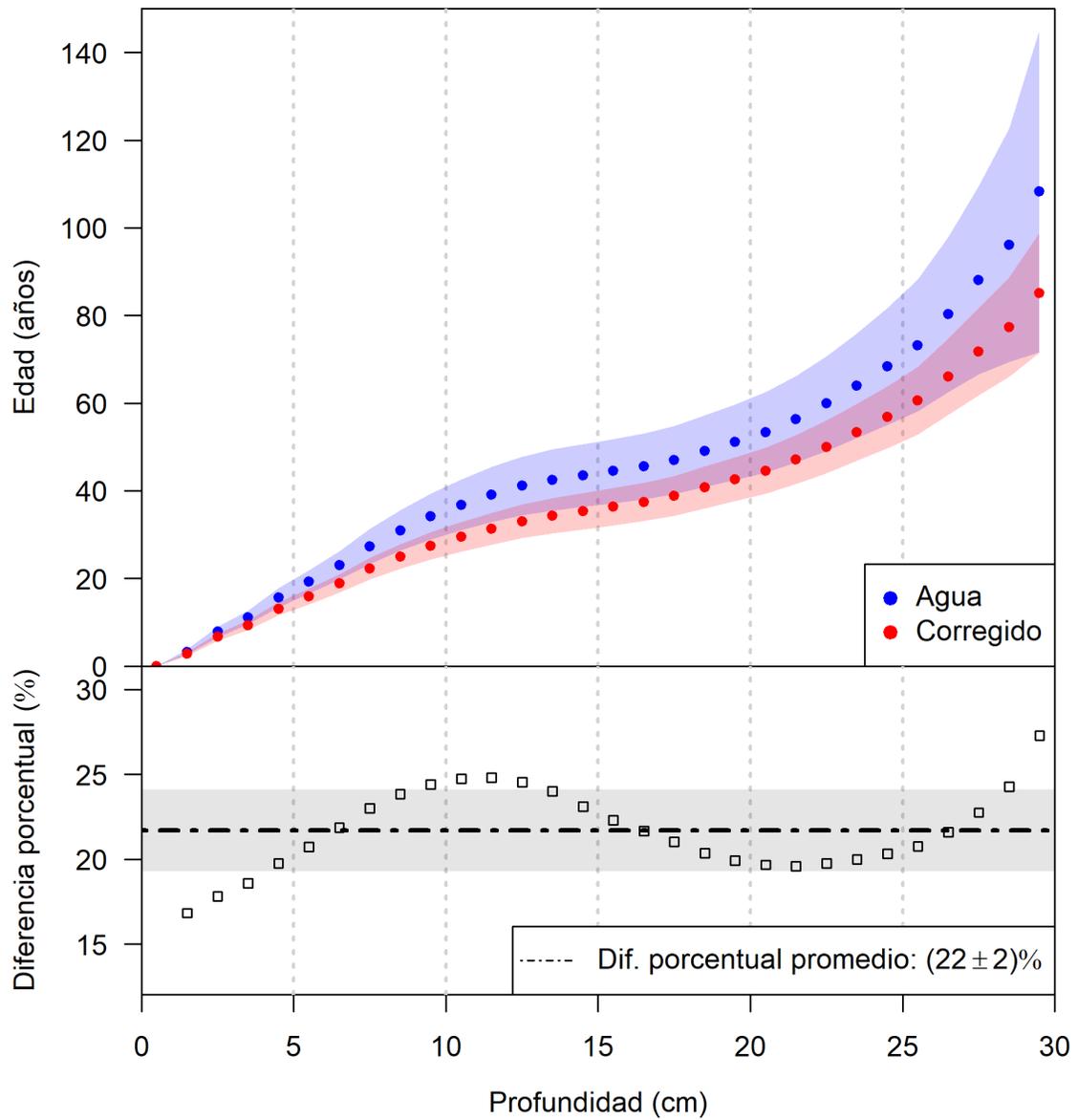


Figura 3.16: Modelo de edad del núcleo EU-VIII para la composición de referencia y la composición corregida al 50 % oxígeno. En la parte inferior se muestra la diferencia porcentual respecto a composición de referencia.

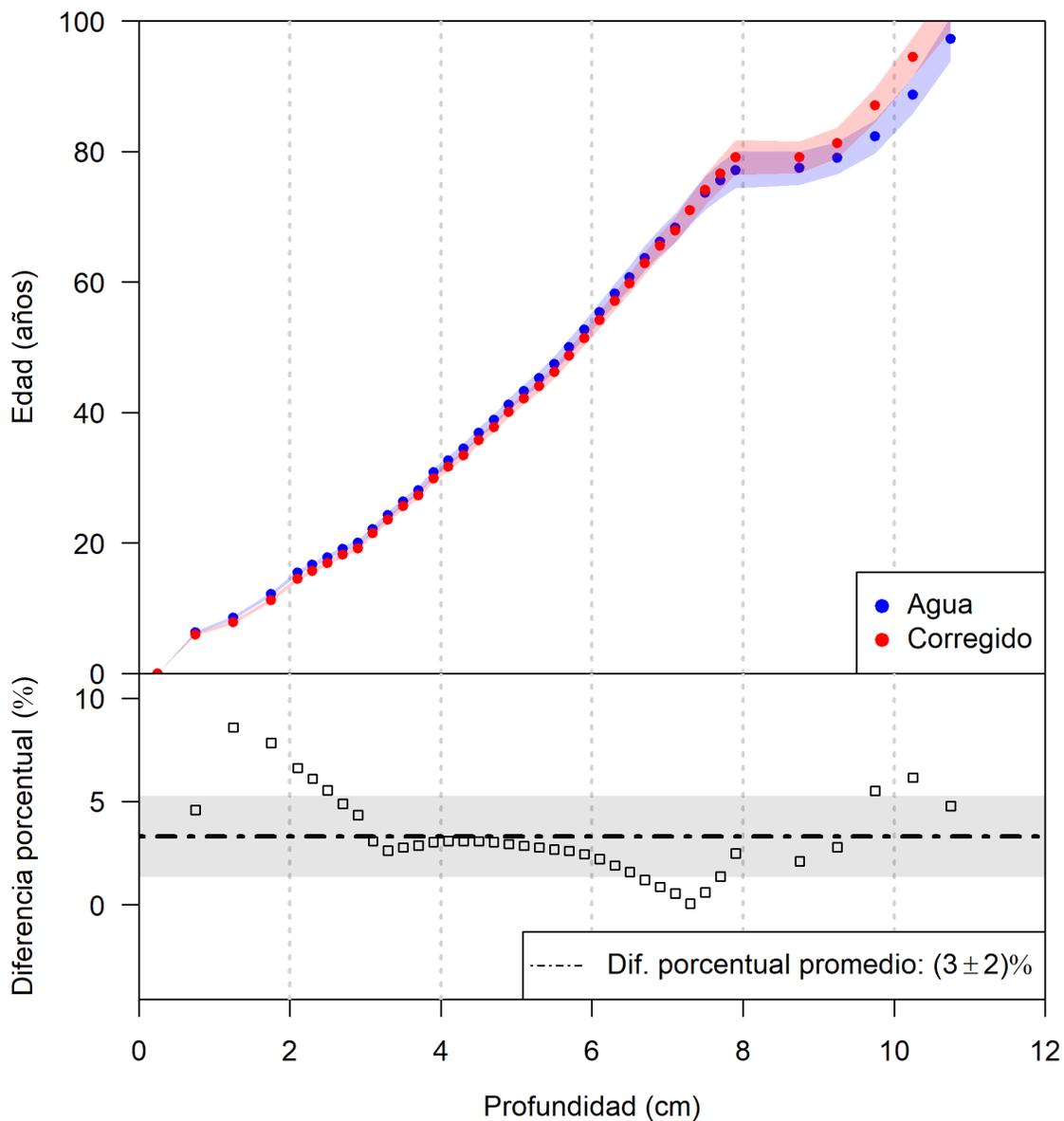


Figura 3.17: Modelo de edad del núcleo GOMRI-500 para la composición de referencia y la composición corregida al 50 % oxígeno. En la parte inferior se muestra la diferencia porcentual respecto a composición de referencia.

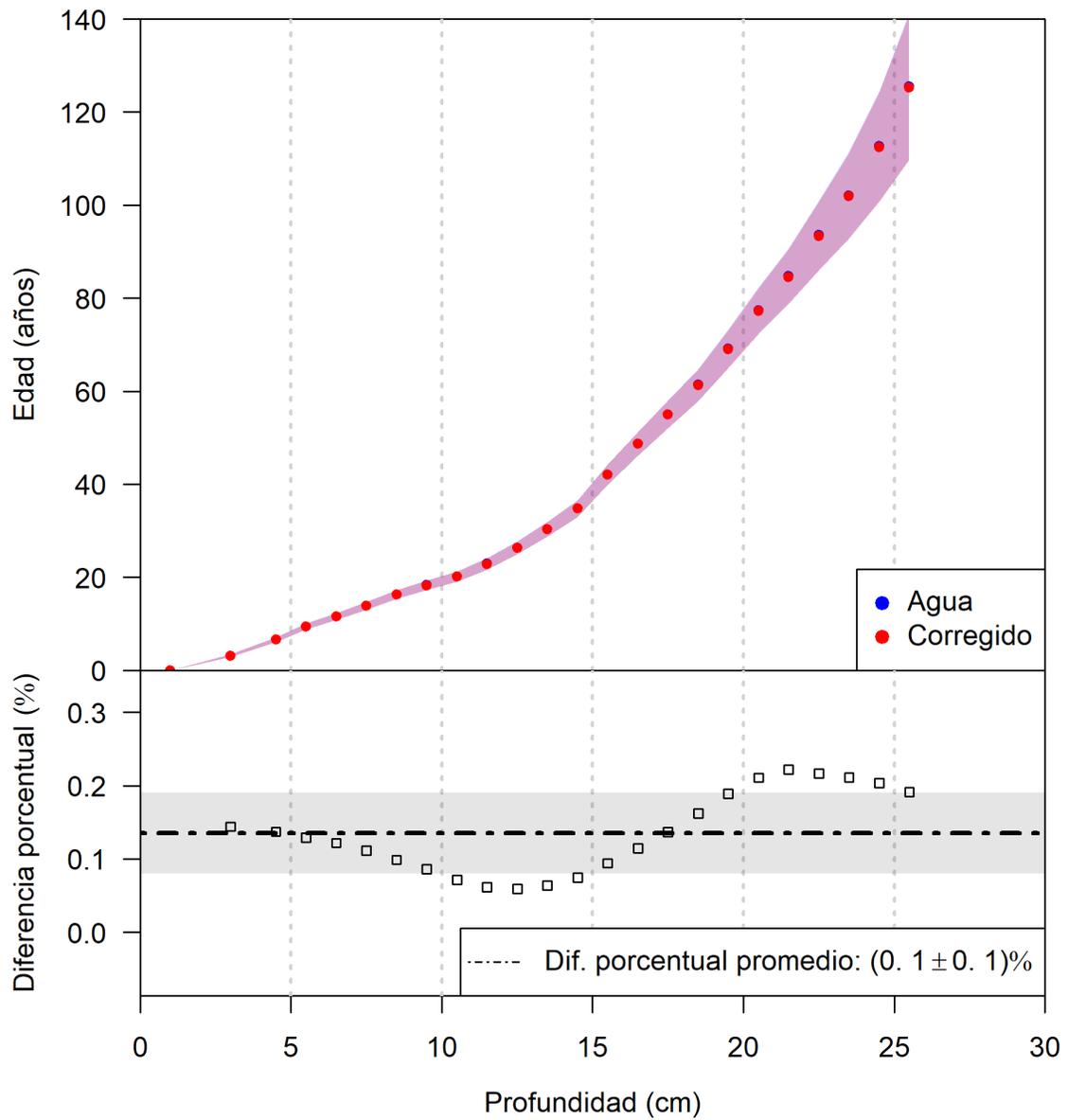


Figura 3.18: Modelo de edad del núcleo PCm para la composición de referencia y la composición corregida al 50 % oxígeno. En la parte inferior se muestra la diferencia porcentual respecto a composición de referencia.

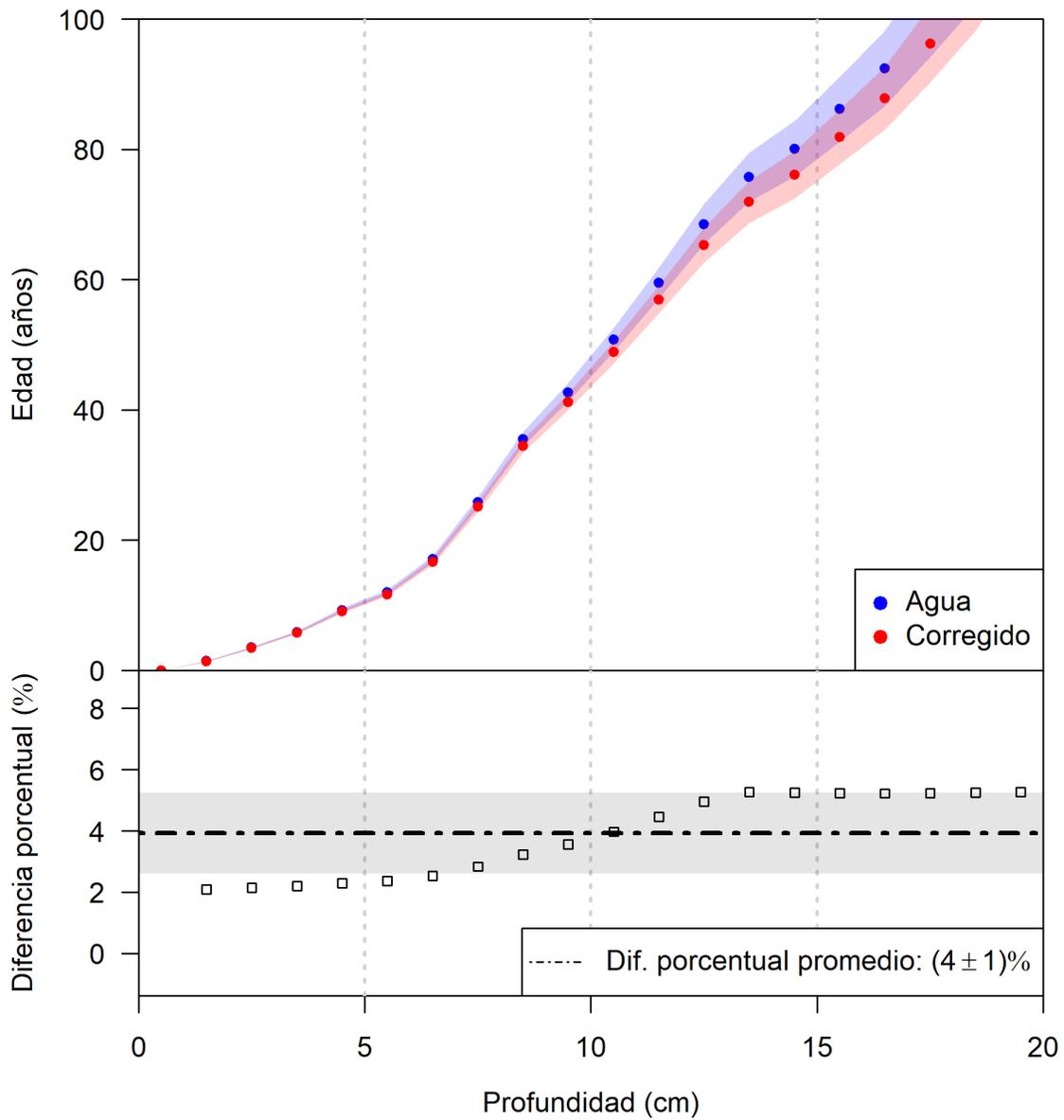


Figura 3.19: Modelo de edad del núcleo LTAF para la composición de referencia y la composición corregida al 50 % oxígeno. En la parte inferior se muestra la diferencia porcentual respecto a composición de referencia.

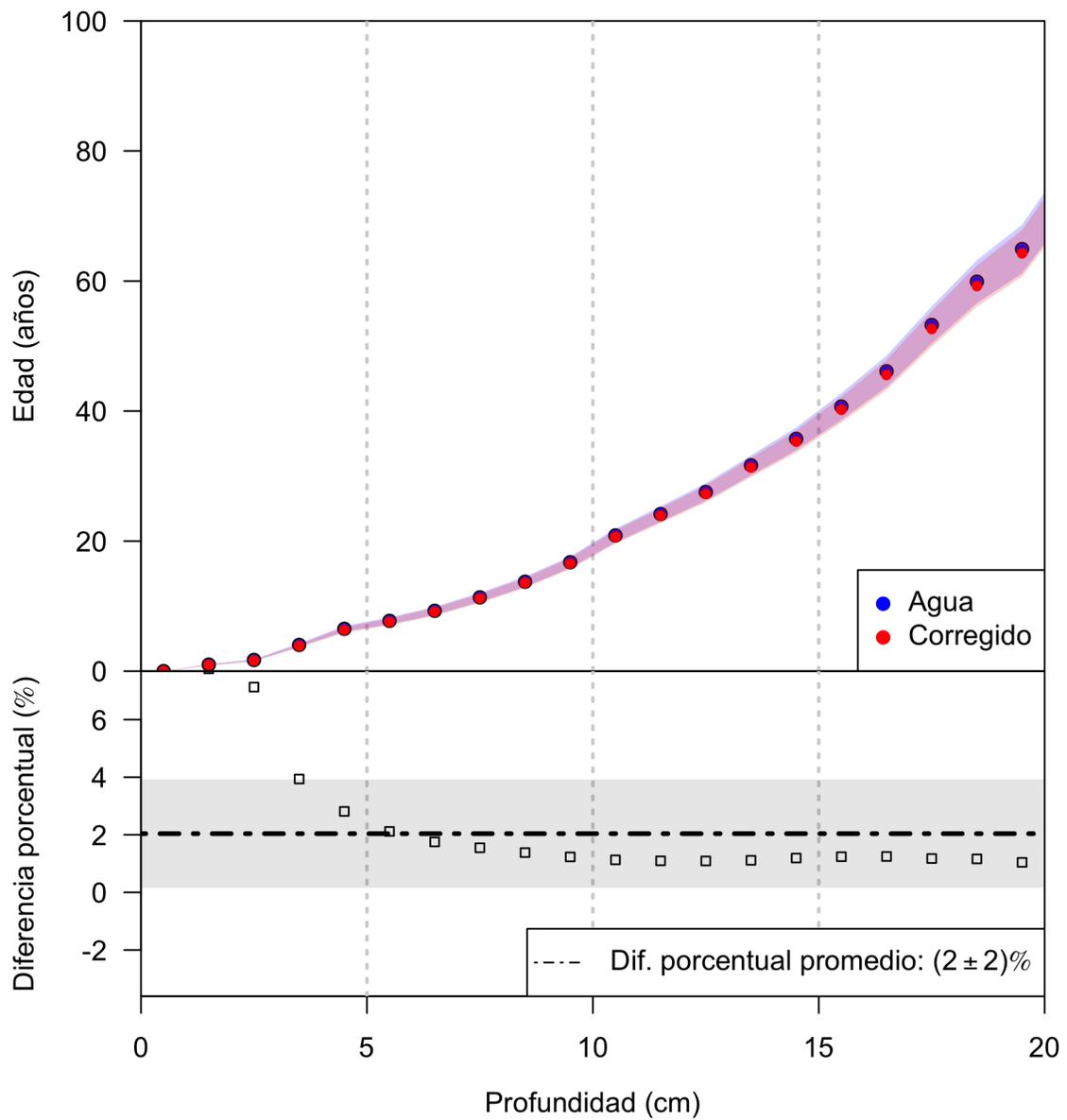


Figura 3.20: Modelo de edad del núcleo SAMO-14-2 para la composición de referencia y la composición corregida al 50 % oxígeno. En la parte inferior se muestra la diferencia porcentual respecto a composición de referencia.

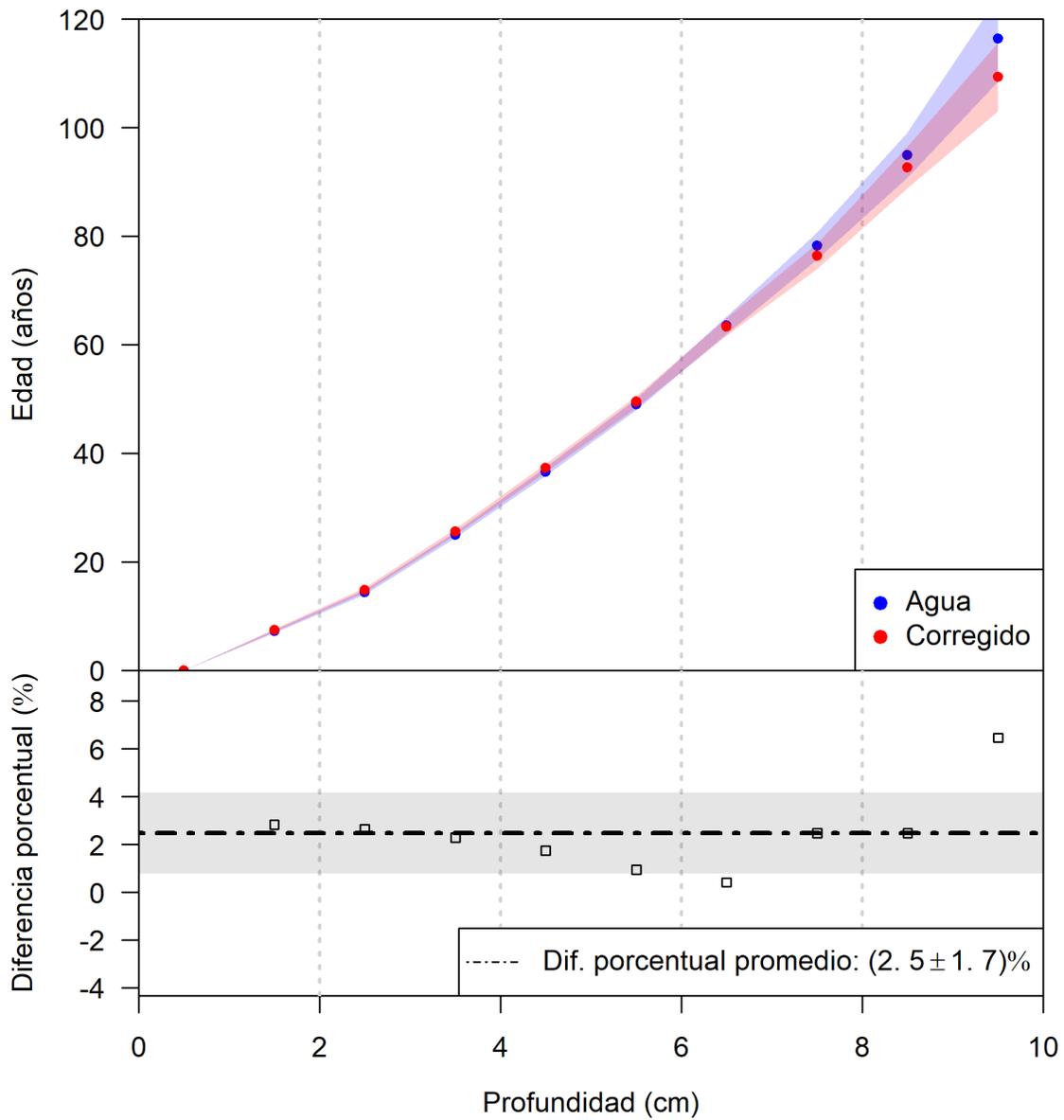


Figura 3.21: Modelo de edad del núcleo TEHUA-XII para la composición de referencia y la composición corregida al 50 % oxígeno. En la parte inferior se muestra la diferencia porcentual respecto a composición de referencia.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES



La eficiencia de detección para ^{210}Pb en los detectores utilizados en este trabajo fue del 63 al 71 %, lo cual confirma la utilidad de la configuración de pozo para medir pequeñas muestras de material. La corrección de eficiencia por autoabsorción de cada muestra requiere el conocimiento del 100 % de su composición elemental. El análisis elemental de los núcleos sedimentarios EU-VIII, GOMRI-500, PCm, LTAF, SAMO-14-2 y TEHUA-XII mediante la espectrometría de fluorescencia de rayos X y el análisis elemental de carbono - nitrógeno permitió constatar la gran variabilidad en la composición elemental inter- e intra-núcleos, de los que se conoce al menos el 46 % de su composición promedio.

El resto de la composición (composición desconocida) fue atribuida principalmente al H (componente mayoritario de la materia orgánica) y el oxígeno (componente mayoritario, entre otros, de los carbonatos). La diferencia promedio de utilizar del 0 al 100 % de oxígeno para corregir la eficiencia fue de 3 %, que es menor que la incertidumbre típica de las medidas de espectrometría de rayos gamma. Se concluyó que se podía asumir una composición desconocida con el 50 % de contribución de cada uno de los elementos.

La diferencia entre la eficiencia corregida y no corregida de todas las muestras varió entre 1.7 y 16 %. Las menores diferencias fueron observadas en muestras con alta concentración de C, y por lo tanto de materia orgánica, con bajo coeficiente de atenuación de radiación gamma. Se concluyó que en los casos de alto contenido de materia orgánica, la corrección por autoabsorción no es relevante. Este fue el caso del núcleo sedimentario procedente de un manglar PCm, que presentó el mayor porcentaje de composición conocida promedio (75 %), una diferencia promedio de 1.7 % entre las eficiencias corregida y sin corregir, y una diferencia próxima a cero entre los modelo de fechado corregido y sin corregir. En este caso, no sería necesario realizar la corrección de la eficiencia por composición de la muestra. Sin embargo, siempre es importante corregir por la densidad de la muestra que puede causar desviaciones entre 0.11 hasta 0.43 g cm^{-3} . Aproximadamente, las desviaciones de las actividades de ^{210}Pb

en los núcleos sedimentarios fueron de 10 % para EU-VIII, LTAF, SAMO-14-2 y TEHUA-XII, y de 16 % para GOMRI-500.

Las desviaciones máximas observadas de las actividades corregidas (16 %) no son inesperadas, pero sí importantes, y muestran que omitir la corrección por densidad y autoabsorción puede provocar valores de actividad de ^{210}Pb demasiado bajos. Esta observación es relevante para todas las medidas de ^{210}Pb (y otros radionúclidos) donde el valor absoluto de la actividad es crítico, como pueden ser los planes de vigilancia ambiental de la industria del ciclo del combustible nuclear (incluyendo la minería) y la presencia de actividades elevadas de elementos radiactivos naturales, bien sea por causas antropogénicas o no (conocidos como NORM). Esta conclusión subraya la necesidad de calibrar los sistemas de espectrometría de rayos gamma siguiendo los máximos criterios de calidad posible, y en particular la necesidad de aplicar de forma sistemática correcciones de densidad y autoabsorción, especialmente para los emisores gamma de baja energía.

La cuantificación precisa de la actividad del ^{210}Pb es también importante en el fechado de núcleos sedimentarios con ^{210}Pb . Efectivamente, si bien se puede dar el caso de que la corrección de eficiencia sea relativamente constante y afecte poco al modelo de edad (por ejemplo, 0.1 % para el núcleo sedimentario PCm), sí que es importante conocer con la mayor exactitud posible la profundidad a partir de la cual se puede asumir que se ha llegado al equilibrio secular. Las correcciones realizadas en este trabajo permitieron concluir que todos los núcleos sedimentarios habían llegado al equilibrio secular, condición imprescindible para realizar el fechado con el modelo CF (fujo de $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ constante).

Con la información disponible, incluyendo las actividades de ^{210}Pb corregidas y no corregidas, se realizó el fechado de los núcleos sedimentarios utilizando el modelo CF. Las fechas corregidas variaron entre 0.1 % y 22 %, demostrando la necesidad del uso de la corrección de la eficiencia para el fechado del ^{210}Pb . La corrección media de los modelos de edad fueron de 3 % para GOMRI-500, 2.5 % para TEHUA-XII, 4 % para LTAF, 0.1 % para PCm, 22 % para EU-VIII y 2 % para SAMO-14-2. Estas desviaciones medias no se correlacionaron de forma simple con la corrección de la eficiencia (y por lo tanto de la actividad) ni con su variabilidad, pues el modelo de edad incluye de forma compleja las sumas de los productos de las masas y las concentraciones. Por lo tanto, no se puede anticipar de forma simple en qué casos estas correcciones son relevantes y, por lo tanto, es necesario realizar la corrección de la densidad y eficiencia en todos los casos para obtener fechados más confiables.

CAPÍTULO 5

PERSPECTIVAS



En primer lugar, la necesidad de realizar la corrección por densidad y composición en todas las muestras implica la integración de toda la información necesaria de forma operativa. Ello no es fácil debido a la diversidad de las técnicas utilizadas, la heterogeneidad de los resultados emitidos por los equipos y la necesidad de la intervención humana en cada uno de los pasos.

Si bien se trata de un esfuerzo importante y diverso en la mayoría de los laboratorios, se propone la siguiente metodología:

1. Crear un sistema de codificación única y completa de las muestras, con un sistema automático de detección de errores.
2. Para cada uno de los equipos de análisis elemental, definición del producto final (concentraciones) en unidades absolutas, y acumulación de la información final en un servidor único.
3. En el caso de la espectrometría de rayos gamma, generar calibraciones de referencia únicas para cada detector y geometría utilizadas. No es necesario definir la densidad final de cada muestra.
4. Al final (o durante) del proceso analítico, capturar de forma automática toda la información disponible de las muestras.
5. Con esta información, utilizar un código para realizar la corrección de densidad y autoabsorción mediante ANGLE (o un código similar) y proporcionar las actividades corregidas de los radionúclidos de interés.

Una posibilidad a explorar es generar una extensa base de datos en la cual, dada la concentración de un número limitado de elementos y densidades, se pueda interpolar la corrección de eficiencia para cada muestra. Además, este ejercicio debería ser repetido para cada combinación geometría – detector de interés. Antes de abordar un proyecto de estas

dimensiones, sería necesario realizar una estimación del esfuerzo de cómputo necesario y valorar el costo-beneficio del mismo. Otra posible alternativa es investigar sobre la posibilidad de utilizar modelos simplificados para realizar la estimación de la eficiencia corregida para cada muestra.

Una de las limitaciones de este trabajo es la necesidad de realizar aproximaciones de las concentraciones de H y O. Al menos en el caso del oxígeno, sería deseable explorar técnicas analíticas que permitan determinar este elemento de forma sistemática. Por ejemplo, el sistema Vario-Cube de Elementar tiene esta capacidad, y se propone explorar el costo beneficio del uso de esta técnica, pues por un lado la corrección final sería menor al 3 % y el costo del equipo y del recurso humano puede ser alto para los laboratorios que no lo tengan implementado.

APÉNDICE A

CÓDIGOS



os códigos utilizados para integrar la información de los equipos XRF y C-N, definir el 100% de la composición y ejecutar ANGLE se encuentran en repositorio público

<https://github.com/ernestocharry/CodigosMaestriaUNAM2019>

APÉNDICE B

OPTIMIZACIÓN DE ANGLE



El análisis de la precisión (parámetro P de ANGLE) necesario para obtener los mejores resultados posibles con el mínimo esfuerzo de cómputo, se realizó utilizando la información de la sección 41 cm del núcleo GOMRI-500 con una composición desconocida del 50 % de oxígeno. Para ello, se consideró la precisión máxima como la arrojada por el valor de P máximo (50), y se calculó la diferencia respecto a este valor para diversos valores de P (Figura B.1). Las diferencias observadas en todos los casos son muy pequeñas, lo que no justifica utilizar valores altos de P alto. En base en el esfuerzo de cómputo requerido, se consideró adecuado utilizar un valor estándar de $P = 20$ para todos los análisis, excepto para los que requieren una simulación de Monte Carlo, para los que se utilizó el valor mínimo ($P = 10$).

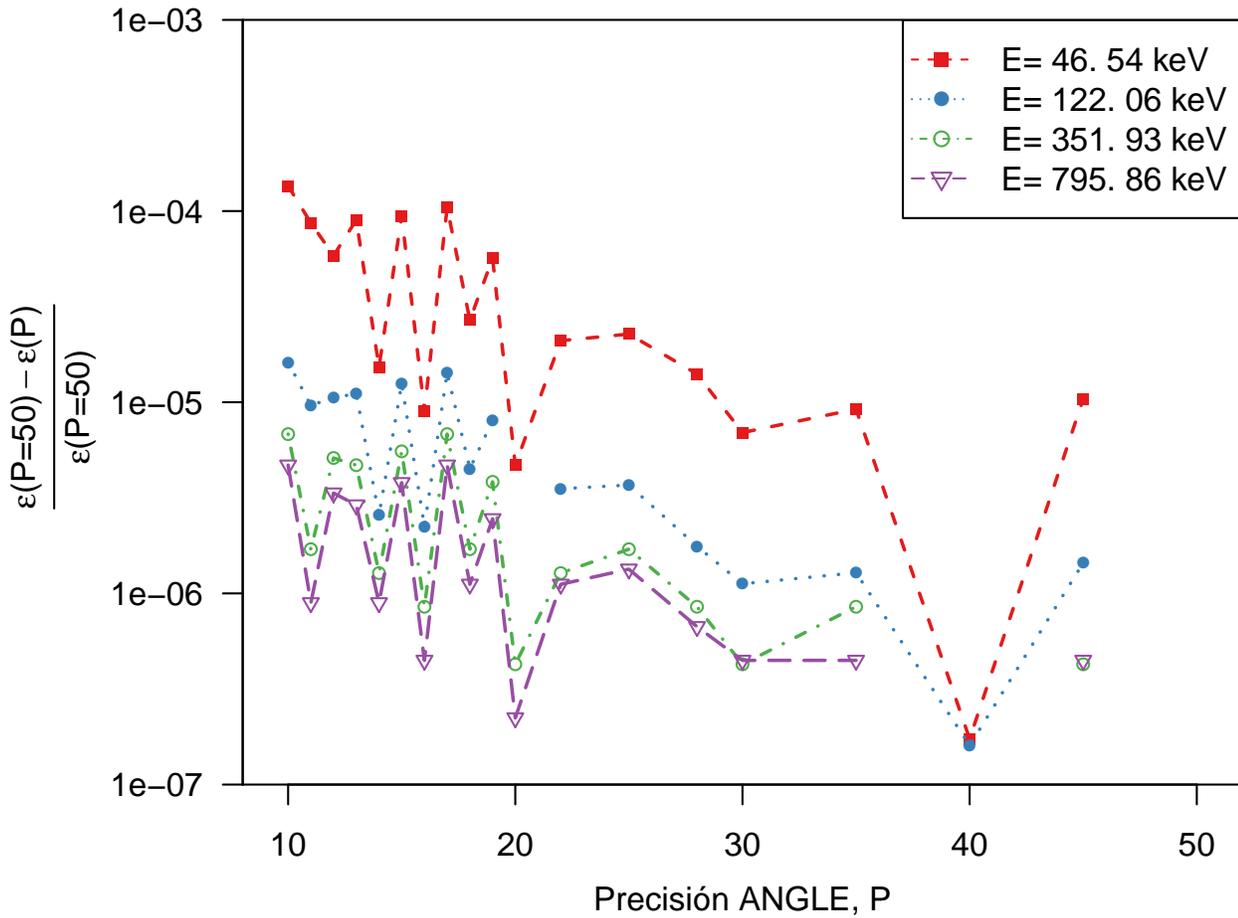


Figura B.1: Gráfica de estabilidad de la eficiencia (ANGLE) para la sección 41 cm del núcleo GOMRI-500 y el sistema G2 en función de la precisión P utilizada en relación a la precisión máxima, $P = 50$.

APÉNDICE C

INCERTIDUMBRE DE LA EFICIENCIA CORREGIDA



Para estimar la incertidumbre causada por la corrección de la eficiencia y densidad, se realizaron hasta 10^4 simulaciones con variabilidad de composición, densidad y ambas (Figura C.1). Se observó que las correcciones se estabilizan a partir de unas 10^3 simulaciones. Las incertidumbres causadas por el proceso de corrección son muy pequeñas (Tabla C.1.), y fueron ignoradas en este trabajo. En este trabajo estudiamos la dependencia de la eficiencia corregida para las dos energías de interés (46.54 keV y 351.93 keV) entre 0.4 g cm^{-3} y 1.5 g cm^{-3} , Figura C.2. Si bien la eficiencia para el ^{214}Pb es aproximadamente constante, para el ^{210}Pb la eficiencia disminuye desde 0.66 hasta 0.53 en el intervalo de densidades analizadas.

Tabla C.1: Variación de la eficiencia respecto a variaciones de la composición y/o densidad para 10^4 repeticiones.

Energía (keV)	Monte Carlo de:	$\bar{\epsilon}$	$\frac{\Delta\epsilon}{\bar{\epsilon}} \times 10^3$
46.54	Composición	0.568255	1.9
	Densidad	0.568263	1.7
	Composición y densidad	0.568259	2.5
351.93	Composición	0.232834	0.5
	Densidad	0.232835	0.5
	Composición y densidad	0.232836	0.7

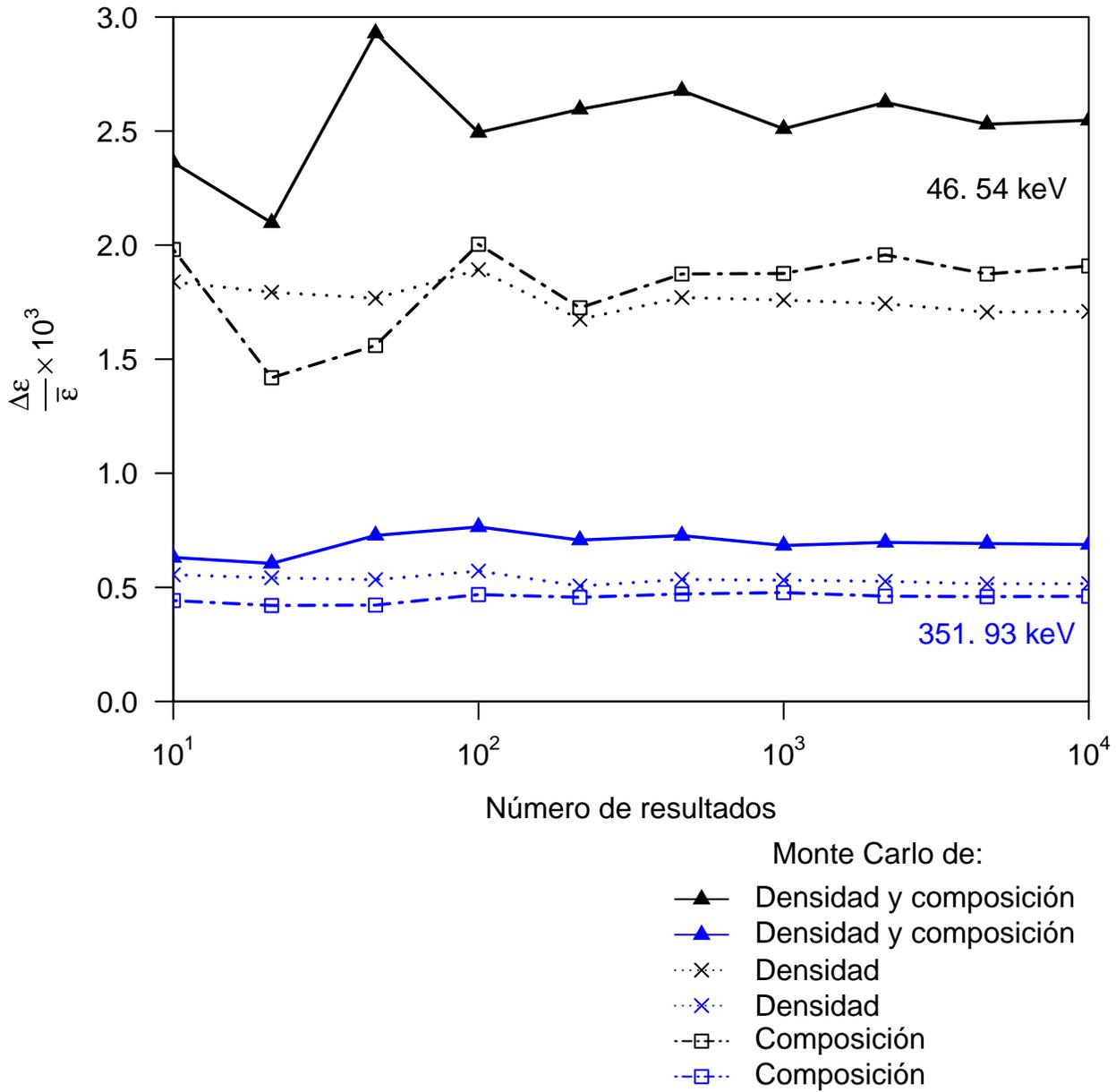


Figura C.1: Relación entre incertidumbre (sigma, $\Delta\epsilon$) y eficiencia promedio ($\bar{\epsilon}$) en función del número de simulaciones Monte Carlo variando el valor de la composición y / o densidad.

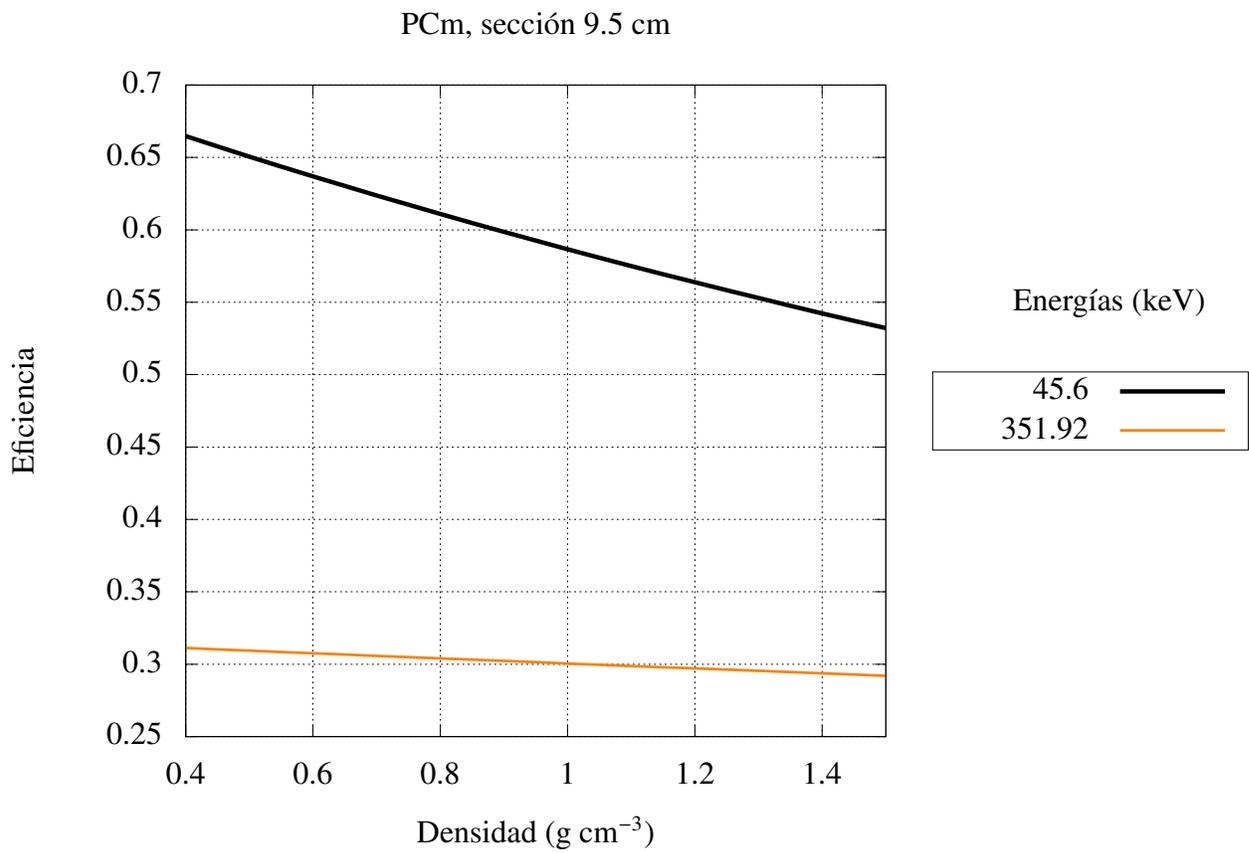


Figura C.2: Dependencia del valor de la eficiencia en función de la densidad para los valores de energías relacionados con ^{210}Pb y ^{214}Pb en el núcleo sedimentario PCm.

APÉNDICE D

SECCIONES EN EQUILIBRIO SECULAR



De acuerdo a las Figuras 3.9, 3.10, 3.11, 3.12, 3.13 y 3.14 se espera que en las últimas secciones de los núcleos sedimentarios exista un equilibrio secular entre ^{210}Pb y ^{214}Pb . En la Figura D.1 se muestra las actividades de estos radionúclidos de interés y se considera que existe un equilibrio secular en una sección cuando ambas actividades se superponen al considerar las incertidumbres. Estas secciones aparecen en verde en la Figura D.1. La falta de equilibrio secular para las secciones restantes puede atribuirse a razones geoquímicas (por ejemplo, movilidad de ^{226}Ra en condiciones altamente reductoras), pero no debido a la corrección por composición elemental en el análisis de espectrometría de rayos gamma.

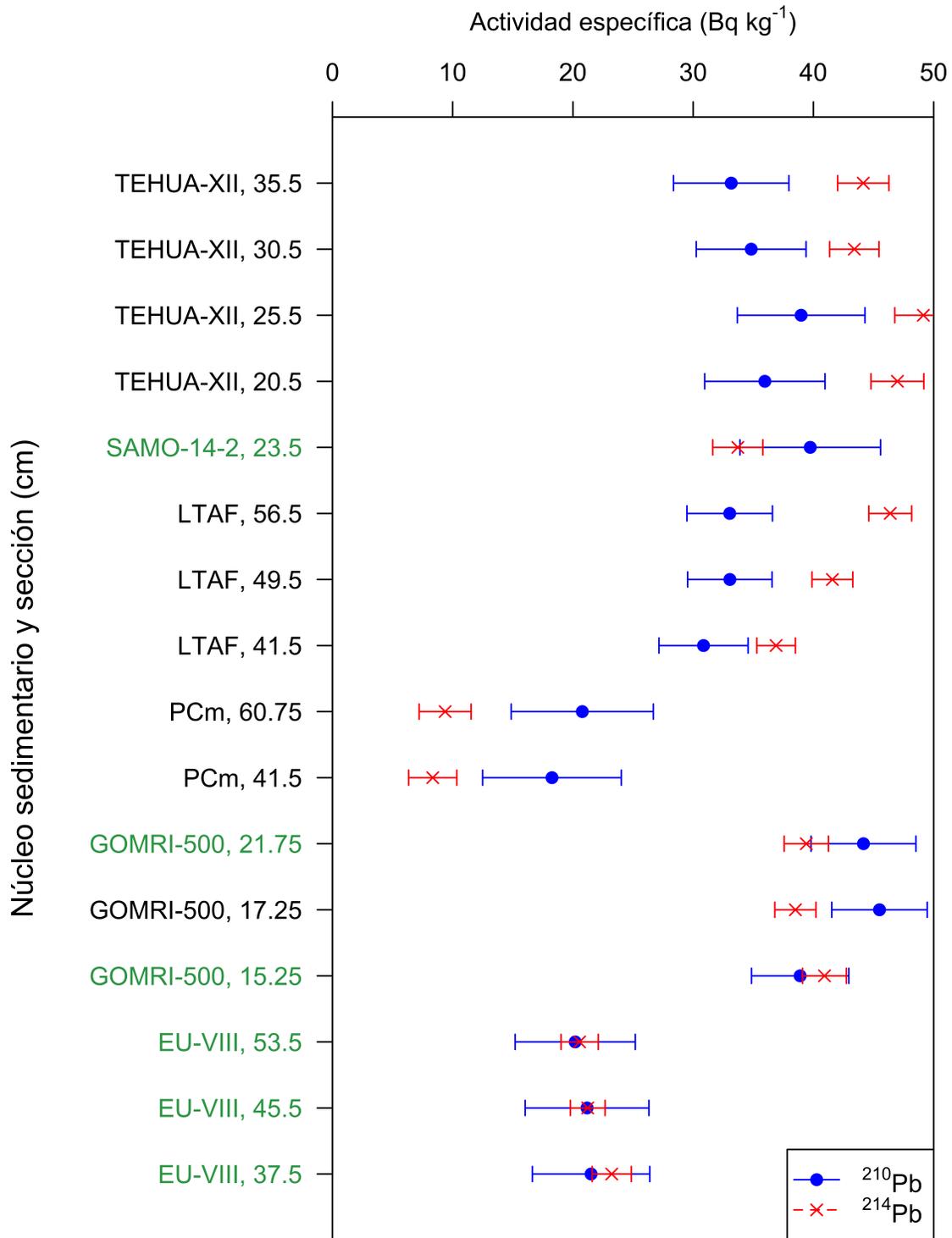


Figura D.1: secciones pertenecientes a la zona de equilibrio de los núcleos sedimentarios. En verde: secciones en equilibrio secular debido a la superposición de las actividades de ²¹⁰Pb y ²¹⁴Pb.

APÉNDICE E

MATERIALES DE REFERENCIA CERTIFICADOS



El estudio de la corrección de las actividades medidas de ^{210}Pb y ^{214}Pb debido a la composición elemental incluyó los cinco materiales de referencia IAEA-300, IAEA-313, IAEA-384, IAEA-385 e IAEA-448 (Tabla 2.4). Se utilizó la eficiencia de referencia y la corregida por composición elemental, y los resultados se evaluaron mediante la prueba estadística Z -score con la actividad promedio de los materiales de referencia y su desviación estándar.

E.1. Actividades específicas reportadas

Las Figuras E.1 y E.2 muestra los gráficos de cajas de las actividades específicas (Bq kg^{-1}) reportadas para ^{210}Pb y ^{214}Pb correspondientes a cada material de referencia certificado. Los gráficos de cajas de las actividades se realizaron utilizando todos los valores reportados para cada material de referencia excluyendo los valores atípicos.

En la Figura E.2 se observa que para IAEA-448- ^{214}Pb los datos reportados no presentan valores atípicos y ambos gráficos de cajas son iguales (izquierda y derecha). En la Figura E.1 para IAEA-300- ^{210}Pb e IAEA-313- ^{214}Pb y en la Figura E.2 para IAEA-385- ^{210}Pb se observa que, después de descartar los valores atípicos, la distribución de la actividad específica no vuelve a presentar valores atípicos. En los demás casos (IAEA-300- ^{214}Pb , IAEA-384- ^{210}Pb , IAEA-384- ^{214}Pb e IAEA-385- ^{214}Pb), después de eliminar los primeros valores atípicos, la distribución encontrada de la actividad específica sigue presentando valores atípicos que no son eliminados para no producir distribuciones lejanas a la original de cada proceso de certificación.

Si se tiene n mediciones de una variable tal que cada medición sea $x_i \pm \sigma_i$, $1 \leq i \leq n$,

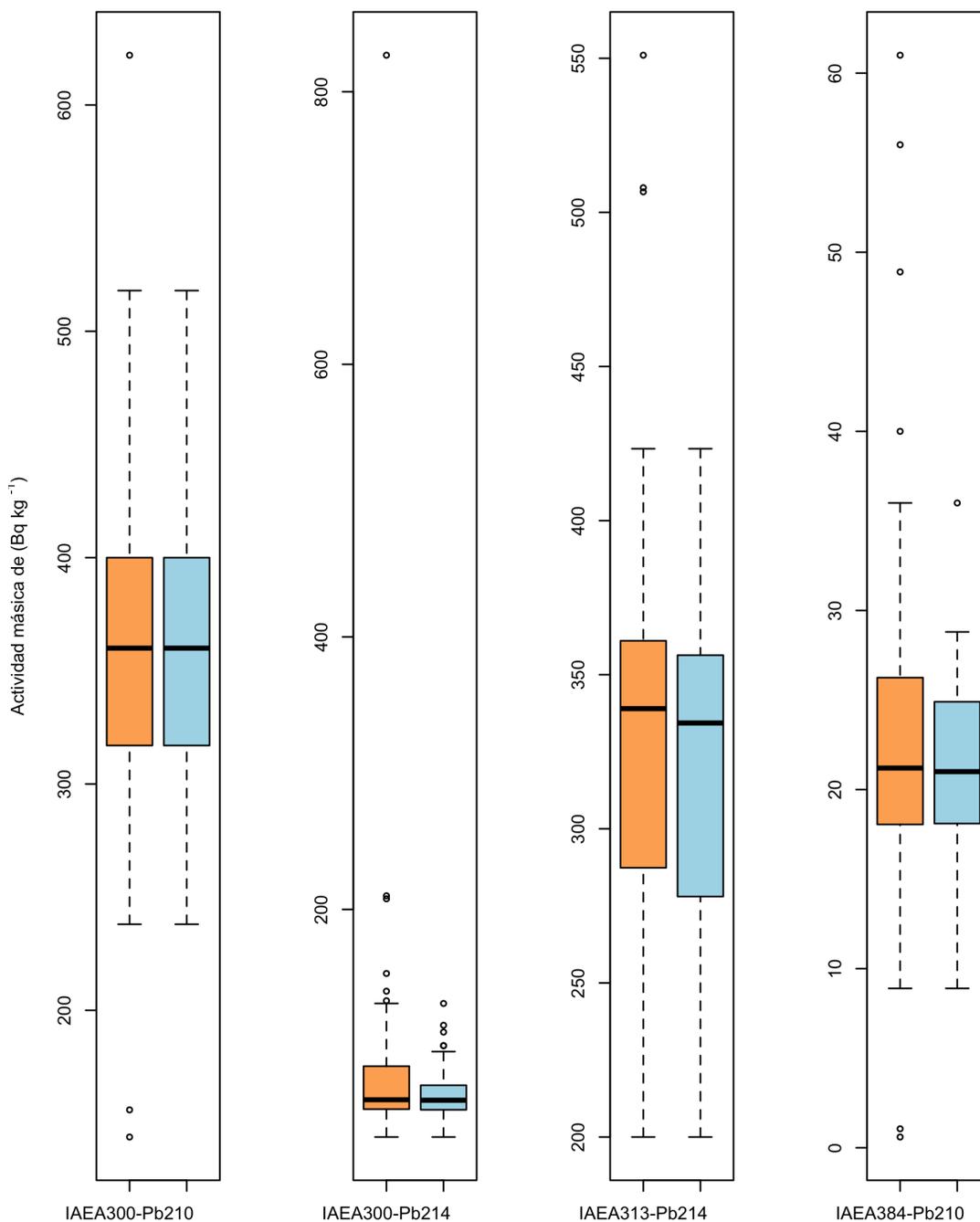


Figura E.1: Diagramas de cajas y valores atípicos en las actividades específicas de ²¹⁰Pb y ²¹⁴Pb reportadas para los materiales de referencias IAEA-300, IAEA-313 e IAEA-384.

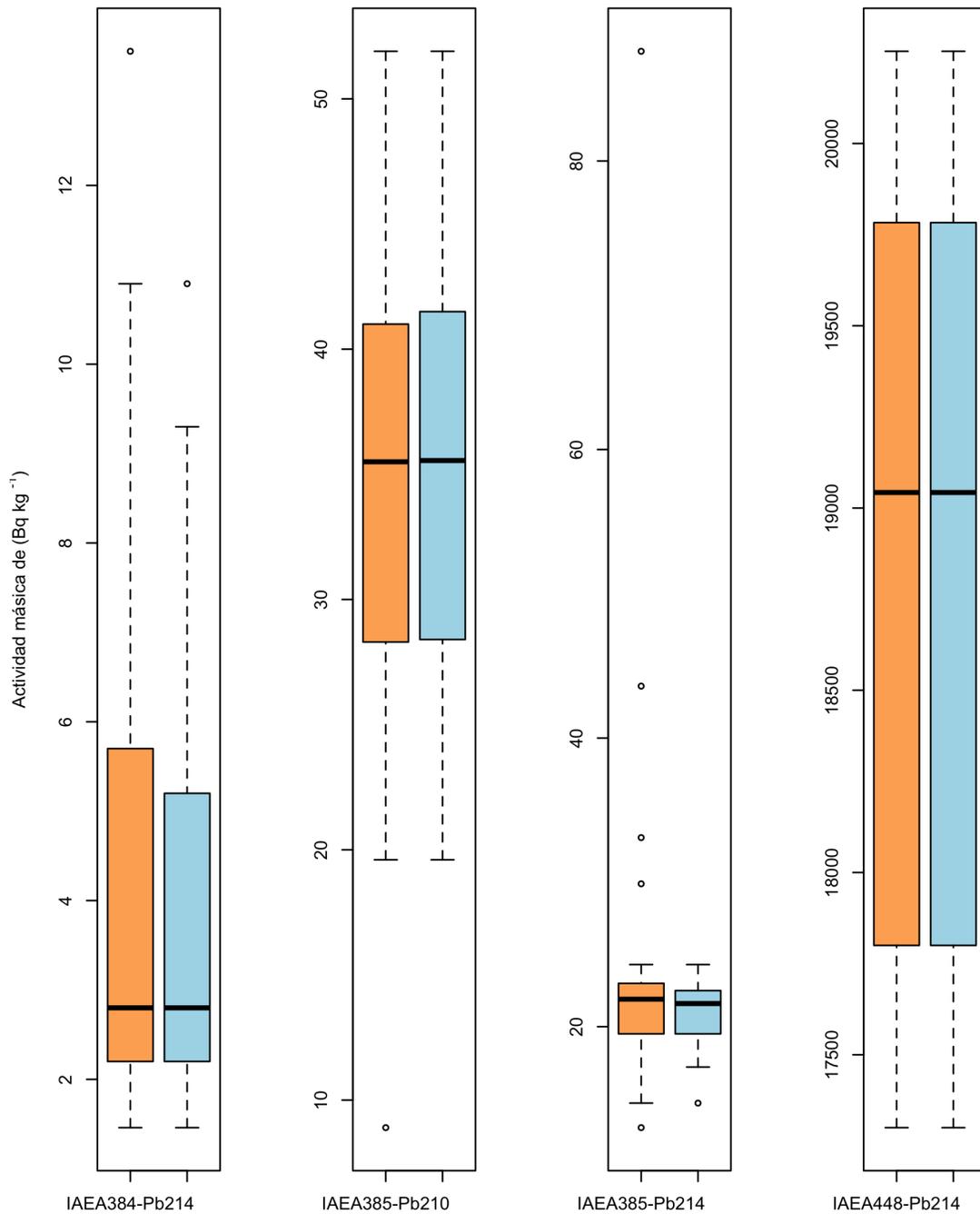


Figura E.2: Diagrama de cajas y valores atípicos en las actividades específicas de ^{210}Pb y ^{214}Pb reportadas para los materiales de referencias IAEA-384, IAEA-385 e IAEA-448.

Tabla E.1: Actividad específica promedio \bar{x} y desviación estándar σ de Materiales de Referencia Certificados para ^{210}Pb y ^{214}Pb . Se incluye los valores de los percentiles 0.025 y 0.975

MRC	No. de Datos	\bar{x}	σ	2.5 %	97.5 %
IAEA300- ^{210}Pb	46	364.5	57.5	275.5	478.7
IAEA300- ^{214}Pb	66	65.1	19.7	38.8	111.9
IAEA313- ^{214}Pb	21	317.2	53.8	207.9	395.7
IAEA384- ^{210}Pb	29	21.2	5.6	11.1	31.0
IAEA384- ^{214}Pb	13	4.0	3.0	1.6	10.4
IAEA385- ^{210}Pb	44	35.1	7.8	22.4	46.0
IAEA385- ^{214}Pb	21	20.8	2.4	16.0	23.7
IAEA448- ^{214}Pb	6	18870.2	1202.3	17362.5	20194.3

entonces el promedio \bar{x} y la desviación estándar total σ es

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_i^n x_i \quad (\text{E.1})$$

$$\sigma_{\text{int}}^2 = \frac{1}{n^2} \sum_i^n \sigma_i^2 \quad (\text{E.2})$$

$$\sigma_{\text{ext}}^2 = \frac{1}{n-1} \sum_i^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (\text{E.3})$$

$$\sigma = \sqrt{\sigma_{\text{ext}}^2 + \sigma_{\text{int}}^2} \quad (\text{E.4})$$

donde σ_{int}^2 es la desviación estándar de todos los valores en relación a la media, y σ_{ext}^2 tiene en cuenta la incertidumbre de cada valor reportado. Los resultados se presentan en la Tabla E.1.

E.2. Corrección y comparación de las actividades

La Tabla E.2 muestra las actividades específicas de los MRC para la composición de referencia y la composición corregida. La composición corregida para los MRC se determinó de manera análoga al procedimiento descrito para las secciones de los núcleos sedimentarios (Sección 2.4) en donde se asume una composición estándar de 50 % oxígeno. Estas actividades se encuentran corregidas para las fechas de referencia reportadas en los certificados de los materiales de referencia (Tabla E.1).

La corrección en el tiempo de la actividad total de ^{210}Pb ($^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$) se realiza utilizando la ley de desintegración radiactiva y el semiperiodo $T_{\frac{1}{2}}$ adecuado para el $^{210}\text{Pb}_{\text{base}}$ y $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ (Ecuación 1.5). Debido a la geoquímica de Pb, el semiperiodo de $^{210}\text{Pb}_{\text{base}}$ es el semiperiodo de ^{226}Ra (1600 años) [DDEP, 2017] y el semiperiodo de $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ corresponde al semiperiodo de ^{210}Pb (22.23 años) [DDEP, 2017].

Tabla E.2: Actividad y desviación estándar medida asumiendo una composición de referencia y la eficiencia de referencia y una referencia corregida por la composición.

MRC	Actividad certificado	Actividad Ref.	Actividad Corr.	Z		ΔZ
				Ref.	Corr.	
	Bq kg ⁻¹	Bq kg ⁻¹	Bq kg ⁻¹			
²¹⁰Pb						
385	35.1 (7.8)	22.0 (11.3)	29.9 (13.4)	1.0	0.3	0.6
384	21.2 (5.6)	26.7 (8.1)	36.1 (10.2)	0.6	1.3	-0.7
300	364.5 (57.5)	183.8 (31.1)	227.5 (36.5)	2.8	2.0	0.8
²¹⁴Pb						
313	317.2 (53.8)	327.1 (10.5)	337.4 (10.8)	0.2	0.4	-0.2
384	4.0 (3.0)	5.0 (0.7)	5.2 (0.7)	0.34	0.38	-0.04
300	65.1 (19.7)	49.9 (4.5)	50.6 (4.5)	0.7	0.7	0.0
385	20.8 (2.4)	25.0 (1.3)	25.7 (1.4)	1.5	1.8	-0.2
448	18870.2 (1202.3)	15732.7 (495.5)	16021.7 (504.6)	2.4	2.2	0.2

Para la intercomparación de los resultados se utilizó Z -score, que se define como

$$Z = \frac{|\bar{x} - \bar{x}_m|}{\sqrt{\sigma^2 + \sigma_m^2}} \quad (\text{E.5})$$

donde \bar{x} y σ es la actividad másica promedio y desviación estándar reportada (Tabla E.1), \bar{x}_m y σ_m es la actividad másica promedio y desviación estándar medida, asumiendo una composición de referencia o una composición corregida. Un resultado es aceptable si $Z \leq 2$, que equivale al criterio del 95 %.

De acuerdo a los resultados de la Tabla E.2 y a la Figura E.3 se observa que dos (IAEA-385 e IAEA-384) de los tres MRC presentan resultados aceptables para ²¹⁰Pb y cuatro (IAEA-313, IAEA-384, IAEA-300 E IAEA-385) de los cinco MRC presentan resultados aceptables para ²¹⁴Pb puesto que el índice Z es menor a dos en estos casos.

También se observa que ΔZ para los resultados de las actividades utilizando una composición de referencia y una composición corregida es mayor para ²¹⁰Pb ($|\Delta Z| > 0.5$ en todos los casos) que para ²¹⁴Pb ($|\Delta Z| < 0.5$ en todos los casos). Lo anterior es debido a la dependencia de la eficiencia respecto a la composición - densidad para las energías relacionadas con los radionúclidos.

La corrección de las actividades de ²¹⁰Pb por la composición elemental disminuyó el índice Z para los MRC IAEA-385 e IAEA-300 en comparación con los resultados en donde se utilizó una composición de referencia. Sin embargo, el MRC IAEA-384 produce mejores resultados cuando se asume una composición de referencia. Por otra parte, la corrección de las actividades de ²¹⁴Pb por la composición elemental disminuye el índice Z para los MRC IAEA-300 e IAEA-448. Para los MRC IAEA-313, IAEA-384 e IAEA-385, los resultados producen

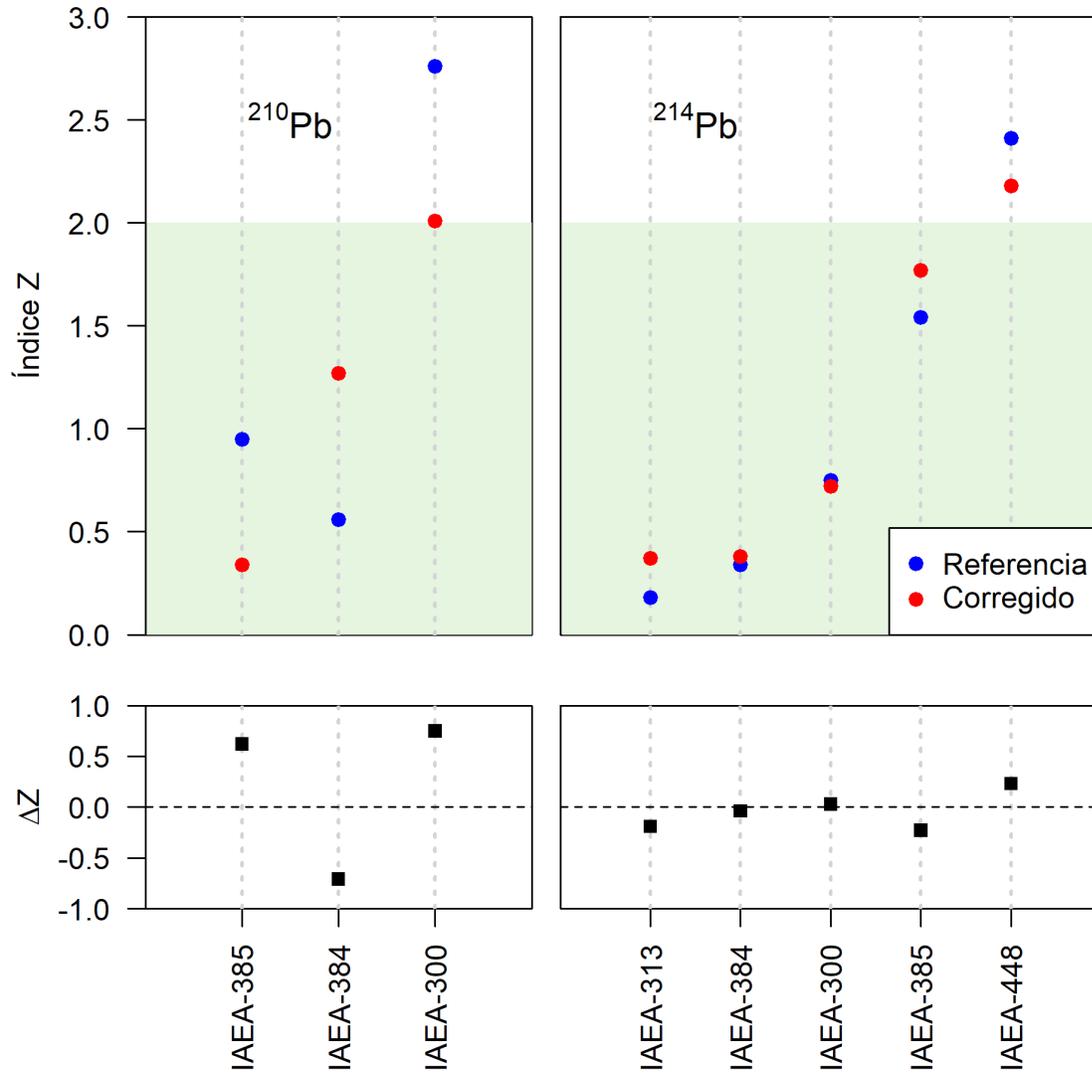


Figura E.3: Índice Z y desviación ΔZ para las actividades másicas de materiales de referencia certificados utilizando una eficiencia de referencia y una eficiencia corregida por la composición.

menores índices Z cuando se asume una composición de referencia que cuando se asume una composición corregida, aunque ambas composiciones generan resultados aceptables ($Z < 2$).

En los resultados del índice Z para los dos radionúclidos (^{210}Pb y ^{214}Pb) se observa que IAEA-384 e IAEA-300 presentan el mismo comportamiento aunque diferentes ΔZ . El índice Z es mayor tanto para la actividad corregida de ^{210}Pb y ^{214}Pb en IAEA-384, como para la actividad de referencia en IAEA-300. En contraste, para el MRC IAEA-385, los índices Z fueron menores para las actividades de ^{210}Pb corregidas por la composición elemental, así como para las actividades ^{214}Pb determinadas a partir de una composición de referencia.

BIBLIOGRAFÍA

- [Appleby y Piliposian, 2004] Appleby, P. y Piliposian, G. (2004). Efficiency corrections for variable sample height in well-type germanium gamma detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 225(3):423 – 433.
- [Appleby et al., 1992] Appleby, P., Richardson, N., y Nolan, P. (1992). Self-absorption corrections for well-type germanium detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 71(2):228 – 233.
- [Arias-Ortiz et al., 2018] Arias-Ortiz, A., Masqué, P., Garcia-Orellana, J., Serrano, O., Mazarrasa, I., Marbà, N., Lovelock, C. E., Lavery, P. S., y Duarte, C. M. (2018). Reviews and syntheses: ²¹⁰Pb-derived sediment and carbon accumulation rates in vegetated coastal ecosystems – setting the record straight. *Biogeosciences*, 15(22):6791–6818.
- [Bardhan et al., 2015] Bardhan, P., Karapurkar, S., Shenoy, D., Kurian, S., Sarkar, A., Maya, M., Naik, H., Varik, S., y Naqvi, S. (2015). Carbon and nitrogen isotopic composition of suspended particulate organic matter in zuari estuary, west coast of india. *Journal of Marine Systems*, 141:90 – 97. Biogeochemistry-ecosystem interaction on changing continental margins in the Anthropocene.
- [Belgin y Aycik, 2015] Belgin, E. E. y Aycik, G. (2015). Derivation of an efficiency-calibration simulation for a well-type hpge detector using the monte carlo approach and analytical techniques. *Radiation Measurements*, 73:36 – 45.
- [Bertolini y Coche, 1968] Bertolini, G. y Coche, A. (1968). Semiconductor Detectors. *Elsevier-North Holland*.
- [Cruse, 1997] Cruse, T. (1997). *Reliability-Based Mechanical Design*. Mechanical Engineering. Taylor & Francis.

- [Cutshall et al., 1983] Cutshall, N. H., Larsen, I. L., y Olsen, C. R. (1983). Direct analysis of ²¹⁰Pb in sediment samples: Self-absorption corrections. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 206(1):309 – 312.
- [Danovaro, 2009] Danovaro, R. (2009). *Methods for the Study of Deep-Sea Sediments, Their Functioning and Biodiversity*. CRC Press.
- [DDEP, 2017] DDEP (Actualizado: 20.10.2017). Data Decay Evaluation Project, LNE-LNHB/CEA, table de radionucléides. http://www.nucleide.org/DDEP_WG/DDEPdata.htm.
- [Dunn et al., 2008] Dunn, R., Welsh, D., Teasdale, P., Lee, S., Lemckert, C., y Meziane, T. (2008). Investigating the distribution and sources of organic matter in surface sediment of Coombabah lake (Australia) using elemental, isotopic and fatty acid biomarkers. *Continental Shelf Research*, 28(18):2535 – 2549.
- [Dunn y Shultis, 2011] Dunn, W. y Shultis, J. (2011). *Exploring Monte Carlo Methods*. Elsevier Science.
- [Gilmore, 2008] Gilmore, G. (2008). *Practical gamma-ray spectrometry*. Wiley.
- [Gruppen y Schwartz, 2008] Gruppen, C. y Schwartz, B. (2008). *Particle Detectors*. Cambridge Monographs on Particle Physics, Nuclear Physics and Cosmology. Cambridge University Press.
- [Iurian et al., 2018] Iurian, A., Millward, G., Sima, O., Taylor, A., y Blake, W. (2018). Self-attenuation corrections for ²¹⁰Pb in gamma-ray spectrometry using well and coaxial HPGe detectors. *Applied Radiation and Isotopes*, 134:151 – 156. ICRM 2017 Proceedings of the 21st International Conference on Radionuclide Metrology and its Applications.
- [Jovanovic et al., 2010] Jovanovic, S., Dlabac, A., y Mihaljevic, N. (2010). ANGLE v2.1—New version of the computer code for semiconductor detector gamma-efficiency calculations. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 622(2):385 – 391. Proceedings of the 5th International ⁶⁰Co Users Workshop.
- [Koide et al., 1972] Koide, M., Soutar, A., y Goldberg, E. D. (1972). Marine geochronology with ²¹⁰Pb. *Earth and Planetary Science Letters*, 14(3):442 – 446.
- [Morera-Gómez et al., 2015] Morera-Gómez, Y., Cartas-Aguila, H. A., Alonso-Hernández, C. M., Bernal-Castillo, J. L., y Guillén-Arruebarrena, A. (2015). Application of the Monte Carlo efficiency transfer method to an HPGe detector with the purpose of environmental samples measurement. *Applied Radiation and Isotopes*, 97:59 – 62.
- [NIST, 2018] NIST (14.08.2018). Xcom: Photon cross sections database.

- [NIST, 2014] NIST (Julio 2014). X-Ray Mass Attenuation Coefficients.
- [Olivares et al., 2017] Olivares, D. M. M., Guevara, M. M., y Velasco, F. G. (2017). Determination of the hpge detector efficiency in measurements of radioactivity in extended environmental samples. *Applied Radiation and Isotopes*, 130:34 – 42.
- [ORTEC, 2006a] ORTEC (2006a). *GammaVision-32 Manual*.
- [ORTEC, 2006b] ORTEC (2006b). *GWL Series Coaxial HPGe Detector Product Configuration Guide*.
- [ORTEC, 2015] ORTEC (2015). Hplbs - High Performance Low Background Lead Shields.
- [ORTEC, 2018] ORTEC (2018). Mobius Recycler Condensing Liquid Nitrogen Cooling System.
- [Palacios et al., 2008] Palacios, D. F., Alfonso, J. A., Barros, H., LaBrecque, J. J., Pérez, K., y Lossada, M. R. (2008). A semi-empirical approach to determine gamma activities (bqkg⁻¹) in environmental cylindrical samples. *Radiation Measurements*, 43(1):77 – 84.
- [Pilleyre et al., 2006] Pilleyre, T., Sanzelle, S., Miallier, D., Faïn, J., y Courtine, F. (2006). Theoretical and experimental estimation of self-attenuation corrections in determination of 210pb by γ -spectrometry with well ge detector. *Radiation Measurements*, 41(3):323 – 329.
- [Ramanathan et al., 2010] Ramanathan, A., Bhattacharya, P., Dittmar, T., Prasad, B., y Neupane, B. (2010). *Management and Sustainable Development of Coastal Zone Environments*. Springer Netherlands.
- [Ruiz-Fernández et al., 2016] Ruiz-Fernández, A. C., Sanchez-Cabeza, J.-A., Serrato de la Pena, J. L., Perez-Bernal, L. H., Cearreta, A., Flores-Verdugo, F., Machain-Castillo, M. L., Chamizo, E., Garcia-Tenorio, R., Queralt, I., et al. (2016). Accretion rates in coastal wetlands of the southeastern gulf of california and their relationship with sea-level rise. *The Holocene*, 26(7):1126–1137.
- [Saïdou et al., 2007] Saïdou, Bochud, F., Laedermann, J.-P., Buchillier, T., Moïse, K. N., y Froidevaux, P. (2007). Calibration of an HPGe detector and self-attenuation correction for 210pb: Verification by alpha spectrometry of ²¹⁰Po in environmental samples. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 578(3):515 – 522.
- [Sanchez-Cabeza y Ruiz-Fernández, 2012] Sanchez-Cabeza, J. y Ruiz-Fernández, A. (2012). 210pb sediment radiochronology: An integrated formulation and classification of dating models. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 82:183 – 200. Environmental Records of Anthropogenic Impacts.
- [Sanchez-Cabeza et al., 2018] Sanchez-Cabeza, J.-A., Álvarez Sánchez, L. F., Cardoso-Mohedano, J. G., Mancera, E. E., Díaz-Asencio, M., López-Rosas, H., Machain-Castillo, M. L., Merino-Ibarra, M., Ruiz-Fernández, A. C., Alonso-Rodríguez, R.,

- Gómez-Ponce, M. A., Ávila, E., Rico-Esenaro, S., Ángel Gómez-Reali, M., Herrera-Becerril, C. A., y Grutter, M. (2018). A low-cost long-term model of coastal observatories of global change. *Journal of Operational Oceanography*, 0(0):1–13.
- [Smith y Cresser, 2003] Smith, K. y Cresser, M. (2003). *Soil and Environmental Analysis: Modern Instrumental Techniques*. Books in Soils, Plants, and the Environment. Taylor & Francis.
- [Tue et al., 2018] Tue, N. T., Nguyen, P. T., Quan, D. M., Dung, L. V., Quy, T. D., Nhuan, M. T., y Thai, N. D. (2018). Sedimentary composition and organic carbon sources in mangrove forests along the coast of northeast vietnam. *Regional Studies in Marine Science*, 17:87 – 94.
- [UWITEC, 2019] UWITEC (18.05.2019). Uwitec, sampling equipment.
- [Vargas et al., 2002] Vargas, M. J., Timón, A., Díaz, N. C., y Sánchez, D. (2002). Monte Carlo simulation of the self-absorption corrections for natural samples in gamma-ray spectrometry. *Applied Radiation and Isotopes*, 57(6):893 – 898.
- [Verma, 2007] Verma, H. (2007). *Atomic and Nuclear Analytical Methods: XRF, Mössbauer, XPS, NAA and Ion-Beam Spectroscopic Techniques*. Springer Berlin Heidelberg.
- [Vidmar, 2005] Vidmar, T. (2005). Efftran—a monte carlo efficiency transfer code for gamma-ray spectrometry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 550(3):603 – 608.
- [Vitousek, 1994] Vitousek, P. (1994). Beyond global warming: Ecology and global change. *Ecology*, 75(7):1861–1876.
- [Zabel et al., 2004] Zabel, M., Wagner, T., y de Menocal, P. (2004). *Terrigenous Signals in Sediments of the Low-Latitude Atlantic - Indications to Environmental Variations during the Late Quaternary: Part II: Lithogenic Matter*, pages 323–345. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.