Radiocronología de Sedimentos Costeros Utilizando ²¹⁰Pb: Modelos, Validación y Aplicaciones



Editores Joan-Albert Sanchez-Cabeza Misael Díaz-Asencio Ana Carolina Ruiz-Fernández





RADIOCRONOLOGÍA DE SEDIMENTOS COSTEROS UTILIZANDO ²¹⁰Pb: MODELOS, VALIDACIÓN Y APLICACIONES

AFGANISTÁN, REPÚBLICA ISLÁMICA DEL ALBANIA ALEMANIA ANGOLA ARABIA SAUDITA ARGELIA ARGENTINA ARMENIA AUSTRALIA AUSTRIA AZERBAIYÁN BAHREIN BANGLADESH BELARÚS BÉLGICA BELICE BENIN BOLIVIA BOSNIA Y HERZEGOVINA BOTSWANA BRASIL BULGARIA BURKINA FASO BURUNDI CAMBOYA CAMERÚN CANADÁ CHAD CHILE CHINA CHIPRE COLOMBIA CONGO COREA, REPÚBLICA DE COSTA RICA CÔTE DÕIVOIRE CROACIA **CUBA** DINAMARCA DOMINICA ECUADOR EGIPTO EL SALVADOR EMIRATOS ÁRABES UNIDOS ERITREA ESLOVAQUIA **ESLOVENIA** ESPAÑA ESTADOS UNIDOS **DE AMÉRICA ESTONIA** ETIOPÍA EX REPÚBLICA YUGOSLAVA DE MACEDONIA FEDERACIÓN DE RUSIA

FILIPINAS **FINLANDIA** FRANCIA GABÓN GEORGIA GHANA GRECIA **GUATEMALA** HAITÍ HONDURAS HUNGRÍA INDIA **INDONESIA** IRÁN, REPÚBLICA ISLÁMICA DEL IRAO IRLANDA ISLANDIA ISLAS MARSHALL ISRAEL ITALIA JAMAICA JAPÓN JORDANIA KAZAJSTÁN **KENYA** KIRGUISTÁN KUWAIT LESOTHO LETONIA LÍBANO LIBERIA LIBIA LIECHTENSTEIN LITUANIA LUXEMBURGO MADAGASCAR MALASIA MALAWI MALÍ MALTA MARRUECOS MAURICIO MAURITANIA, REPÚBLICA ISLÁMICA DE MÉXICO MÓNACO MONGOLIA **MONTENEGRO** MOZAMBIQUE **MYANMAR** NAMIBIA NEPAL NICARAGUA NÍGER NIGERIA

NORUEGA NUEVA ZELANDIA OMÁN PAÍSES BAJOS PAKISTÁN PALAU PANAMÁ PAPUA NUEVA GUINEA PARAGUAY PERÚ POLONIA PORTUGAL OATAR REINO UNIDO DE GRAN BRETAÑA E IRLANDA DEL NORTE **REPÚBLICA ÁRABE SIRIA** REPÚBLICA CENTROAFRICANA **REPÚBLICA CHECA REPÚBLICA DE MOLDOVA REPÚBLICA DEMOCRÁTICA** DEL CONGO REPÚBLICA DEMOCRÁTICA POPULAR LAO REPÚBLICA DOMINICANA **REPÚBLICA UNIDA** DE TANZANÍA **RUMANIA** SANTA SEDE SENEGAL SERBIA SEYCHELLES SIERRA LEONA SINGAPUR SRI LANKA **SUDÁFRICA** SUDÁN SUECIA SUIZA TAILANDIA TAYIKISTÁN TÚNEZ TURQUÍA UCRANIA UGANDA URUGUAY UZBEKISTÁN VENEZUELA, REPÚBLICA **BOLIVARIANA DE** VIET NAM YEMEN ZAMBIA ZIMBABWE

El Estatuto del Organismo fue aprobado el 23 de octubre de 1956 en la Conferencia sobre el Estatuto del OIEA celebrada en la Sede de las Naciones Unidas (Nueva York); entró en vigor el 29 de julio de 1957. El Organismo tiene la Sede en Viena. Su principal objetivo es "acelerar y aumentar la contribución de la energía atómica a la paz, la salud y la prosperidad en el mundo entero".

RADIOCRONOLOGÍA DE SEDIMENTOS COSTEROS UTILIZANDO ²¹⁰Pb: MODELOS, VALIDACIÓN Y APLICACIONES

Editores Joan-Albert Sanchez-Cabeza Misael Díaz-Asencio Ana Carolina Ruiz-Fernández

ORGANISMO INTERNACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA VIENA, 2012

DERECHOS DE AUTOR

Todas las publicaciones científicas y técnicas del OIEA están protegidas en virtud de la Convención Universal sobre Derecho de Autor aprobada en 1952 (Berna) y revisada en 1972 (París). Desde entonces, la Organización Mundial de la Propiedad Intelectual (Ginebra) ha ampliado la cobertura de los derechos de autor que ahora incluyen la propiedad intelectual de obras electrónicas y virtuales. Para la utilización de textos completos, o parte de ellos, que figuren en publicaciones del OIEA, impresas o en formato electrónico, deberá obtenerse la correspondiente autorización, y por lo general dicha utilización estará sujeta a un acuerdo de pago de regalías. Se aceptan propuestas relativas a reproducción y traducción sin fines comerciales, que se examinarán individualmente. Las solicitudes de información deben dirigirse a la Sección Editorial del OIEA:

Dependencia de Mercadotecnia y Venta Sección Editorial Organismo Internacional de Energía Atómica Centro Internacional de Viena PO Box 100 1400 Viena (Austria) fax: +43 1 2600 29302 tel.: +43 1 2600 22417 correo-e: sales.publications@iaea.org http://www.iaea.org/books

La Sección que originó esta publicación en el OIEA fue:

Laboratorio de Radiometría Laboratorios del Medio Ambiente Marino Organismo Internacional de Energía Atómica 4 Quai Antoine 1er 98000 Mónaco

RADIOCRONOLOGIA DE SEDIMENTOS COSTEROS UTILIZANDO ²¹⁰Pb: MODELOS, VALIDACION Y APLICACIONES OIEA, VIENA, 2012 STI/PUB/1538 ISBN 978–92–0–325210–2

PREÁMBULO

Los recursos naturales del mar Caribe proporcionan aproximadamente el 60% del Producto Interior Bruto generado en la región caribeña. La región es un destino turístico a través del que circulan un 50% de los pasajeros de cruceros de todo el mundo. Si bien abundan pequeñas islas, la mayor parte de las ciudades y centros turísticos están en o cerca de la costa. Una importante fracción de los residuos domésticos sigue sin ser tratados y han sido identificados como una de las principales fuentes de contaminación de las costas. Además, las refinerías de petróleo contribuyen con aproximadamente un 70% de la demanda biológica de oxígeno y más del 80% de las descargas industriales totales de aceite y grasa en la región, por lo que representan la fuente industrial de contaminación más importante del Gran Caribe.

En Johannesburgo 2002 se propuso y aprobó una Iniciativa Caribeña para el Desarrollo Sostenible. Su objetivo es la gestión integral de ecosistemas marinos costeros a través de la implementación de planes de acción regionales. En 2005 los Jefes de Estado de la Asociación de Estados del Caribe firmaron la Declaración de Panamá, la cual afirma que el Mar Caribe es un patrimonio común de la región y se tomaron decisiones para apoyar la resolución de la Organización de las Naciones Unidas para "Promocionar una Gestión Integrada del Área del Mar del Caribe en el Contexto del Desarrollo Sostenible". Estas iniciativas estaban dirigidas a la adopción de acciones concretas en diferentes áreas del desarrollo sostenible como la biodiversidad, recursos acuáticos y vulnerabilidad, prestando atención a aspectos sociales y económicos. En 2006, la Asamblea General de las Naciones Unidas adoptó la resolución "Hacia el desarrollo sostenible del Mar Caribe para las generaciones presentes y futuras".

En el año 2007, la OIEA inició un proyecto de 4 años sobre la "Aplicación de técnicas nucleares en la solución de problemas específicos del manejo integrado de las zonas costeras en el Caribe", RLA/7/012. El objetivo del proyecto era desarrollar y mejorar las capacidades para reducir la degradación por causas humanas de los ecosistemas costeros de la región del Gran Caribe utilizando técnicas nucleares, en apoyo de la gestión integrada de la zona costera. Este proyecto está alineado con los objetivos del OIEA en medio ambiente, en particular "facilitando el uso sostenible de los recursos naturales donde los isótopos pueden mejorar el conocimiento de sistemas naturales que permita, por ejemplo, la predicción de tendencias futuras globales a partir del pasado y la evaluación global de recursos". En el proyecto participan Colombia, Costa Rica, Cuba, Guatemala, Haití, Honduras, Jamaica, México, Nicaragua, Panamá, República Dominicana y Venezuela, con el apoyo del Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT, España), el Instituto de Investigación para el Desarrollo (IRD, Francia) y en colaboración con la Unidad de Coordinación Regional del Caribe del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA-CAR/RCU).

Se espera que los resultados del proyecto mejoren el compromiso de los Estados Miembros y organizaciones regionales en actividades para la protección del ambiente ahora y en el futuro. A través de la formación en laboratorios regionales y el mejor conocimiento de los ecosistemas costeros a partir de estudios de base y de reconstrucción histórica de los niveles de contaminación, una fuerte red de laboratorios con mejores capacidades será capaz de continuar contribuyendo a la gestión sostenible del mar Caribe. Se están desarrollando metodologías para el monitoreo y la gestión. Los resultados serán diseminados a la comunidad científica, los tomadores de decisiones y la sociedad, además de organizaciones internacionales como UNEP y la Asociación de Estados Caribeños. El objetivo de los resultados es apoyar la gestión integrada de la zona costera.

Una de las metodologías principales de este proyecto es la utilización de sedimentos costeros como registros de cambios ambientales, incluyendo la contaminación. Dado que la mayor parte de los cambios en la región han ocurrido durante el siglo XX, la mejor cronología es la proporcionada por el ²¹⁰Pb, un elemento radiactivo natural con un período de semidesintegración de aproximadamente 20 años, que permite fechar sedimentos de hasta unos 100 años de antigüedad. Aunque hay muchos trabajos publicados sobre el uso de este radionúclido como cronómetro de sedimentos, el OIEA valoró positivamente la propuesta hecha por las contrapartes del proyecto de que un texto de síntesis en español sería muy valioso para científicos y estudiantes de la región. Con este objetivo, el OIEA organizó en Marzo de 2008 una reunión de expertos en el Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras (INVEMAR, Santa Marta, Colombia) y el resultado final de la reunión es el presente libro sobre fechado mediante ²¹⁰Pb. El OIEA está muy agradecido a los expertos que participaron en el taller por su excelente trabajo y su compromiso con el proyecto.

Esta publicación del OIEA fue desarrollada por expertos ibero-americanos para introducir a los científicos y estudiantes de lengua hispana en el uso de los sedimentos como registros de cambios ambientales recientes. Siempre que ha sido posible se ha dado énfasis a ejemplos procedentes de Iberoamérica. Dado que este libro no es una revisión exhaustiva, el lector es invitado a consultar un conjunto de excelentes publicaciones en inglés. Esperamos que esta sea una forma eficiente para diseminar el uso de de técnicas nucleares para el estudio del medio ambiente en la región y que sea en el futuro próximo traducido y adaptado a otras lenguas. Los Oficiales del OIEA responsables de esta publicación fueron el Sr. J.A. Sanchez-Cabeza y la Sra. Ms. J. Gerardo-Abaya.

NOTA EDITORIAL

El presente informe fue redactado en español y no ha sido editado por el personal de los servicios editoriales del OIEA. Las denominaciones concretas de países o territorios empleadas en esta publicación no implican juicio alguno por parte del editor, o el OIEA, sobre la condición jurídica de dichos países o territorios, de sus autoridades e instituciones, ni del trazado de sus fronteras.

La mención de nombres de determinadas empresas o productos (se indiquen o no como registrados) no implica ninguna intención de violar derechos de propiedad ni debe interpretarse como una aprobación o recomendación por parte del OIEA.

CONTENIDO

1.	INTRODUCCIÓN						
	1.1. 1.2.	Consideraciones generales 1 Contenido 2					
2.	EL ²¹⁰ Pb COMO TRAZADOR DE PROCESOS AMBIENTALES						
	 2.1. 2.2. 2.3. 2.4. 	Propiedades físicas 4 Fuentes de ²¹⁰ Pb 4 Consideraciones sobre las condiciones de fechado 6 Otros métodos de fechado 7					
3.	MUESTREO DE CORES SEDIMENTARIOS						
	 3.1. 3.2. 3.3. 3.4. 3.5. 3.6. 3.7. 	Introducción10Diseño del muestreo11Métodos de muestreo de cores sedimentarios13Submuestreo de los cores sedimentarios18Codificación19Manipulación de las muestras19Problemas comunes en el muestreo19					
4.	DET	DETERMINACIÓN DE ²¹⁰ Pb Y OTROS RADIONÚCLIDOS					
	4.1. 4.2. 4.3.	Determinación de 210 Pb por espectrometría α 21Determinación de 210 Pb y otros radionúclidos por espectrometría γ 24Estimación del 210 Pb en exceso27					
5.	ANÁ	ANÁLISIS COMPLEMENTARIOS PARA INTERPRETAR PERFILES DE ²¹⁰ Pb					
	5.1. 5.2. 5.3. 5.4. 5.5. 5.6.	Radiografías29Susceptibilidad magnética29Densidad del sedimento31Salinidad31Tamaño de grano32Materia orgánica35					
6.	DIA	DIAGÉNESIS Y ²¹⁰ Pb					
	6.1.6.2.6.3.6.4.	Introducción39Diagénesis de 210Pb41Efecto potencial de la diagénesis sobre perfiles de 210Pb43Consejos prácticos43					
7.	MODELOS DE FECHADO POR ²¹⁰ Pb						
	 7.1. 7.2. 7.3. 7.4. 7.5. 7.6. 	Introducción47Parámetros básicos47Definiciones48Expresiones generales51Modelos de fechado52Validación de los fechados58					

8.	CÁLCULO DE INCERTIDUMBRES					
	8.1. 8.2. 8.3.	Generalidades Cuantificación de las componentes individuales de la incertidumbre Ejemplos de estimación de la incertidumbre	62 63 65			
9.	RAE	DIOCRONOLOGÍA DE CAMBIOS AMBIENTALES	68			
	9.1. 9.2.	Reconstrucción de procesos de contaminación	68 76			
10.	CONCLUSIONES					
ANEXO: EJEMPLO DE FECHADO CON ²¹⁰ Pb						
GLOSARIO.						
COLABORADORES EN LA REDACCIÓN Y REVISIÓN						

1. INTRODUCCIÓN

1.1. CONSIDERACIONES GENERALES

Las zonas costeras, interfase natural entre las cuencas terrestres y el medio marino, son recursos naturales de gran valor ambiental y económico que se encuentran sometidos a una enorme presión humana. En estas zonas se desarrollan numerosas actividades y viven hoy más de 1000 millones de personas (1/6 de la población mundial). La explotación de los recursos costeros ha acarreado en muchas ocasiones la destrucción de los ecosistemas marinos o un importante efecto sobre su estado [1–2].

Los indicadores más comúnmente utilizados para estudiar la salud de los ecosistemas costeros son los niveles de contaminación, que son a su vez una de las principales causas de su deterioro. El Grupo Conjunto de Expertos sobre los Aspectos Científicos de la Protección del Medio Marino (Group of Experts on Scientific Aspects of Marine Environmental Protection, GESAMP) identificó y evaluó la importancia relativa de los impactos producidos por la actividad humana en el medio marino que son: alteración física, basura, residuos urbanos, nutrientes, movilización de sedimentos, contaminantes orgánicos, metales pesados y radionúclidos. En este libro tomamos la definición amplia de la contaminación dada por GESAMP, que incluye todas las sustancias presentes en el medio, debido a las actividades humanas, que pueden producir un daño al ecosistema.

En respuesta a estos problemas muchos gobiernos, organizaciones nacionales e internacionales han desarrollado y ejecutan políticas diseñadas para reducir el impacto de la contaminación y, en general, de las actividades humanas en las zonas costeras. En general estas políticas están orientadas a la gestión integrada de las zonas costeras (ICZM, Integrated Coastal Zone Management) y deben estar basadas en información científica de calidad [3]. Una de las cuestiones fundamentales es conocer si la puesta en marcha de estas políticas está, de hecho, reduciendo el impacto de las actividades humanas en los ecosistemas costeros, para lo cual es imprescindible conocer su evolución temporal. Desgraciadamente, las series temporales de indicadores (como la contaminación) en las zonas costeras son muy limitadas en el tiempo y geográficamente muy dispersas.

Algunas de las técnicas utilizadas en el diagnóstico de los ecosistemas marinos son de tipo nuclear o isotópico. Por ejemplo, se utiliza el ¹⁴C para estudiar la productividad oceánica, el ²³⁴Th y ²¹⁰Pb para evaluar los flujos de carbono en los océanos, el ³H para estudiar la actividad bacteriana, diversos radiotrazadores para estudiar los procesos de contaminación de organismos marinos en el laboratorio, los isótopos de radio para estudiar la entrada y dispersión de contaminantes procedentes de aguas subterráneas que descargan en la zona costera, algunos isótopos estables como el ¹³C, ¹⁵N que indican la procedencia de la contaminación, etc.

Muchos estudios de impacto ambiental se basan en el análisis de aguas, organismos biológicos o sedimentos superficiales, pero pocos de ellos ofrecen información temporal que incluya la época del desarrollo industrial. En el caso de los sedimentos superficiales, si bien la señal registrada puede integrar los niveles en un periodo de tiempo relativamente largo, la diversidad de los tipos de sedimentos, la falta de control sobre el intervalo temporal integrado y los procesos biogeoquímicos a los que están sometidos hacen habitualmente difícil su interpretación.

En ciertas condiciones, los cambios de los ecosistemas pueden quedar registrados en algunas matrices ambientales (denominados archivos ambientales) que se convierten en auténticos libros de los impactos de las actividades antropogénicas picas sobre la zona costera, los cuales deben ser interpretados con técnicas de análisis diversas, muchas veces sofisticadas, pero al alcance de cada vez más laboratorios. Estos archivos ambientales permiten estimar, por ejemplo, los niveles de contaminación actuales y del pasado, y constituyen en la mayor parte de los casos los únicos registros fiables y posibles de la evolución de los ecosistemas costeros durante el último siglo. Son buenos ejemplos de archivos ambientales los corales, las conchas de organismos marinos y, en lugar destacado, los sedimentos. El estudio de estas matrices permite, en condiciones especiales, reconstruir por ejemplo la historia de la contaminación en una determinada zona, si bien hay muchos más parámetros que permiten estudiar otros aspectos de la evolución de los ecosistemas. Entre otros radionúclidos, el ²¹⁰Pb juega un papel preponderante en el estudio y fechado de los impactos ambientales producidos durante los últimos 100 años, que cubre el mayor crecimiento industrial y demográfico experimentado por la mayor parte de los países del mundo. Esta información es de una enorme importancia para aquellos que participan en la gestión de la zona costera y es responsabilidad de los científicos que la obtienen su transmisión a los tomadores de decisiones y a la sociedad en general.

1.2. CONTENIDO

Este documento pretende ser un texto práctico y conciso para ayudar a aquellos investigadores que deseen iniciarse en el fechado de sedimentos costeros y obtener primeros resultados de forma eficiente, aprendiendo de las experiencias que compartimos y evitando algunos de los errores que hemos cometido en el pasado, y quizás aún en el presente. También esperamos que sea útil a la comunidad de científicos que utilizan los resultados proporcionados por especialistas, para conocer mejor el potencial, las exigencias y las limitaciones de este método de fechado. La concisión del texto nos ha llevado a describir tan sólo las metodologías más comúnmente utilizadas y a referir al lector a la bibliografía en relación con otras técnicas, la cual sugerimos encarecidamente revisar.

En este texto hemos hecho todo lo posible para utilizar ejemplos desarrollados en Latinoamérica por científicos de la región, empleando una metodología suficientemente madura. No se trata, pues, de una recopilación de nuestras actividades científicas si bien, naturalmente, algunos de nosotros hemos participado en muchos de los trabajos mostrados.

El ²¹⁰Pb permite estudiar numerosos procesos marinos, incluyendo la mezcla de los sedimentos por procesos físicos, químicos y/o biológicos. Sin embargo, debido a que estos procesos limitan su aplicación para la reconstrucción de la contaminación, su tratamiento está limitado a su aplicación en la determinación de tasas de acumulación bajo la capa mezclada.

La presente guía se divide en los siguientes capítulos:

- En el Capítulo 2 presentamos las principales características del ²¹⁰Pb, algunas de sus aplicaciones en el estudio del medio marino costero y algunas consideraciones de tipo general sobre su uso en el marco de este libro.
- En el Capítulo 3 describimos como diseñar el muestreo e introducimos las principales técnicas de muestreo de cores (ver Capítulo 11 para la definición de core) sedimentarios, recomendaciones sobre su corte y preparación de las secciones para los diferentes análisis.
- En el Capítulo 4 exponemos y realizamos algunas recomendaciones sobre las principales técnicas para la determinación de los radionúclidos más relevantes en esta guía: el ²¹⁰Pb, el ²²⁶Ra y el ¹³⁷Cs.
- En el Capítulo 5 explicamos brevemente qué otros parámetros pueden ser útiles para la interpretación de los perfiles de ²¹⁰Pb y la obtención de un modelo de edad de mayor calidad.
- En el Capítulo 6 abordamos el problema de la diagénesis en los metales, que puede ser responsable de la movilidad de ciertos metales y radionúclidos en los cores. Aprender a conocer su presencia permite afianzar la validez de los fechados realizados o, en algunos casos, a descartar perfiles sospechosos.
- En el Capítulo 7 describimos de forma homogénea y sistemática, los principales modelos utilizados en la radiocronología de cores con ²¹⁰Pb, con especial énfasis en el modelo CF (del inglés *Constant Flux*, flujo constante).
- En el Capítulo 8 describimos brevemente como realizar estimaciones de incertidumbre y diferentes ejemplos relacionados con la medición de ²¹⁰Pb en sedimentos. Hacemos notar que se incluyen ejemplos más elaborados en el Capítulo 12.
- En el Capítulo 9 presentamos brevemente ejemplos procedentes mayoritariamente de Iberoamérica que ayudan a ilustrar algunas de las aplicaciones principales de la radiocronología de sedimentos costeros.
- En el Capítulo 10 relatamos algunas de las principales conclusiones del trabajo y proponemos algunas recomendaciones que esperamos sean útiles a los lectores.
- En el Anexo describimos con detalle un ejemplo de fechado de un core con los modelos explicados en el Capítulo 7.
- En el Glosario incluimos una breve síntesis de los diversos términos técnicos utilizados en radiocronología de sedimentos, fruto del consenso de las diversas opiniones de los autores de este documento.

Hemos incluido en la mayor parte de los capítulos dos secciones bibliográficas. En primer lugar, una lista de la bibliografía citada en el texto (Referencias). En segundo lugar, una breve lista de bibliografía recomendada (Bibliografía), complementaria de la anterior, consistente en artículos que, en nuestra opinión, pueden ser útiles para el lector avanzado o aquel que desee mayor profundidad en algunos de los aspectos tratados en cada capítulo.

Las unidades de las magnitudes utilizadas en este documento intentan respetar las convenciones del Sistema Internacional de Unidades, considerando algunos casos especiales establecidos en el documento ISO 1992.

Los participantes en la elaboración de este documento deseamos dar las gracias al OIEA por ofrecernos la oportunidad de trabajar en este documento y a INVEMAR (Colombia) por albergar el Taller durante el cual se desarrolló la discusión y una parte del trabajo de redacción. Esperamos que vosotros, los lectores, encontréis este texto útil. Nuestra mayor satisfacción sería saber que alguno de vosotros os embarcáis y triunfáis en esta, a la vez útil y científicamente excitante, actividad.

REFERENCIAS

- [1] GESAMP, A Sea of Troubles. GESAMP Reports and Studies 70 (2001).
- [2] JOINT GROUP OF EXPERTS ON THE SCIENTIFIC ASPECTS OF MARINE ENVIRONMENTAL PROTECTION (GESAMP), Protecting the Oceans from Land-based Activities. GESAMP Reports and Studies **71** (2001).
- [3] UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME (UNEP), GEO4: 4th Global Environment Outlook: environment for development. UNEP, Nairobi, Kenya (2007).

2. EL ²¹⁰Pb COMO TRAZADOR DE PROCESOS AMBIENTALES

Jordi García-Orellana

Universitat Autònoma de Barcelona España

Joan-Albert Sanchez-Cabeza

Organismo Internacional de la Energía Atómica Laboratorios del Medio Marino, Mónaco

2.1. PROPIEDADES FÍSICAS

El ²¹⁰Pb es un radionúclido de origen natural perteneciente a la cadena radiactiva del ²³⁸U [1] (Fig. 2.1). Su periodo de semidesintegración es de $T_{1/2} = 22.23 \pm 0.12$ yr [2]. Existen ciertas discrepancias del orden del 0.1% sobre este valor y, por lo tanto, no afectan de forma relevante a los resultados de la cronología, afectada por fuentes de incertidumbre mucho mayores. Asumiendo que el ²¹⁰Pb puede ser detectado hasta unas 5 veces su período de semidesintegración, podemos esperar que el ²¹⁰Pb pueda proporcionar información útil durante los últimos 100 años aproximadamente, si bien esto depende de las técnicas analíticas utilizadas y la precisión del ensayo.

El ²¹⁰Pb juega un papel importante en el estudio del medio ambiente ya que está presente tanto en la atmósfera, la litosfera y la hidrosfera (Fig. 2.1). Este trazador de procesos ambientales ha sido utilizado con éxito en el estudio de procesos biogeoquímicos en los océanos [3–4], depósito atmosférico y contaminación antropogénica [5–6], procesos sedimentarios [7–9] y geocronología de sedimentos [10–12].

2.2. FUENTES DE ²¹⁰Pb

El ²¹⁰Pb procede de la desintegración del ²²⁶Ra ($T_{1/2} = 1600$ años) y en sistemas cerrados (como por ejemplo en muchos tipos de roca) ambos radionúclidos se encuentran en equilibrio debido a que estos y los radionúclidos intermedios (por ejemplo el ²¹⁴Pb) se encuentran confinados dentro de la matriz ambiental. Sin embargo, en sistemas abiertos (por ejemplo los suelos) el ²²²Rn (gas noble, $T_{1/2} = 3.8$ d) procedente de la desintegración del ²²⁶Ra puede exhalar a la atmósfera, desintegrándose finalmente en ²¹⁰Pb. La fracción de ²²²Rn capaz de incorporarse al aire intersticial de un suelo, y por tanto exhalar a la atmósfera, es de 1–30% [13]. Una vez en la atmósfera, dado que el Pb es un elemento que presenta una alta reactividad, el ²¹⁰Pb se asocia con los aerosoles de entre 0,05 y 2 µm y se deposita sobre la superfície terrestre. El ²¹⁰Pb se deposita básicamente por vía húmeda, aunque existe una pequeña fracción (~10%) que se deposita por vía seca. Los flujos de ²¹⁰Pb varían estacionalmente y dependen de la región considerada, siendo mayores sobre los continentes que sobre los océanos [14]. Localmente y considerando períodos de tiempo de varios años, los flujos de ²¹⁰Pb son aproximadamente constantes estando, normalmente, correlacionados con la precipitación [15–16].

En el medio marino, el ²¹⁰Pb puede tener orígenes diversos (Fig. 2.2.). En zonas costeras someras (<100 m), el flujo principal de ²¹⁰Pb a los sedimentos es el procedente de la atmósfera [17], aunque los ríos y la escorrentía pueden ser fuentes adicionales de ²¹⁰Pb a la columna de agua [18]. En aguas más profundas se debe tener en cuenta que una fracción del ²¹⁰Pb, más importante cuanto mayor sea la profundidad, procede del ²²⁶Ra disuelto en el agua de mar [19]. Una vez el ²¹⁰Pb se encuentra en el medio marino, se desintegra o se asocia a la materia en suspensión, la cual arrastra al ²¹⁰Pb hacia el sedimento del fondo. Así, los sedimentos contienen ²¹⁰Pb producido in situ por la desintegración del ²²⁶Ra (²¹⁰Pb de base) y el que procede de columna de agua (²¹⁰Pb en exceso) que se deposita con las partículas que finalmente forman parte del sedimento consolidado.



FIG. 2.1. Cadena de desintegración del ²³⁸U. Se marcan con colores algunas de las posibles aplicaciones de los radionúclidos como radiotrazadores ambientales. Los radionúclidos de interés en este documento son el ²¹⁰Pb y el ²²⁶Ra.



FIG. 2.2. Ciclo del ²¹⁰Pb en ecosistemas costeros. 1) El Rn exhala del suelo incorporándose a la atmósfera, donde se desintegra en ²¹⁰Pb, que se deposita básicamente por vía húmeda. 2) El Rn exhala del sedimento incorporándose a la columna de agua donde se desintegra en ²¹⁰Pb, que sedimenta arrastrado por las partículas. 3) El ²²⁶Ra disuelto en la columna de agua se desintegra en Rn y este en ²¹⁰Pb, que sedimenta arrastrado por las partículas. 4) El ²²⁶Ra contenido en el sedimento se desintegra en ²¹⁰Pb (²¹⁰Pb de base). Fuente: Jordi García-Orellana (Universitat Autònoma de Barcelona).

En resumen, el ²¹⁰Pb total contenido en los sedimentos se encuentra en desequilibrio con el ²¹⁰Pb de base (²²⁶Ra). La diferencia del ²¹⁰Pb total y el de base se denomina ²¹⁰Pb en exceso (²¹⁰Pb_{ex}) y es el parámetro fundamental para el fechado de los cores sedimentarios. Una vez depositado, el ²¹⁰Pb_{ex} está sujeto la desintegración radiactiva y puede estar también sujeto a procesos biogeoquímicos en el sedimento. La evaluación de la desintegración del ²¹⁰Pb_{ex} con la profundidad permite, en determinadas condiciones, estimar la fecha de formación de los sedimentos, que se convierten entonces en archivos naturales de las condiciones ambientales de la zona de estudio.

2.3. CONSIDERACIONES SOBRE LAS CONDICIONES DE FECHADO

Son muchas las consideraciones necesarias antes de poder afirmar que un determinado sedimento es un archivo ambiental. En primer lugar, el muestreo debe realizarse en función de los objetivos del trabajo, que deben ser identificados a priori. Además, es muy recomendable realizar este trabajo en colaboración con un equipo multidisciplinario, que permita escoger los lugares de muestreo más representativos de la zona de estudio y provean de información útil para la interpretación de los resultados.

Es habitual preguntarse sobre la representatividad de un core (o dos, o tres) en relación con el tamaño de la zona estudiada. Si bien reconocemos la importancia de tal consideración, queremos enfatizar que el objetivo de una radiocronología es describir la evolución temporal de los fenómenos registrados con la máxima precisión posible, y no describir el sistema como tal. Aunque los puntos de muestreo puedan ser en principio poco representativos del ecosistema desde el punto de vista espacial, la información contenida en los cores es intrínsecamente válida, pues representa la evolución de esta parte del ecosistema con el tiempo.

La elección de las áreas de muestreo está íntimamente relacionada a los procesos de sedimentación del ambiente acuático estudiado. Por ejemplo, áreas de erosión no albergarán registros ambientales válidos y por esta razón es importante conocer a priori la geomorfología (batimetría, corrientes) del ambiente acuático a estudiar. Las consideraciones e información necesarias antes de decidir las zonas de muestreo están descritas en el Capítulo 3. También es importante tener una idea preliminar de las tasas de acumulación, para poder decidir la longitud mínima de los cores a muestrear y la resolución de muestreo para su análisis.

Existen numerosos ejemplos de aplicación de las técnicas de reconstrucción histórica de los ecosistemas utilizando el ²¹⁰Pb y otros radionúclidos y es imposible ser exhaustivo en este documento. Con el objeto de familiarizar al lector con estas aplicaciones, ofrecemos en él Capítulo 9 una serie de ejemplos en la reconstrucción de impactos naturales y antropogénicos, principalmente en la región de Latinoamérica que esperamos sean útiles. Así, por ejemplo, presentamos estudios de la historia de la contaminación, de los impactos de fenómenos naturales, de cambios de uso del suelo y del impacto de la construcción embalses sobre la zona costera. Como los ecosistemas integran todos los impactos recibidos, no es extraño encontrar ejemplos en los cuales se vean simultáneamente el efecto de diversos impactos sobre una misma zona. Ello nos permite subrayar la importancia de realizar, en aquellos cores de mayor calidad, la mayor cantidad posible de análisis que permitan no sólo corroborar la radiocronología, sino además proporcionar un registro más exhaustivo de la evolución del ecosistema sometido al impacto antropogénico.

2.4. OTROS MÉTODOS DE FECHADO

Existen otros radionúclidos que pueden ser usados en la geocronología de eventos más recientes. Por ejemplo, el ⁷Be ($T_{1/2} = 53.22$ d) y el ²³⁴Th ($T_{1/2} = 24.10$ d) se pueden utilizar para corroborar fechados por ²¹⁰Pb y para estudiar procesos de sedimentación muy rápidos (de días a meses), de redistribución de sedimentos y de mezcla de sedimentos superficiales. El ²²⁸Th ha sido en ocasiones utilizado para fechar registros sedimentarios rápidos (hasta 10 años) [20].

En nuestro trabajo no es extraño encontrar situaciones en las que la tasa de acumulación es muy baja, a veces comparable a las tasas de acumulación encontradas en sedimentos de zonas muy profundas. Aunque la opción lógica en estudios de reconstrucción del impacto humano recomendarían no estudiar estos cores, también es cierto que estos casos constituyen buenas oportunidades de alargar el ámbito de estudio a los impactos producidos por las poblaciones previas al año 1900 o a cambios ambientales producidos en el pasado. En estos casos es necesario acudir a otras técnicas de fechado como el radiocarbono o el exceso de ²³⁰Th. Por estar estos rangos temporales fuera del ámbito de este texto, referimos al lector a alguna bibliografía básica sobre el tema (²³⁰Th: [21–22]; ¹⁴C: [23–24].

Existen otros archivos ambientales menos utilizados en las reconstrucciones de los ecosistemas, pero no menos importantes. Destacaremos de entre ellos el uso de corales y conchas. En ambos casos, la presencia de bandas de crecimiento anual permite obtener fechados directos mediante el recuento de las bandas. Sin embargo, es posible que algunas no sean bien distinguibles o sean múltiples, por lo cual es necesaria la corroboración con otros métodos que pueden incluir su fechado mediante el estudio del desequilibrio ²²⁶Ra/²¹⁰Pb. Sin embargo, su utilización como archivos ambientales recientes está limitada por la necesidad de disponer de técnicas de medida de muestras muy pequeñas o el uso de sistemas de muestreo no destructivos, como por ejemplo micro-XRF o ICPMS con inyección por ablación láser.

REFERENCIAS

- IVANOVICH M., HARMON H.S. Uranium Series Disequilibrium: Applications to Environmental Problems. Clarendon Press, Oxford (1992).
- [2] DATA DECAY EVALUATION PROJECT (DDEP). LNE-LNHB/CEA Table de radionucléide ²¹⁰Pb, http://www.nucleide.org/DDEP WG/DDEPdata.htm, updated 10th March 2010.
- [3] NOZAKI Y., TSUBOTA H., KASEMSUPAYA V., YASHIMA M., IKUTA N. Residence times of surface-water and particlereactive Pb-210 and Po-210 in the east china and yellow seas. Geochimica et Cosmochimica Acta 55 (1991) 1265–1272.
- [4] WEI C.L., MURRAY J.W. The behavior of scavenged isotopes in marine anoxic environments Pb-210 and Po-210 in the water column of the black-sea. Geochimica et Cosmochimica Acta **58** (1994) 1795–1811.
- [5] SHOTYK W., WEISS D., HEISTERKAMP M., CHEBURKIN A.K., APPLEBY P.G., ADAMS F.C. New peat bog record of atmospheric lead pollution in Switzerland: Pb concentrations, enrichment factors, isotopic composition, and organolead species. Environmental Science and Technology 33 (2002) 3893–3900.
- [6] KASTE J.M., FRIEDLAND A.J., STURUP S. Using stable and radioactive isotopes to trace atmospherically deposited Pb in montane forest soils. Environmental Science and Technology 37 (2003) 3560–3567.
- [7] ROBBINS J.A., EDGINGTON D.N. Determination of recent sedimentation rates in Lake Michigan using Pb-210 and Cs-137. Geochimica et Cosmochimica Acta 39 (1975) 285–304.
- [8] DEMASTER D.J., BREWSTER D.C., MCKEE B.A., NITTROUER C.A. Rates of particle scavenging, sediment reworking and longitudinal ripple formation at the Hebble site based on measurements of the Th-234 and Pb-210. Marine Geology 99 (1991) 423–444.
- [9] ROBERTS K.A., COCHRAN J.K., BARNES C. ²¹⁰Pb and ^{239,240}Pu in the Northeast water Polynya, Greenland: particle dynamics and sediment mixing rates. Journal of Marine Systems 10 (1997) 401–413.
- [10] KOIDE M., SOUTAR A., GOLDBERG E.D. Marine Geochronology with Pb-210. Earth Planetary Science Letters 14 (1972) 442.
- [11] BENNINGER L.K., ALLER R.C., COCHRAN J.K., TUREKIAN K.K. ²¹⁰Pb Geochronology of contemporary near-shore sediments — status and problems transactions. American Geophysical Union 57 (1976) 931–932.
- [12] SANCHEZ-CABEZA J.A., MASQUÉ P., ANI-RAGOLTA I., MERINO J., FRIGNANI M., ALVISI F., PALANQUES A., PUIG P. Sediment accumulation rates in the southern Barcelona continental margin (NW Mediterranean Sea) derived from ²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs chronology. Progress in Oceanography 44 (1999) 313–332.
- [13] DÖRR H. Application of Pb-210 in soils. Journal of Paleolimnology **13** (1995) 157–168.
- [14] PREISS N., MÉLIÈRES M-A. y POURCHET M. A compilation of data on lead 210 concentration in surface air and fluxes at the air-surface and water-sediment interfaces. Journal of Geophysical Research 101 (D22) (1996) 28847–28862.
- [15] TUREKIAN K.K., NOZAKI Y., BENNINGER L.K. Geochemistry of atmospheric radon and radon products. Annual Review of Earth and Planetary Sciences 5 (1977) 227–255.
- [16] GARCIA-ORELLANA J., SANCHEZ-CABEZA J.A., MASQUE P., AVILA A., COSTA E., LOYE-PILOT M.D., BRUACH-MENCHEN J.M. Atmospheric fluxes of Pb-210 to the western Mediterranean Sea and the Saharan dust influence. Journal of Geophysical Research-Atmospheres 111 (D15305) (2006) 1–9.
- [17] El-DAOUSHY F. The Pb-210 global cycle: dating and tracing applications. In: Low-level measurements and their applications to environmental radiactivity. Garcia-Leon, M. y Madurga, G. (Eds.). World Scientific (1988) 224–273.
- [18] HÖTZL H., WINKLER R. Activity Concentrations of Ra-226, Ra-228, Pb-210, K-40 and Be-7 and their Temporal Variations in Surface Air. Journal of Environmental Radioactivity 5 (1987) 445–458.
- [19] COCHRAN J.K. The oceanic chemistry of the uranium and thorium-series nuclides. In: Uranium-Series Disequilibrium Applications to Earth, Marine, and Environmental Sciences. Ivanovich, M. and Harmon, R.S. (Eds.). Oxford University Press (1992) 334–395.
- [20] KOIDE M., BRULAND K.W., GOLDBERG E.D. Th-228/Th-232 and Pb-210 geochronologies in marine and lake sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 37 (1973) 1171–1181.
- [21] ROSHOLT J.N., EMILIANI C., GEISS J., KOCZY F. F., WANGERSKY P. J. Absolute dating of deep-sea cores by the ²³¹Pa/²³⁰Th method. Journal of Geology 69 (1961) 162–185.
- [22] SLOWEY N.C., HENDERSON G.M., CURRY W.B. Direct U-Th dating of marine sediments from the two most recent interglacial periods. Nature 383 (1966) 242–244.
- [23] REIMER P.J., BAILLIE M.G.L., BARD E., BAYLISS A., BECK W.J. et al., IntCal04 terrestrial radiocarbon age calibration, 0–26 cal kyr BP. Radiocarbon 46/3 (2004) 1029–1058.
- [24] RADIOCARBON. Radiocarbon-Related Information Sources. http://www.radiocarbon.org/ (2009).

BIBLIOGRAFÍA

BENOIT G., ROZAN T.F. Pb-210 and Cs-137 dating methods in lakes: a restrospective study. Journal of Paleolimnology 25 (2001) 455–465.

DIBB J.E., RICE D.L. Temporal and spatial distribution of Be-7 in the sediments of the Chesapeake Bay. Estuarine, Coastal and Shelf Science **28** (1989) 395–406.

FULLER C.C., VAN GEEN A., BASKARAN M., ANIMA R. Sediment chronology in San Francisco Bay, California, defined by Pb-210, Th-234, Cs-137, and Pu-239, Pu-240. Marine Chemistry **64** (1999) 7–27.

KRISHNASWAMI S., BENNINGER L.K., ALLER R.C., VON DAMM K.L. Atmospherically-derived radionuclides as tracers of sediment mixing and accumulation in near-shore marine and lake sediments: Evidence from ⁷Be, ²¹⁰Pb, and ^{239, 240}Pu. Earth and Planetary Science Letters **47** (1980) 307–318.

OLSEN C.R., LARSEN I.L., LOWRY P.D., CUTSHALL N.H. Geochemistry and deposition of 7Be in river estuarine and coastal waters. Journal of Geophysical Research **91** (1986) 896–908.

PREISS N., MELIERES M.A., POURCHET M. A compilation of data on ²¹⁰Pb concentration in surface air and fluxes at the air-surface and water-sediment interfaces. Journal of Geophysical Research **101** (D22) (1996) 28847–28862.

SMOAK J.M., DEMASTER D.J., KUEHL S.A., POPE R.H., MCKEE B.A. The behavior of particle-reactive tracers in a high turbidity environment: Th-234 and Pb-210 on the Amazon continental shelf. Geochimica et Cosmochimica Acta **60** (1996) 2123–2137.

3. MUESTREO DE CORES SEDIMENTARIOS

Ana Carolina Ruiz-Fernández

Universidad Nacional Autónoma de México Instituto de Ciencias del Mar y Limnología México

Misael Díaz Asencio

Centro de Estudios Ambientales de Cienfuegos Cuba

En este capítulo describimos técnicas de recogida de cores sedimentarios para la obtención de geocronologías por ²¹⁰Pb (100 años) que permitan la reconstrucción histórica de cambios ambientales en la zona costera. Examinamos los aspectos relevantes para el diseño del muestreo, principalmente relacionados con la información básica sobre el área de interés necesaria para escoger el lugar idóneo de muestreo. De ese modo podemos mejorar las posibilidades de éxito en el cumplimiento de los objetivos del estudio. Incluimos además la descripción de los métodos de muestreo orientados a maximizar las posibilidades de recogida de material sedimentario no perturbado, poniendo énfasis en la recuperación inalterada de la interfase agua–sedimento. Asimismo, describimos procedimientos de submuestreo y manipulación de muestras, con los cuales se pretende minimizar la perturbación post-muestreo para mejorar las posibilidades de una reconstrucción de geocronologías confiables.

3.1. INTRODUCCIÓN

El aspecto fundamental para la reconstrucción histórica de cambios ambientales a partir del estudio de la columna sedimentaria es la obtención de un core sedimentario inalterado, que permita obtener muestras cuyas propiedades estén tan bien preservadas como sea posible para los propósitos analíticos del estudio. Uno de los factores más importantes a evitar es el mezclado de los estratos sedimentarios, que es equivalente a la homogeneización del registro histórico y a la consecuente pérdida de resolución en la descripción de los cambios ambientales.

Para minimizar el riesgo de muestrear sedimentos mezclados es importante conocer lo mejor posible las características hidrodinámicas, batimétricas y sedimentológicas del área de estudio, así como las actividades antropogénicas que se desarrollan en sus alrededores, como por ejemplo el dragado de zonas próximas a puertos. Antes de comenzar un programa de muestreo recomendamos recoger la mayor cantidad de información posible que nos permita identificar el sitio con mayor potencial de proveer una muestra inalterada. No obstante, existen dos tipos de problemas comunes ocasionados por el propio equipo de muestreo que pueden afectar considerablemente la representatividad de la muestra:

- La compresión del core, que provoca la distorsión del registro de sedimentario;
- La pérdida de la capa superficial del core (interfase agua-sedimento) que contiene el material más reciente.

Debido a que la recogida de esta capa superficial es fundamental para conocer la actividad del ²¹⁰Pb (y la concentración de otros elementos de interés) en la fecha del muestreo, a partir de la cual se estima el fechado en general, deben tomarse todas las precauciones posibles para preservarla durante el muestreo y submuestreo del core sedimentario.

En resumen, la planificación del muestreo debe tomar en cuenta no tan sólo los objetivos de la investigación en particular, sino también la definición del sitio adecuado para el muestreo, con base en las características geológicas e hidrodinámicas del área de muestreo, y el uso de un equipo de muestreo apropiado para asegurar la recolección de cores inalterados. A continuación presentamos algunas recomendaciones que pueden ser útiles para tales propósitos (Fig. 3.1).



FIG. 3.1. Proceso de análisis de un core sedimentario para fechado por ²¹⁰Pb.

3.2. DISEÑO DEL MUESTREO

3.2.1. Definición de objetivos

El paso más importante en el diseño de la estrategia de muestreo es la definición de los objetivos del estudio pues ello nos permitirá proponer un plan de muestreo óptimo. Los objetivos deben establecerse de forma tan detallada y cuantificable como sea posible, tomando en cuenta el contaminante (o proceso) de interés, la naturaleza y localización de las fuentes de suministro y los aspectos estadísticos del muestreo y análisis [1]. Debemos tener en cuenta las condiciones limitantes debido al equipo utilizado para el muestreo: sus características y condiciones de operación pueden limitar la profundidad de la zona de estudio, la longitud del core recogido y la masa total obtenido por sección, que puede limitar la estrategia analítica a seguir con las muestras.

3.2.2. Selección de sitios de muestreo

El sitio de muestreo debe ser escogido con dos propósitos principales: (a) que los sedimentos tengan registrada la contaminación (o proceso) que interesa estudiar y (b) que presente la menor posibilidad de estar mezclados. Debemos identificar las fuentes de contaminación y los patrones de distribución superficial de los contaminantes en los sedimentos del área de estudio, de forma que podamos identificar el sitio con mayor probabilidad de ofrecer un buen registro de las tendencias del cambio. En todo caso, no debemos olvidar que la información de un core representa los procesos del sitio de muestreo y no siempre pueden ser utilizados para reconstruir los cambios en ámbitos geográficos mayores.

Con el objetivo de obtener una señal de contaminantes lo más alta posible y reducir la posibilidad de problemas de mezcla, recomendamos la búsqueda de sitios de depósito de sedimentos finos (fangos) ya que las partículas finas, especialmente las arcillas, acumulan la mayor parte de los contaminantes debido a su mayor superficie de adsorción. Las áreas arenosas son características de sitios de alta energía (p.e. oleaje, corrientes, marea) donde los registros están probablemente mezclados o simplemente son inexistentes debido a la baja acumulación de contaminantes.

Hay varios criterios que pueden ayudarnos a muestrear cores con menor posibilidad o intensidad de mezcla. Es conveniente buscar sedimentos con un cierto grado de compactación, ya que un sedimento demasiado poroso es más susceptible a la resuspensión y mezcla por las olas o corrientes de fondo. En algunos casos la baja compactación es, de hecho, indicadora de mezcla. Evitaremos zonas con probabilidad de mezcla física como zonas:

- de dragado,
- donde se desarrolle pesca de arrastre,
- embarcaderos o zonas fondeo de embarcaciones,
- aquellas donde se utilizan embarcaciones impulsadas con varas en el fondo.

Debemos evitar sitios con alta densidad de organismos bentónicos (macroinvertebrados, bivalvos, poliquetos, etc.) que pueden provocar una mezcla biológica (bioturbación). En ese sentido es conveniente escoger sitios de muestreo que presenten condiciones de hipoxia-anoxia (contenido de oxígeno disuelto <0.1 mg L^{-1}) en los cuales normalmente la actividad biológica es mínima.

En la medida de lo posible, sugerimos realizar el muestreo en lugares con una profundidad mínima de 15 m para reducir el impacto de las corrientes superficiales. En sitios someros (<5 m), sugerimos realizar el muestreo en épocas secas para reducir las posibilidades de mezcla y/o pérdida de la capa superficial del sedimento por la escorrentía. En todo caso, es muy habitual observar perfiles mezclados en estos casos.

Dado que el ²¹⁰Pb es útil para fechar periodos de hasta 100 años es importante elegir sitios de muestreo cuya tasa de sedimentación oscile entre 0.3 y 1 cm yr⁻¹ (100 años estarían contenidos entre 30 y 100 cm, respectivamente). En esas condiciones es posible analizar con buena resolución temporal las tendencias de cambio en las concentraciones de los contaminantes u otros indicadores, pues cada sección de 1 cm contendría la información recogida durante un periodo de entre 1 y 3 años. En el caso de tasas de sedimentación muy pequeñas, el tramo del core fechable con ²¹⁰Pb sería muy reducida. Por ejemplo, una tasa de sedimentación de 0.1 cm yr⁻¹ tan sólo permitiría encontrar ²¹⁰Pb en exceso en los primeros 10 cm de la columna sedimentaria.

3.2.3. Información básica antes del muestreo

Recomendamos obtener como mínimo la siguiente información:

- Mapa batimétrico con información de tipo de sedimentos (al menos de la fracción de arenas). Los cambios morfológicos del fondo deducidos a través de mapas batimétricos producidos en diferentes momentos pueden ser útiles para estimar las tasas medias de acumulación o erosión de sedimento.
- Inventario de focos de contaminación. Permitirá identificar qué tipo de contaminantes podemos estudiar y dónde podemos localizar los sitios más adecuados para buscar su registro sedimentario. Debemos tener en cuenta que en muchos casos las fuentes de contaminación pueden estar lejos de la costa y los residuos pueden llegar a través de ríos o canales de aguas residuales.
- Descripción de las cuencas hidrográficas de influencia (flujos de entrada de agua y partículas). Permiten identificar las áreas con mayor potencial de acumulación o erosión, en función del caudal de agua descargado y los posibles eventos producidos por lluvias torrenciales.
- Registro de dragados. Esta es una información vital para evitar muestrear en áreas en las cuales los sedimentos recientes ya han sido retirados y/o redistribuidos.

3.2.4. Información complementaria antes del muestreo

Además de la información reflejada anteriormente, hay otras fuentes de información que de existir pueden ser también útiles para diseñar las campañas de muestreo:

- Mapa de distribución de tamaño de grano.
- Fotos aéreas o satelitales.
- Caracterización hidrodinámica de la zona.
- Mapas de contaminación superficial.

— Datos de calidad del agua.

- Mapas de poblaciones bentónicas.

3.3. MÉTODOS DE MUESTREO DE CORES SEDIMENTARIOS

3.3.1. Recomendaciones para el muestreo

Ningún resultado puede tener mejor calidad que la del muestreo realizado. El muestreo representa un alto porcentaje de la calidad de los resultados obtenidos y los errores que se cometen en el campo no son susceptibles de ser corregidos. Resumimos a continuación algunas normas básicas, en su mayor parte lógicas, a tener en cuenta durante las campañas de muestreo:

- Limpiar cuidadosamente el material de muestreo. Eliminar residuos de muestreos previos (sedimento, aceite, etc.) para evitar contaminación entre sitios.
- Tomar medidas de seguridad tanto para preservar la integridad de las muestras como del personal involucrado en el trabajo de campo.
- Identificar claramente la parte superior e inferior de cada tubo para evitar confusión en el orden de corte de las muestras.

3.3.2. Registros de muestreo

Es imperativo conservar registros precisos del muestreo que sirvan de referencia para la identificación y rastreo de las muestras; una muestra mal codificada es una muestra perdida. Estos registros pueden ayudar a la comprensión de los resultados analíticos obtenidos. La información mínima contenida en la hoja de registro es:

- Ubicación geográfica (coordenadas obtenidas a partir de un sistema GPS);
- Fecha y hora del muestreo;
- Profundidad de muestreo;
- Identificación del core sedimentario, incluyendo código de proyecto, lugar de muestreo, fecha, sitio de muestreo y número de core, en caso de que hayamos recolectado más de uno en cada sitio;
- Nombre de los responsables de la campaña y de la toma de muestras;
- Si está disponible: datos fisicoquímicos del agua sobrenadante (oxígeno disuelto, temperatura, salinidad); información meteorológica;
- Fotografía del lugar de muestreo.

3.3.3. Instrumentos de muestreo

En esta sección describimos algunos de los instrumentos más comunes utilizados para la recolección de cores sedimentarios que pueden ser fechados con ²¹⁰Pb. Independientemente del instrumento escogido, en la medida de lo posible debe hacerse un esfuerzo por:

- Utilizar tubos de poli-metacrilato o PVC transparente. Este material permite observar la disposición de las capas sedimentarias desde el momento de la recolección del core, lo cual permite tomar la decisión de desechar o conservar la muestra cuando aún estamos en el campo, tomar una fotografía y realizar una descripción del core. Además, minimiza la posibilidad de contaminación con metales traza.
- Los estudios de reconstrucción histórica de la contaminación y otros cambios ambientales se ven frecuentemente limitados por la cantidad de muestra disponible. Para no perder resolución temporal del registro no recomendamos cortar secciones de espesor mayor a 1 cm. Es recomendable utilizar corers con tubos de amplio diámetro interno (>8 cm) que no deforman el core por fricción y permite obtener sedimento suficiente para realizar diversos análisis.



FIG. 3.2. Recolección manual de un core. En este caso se utiliza un tubo acrílico en un lugar somero (<1 m de profundidad de columna de agua). Fuente: A.C. Ruiz-Fernández (Universidad Nacional Autónoma de México).

- Es importante mantener el core sedimentario en posición vertical en todo momento. La omisión de este cuidado básico puede inducir mezcla de los sedimentos menos consolidados y la migración de algunos compuestos si mantenemos una posición incorrecta durante un largo período de tiempo.
- Es importante conocer si el sustrato sedimentario es duro, rocoso o suave, pues de ello dependerá el tipo de corer a utilizar y el peso necesario para penetrar la columna sedimentaria.
- Debemos asegurarnos que el peso del equipo de muestreo sea adecuado para trabajar en las condiciones hidrodinámicas particulares del área de estudio. A mayor velocidad de las corrientes requeriremos mayor peso para garantizar la estabilidad del corer.
- En sitios muy someros será imposible utilizar una embarcación adecuada para soportar una maniobra con grúa que permita manipular el corer, por lo que deberán contemplarse estrategias de muestreo con equipos ligeros que puedan ser manejados manualmente. En lugares profundos será indispensable el uso de corers más pesados que sólo pueden ser manejados con la ayuda de una grúa.

3.3.3.1. Muestreo por introducción manual (buceo y push corers)

Básicamente la operación consiste en introducir de forma manual el tubo de muestreo en el fondo del sistema acuático. Una vez que hemos recogido el tubo con el sedimento, tapamos la parte superior para crear vacío dentro del tubo (efecto de succión) evitando la pérdida de sedimento por la parte inferior del tubo. Al salir del agua, colocamos una tapa en la parte inferior del core (Fig. 3.2).

3.3.3.2. Corer de pistón

El corer de pistón, que está especialmente diseñado para tomar cores largos preservando la superficie, es un sistema formado por el corer de pistón propiamente dicho y un pequeño corer de gravedad. Descendemos el sistema con la grúa de la embarcación. Cuando el corer de gravedad contacta el sedimento, se libera el corer de pistón que cae rápidamente hacia el sedimento y penetra en él, quedando en la superficie el pistón. Este crea un diferencial de



FIG. 3.3. Muestreador de pistón. Fuente: KC Denmark A/S, 2008.

presión que permite que el sedimento entre en el tubo, sin que sea perturbado, en cuestión de segundos. Una vez finalizado el proceso, elevamos el sistema a bordo de la embarcación.

3.3.3.3. Corer de gravedad

Los corers de gravedad son lanzados en caída libre desde la embarcación y se encajan en el sedimento debido a la energía cinética y peso del instrumento. Normalmente son lanzados desde la embarcación atados a un cable de acero y con la ayuda de un cabestrante (Fig. 3.3). La retención del sedimento en el tubo o caja depende de la consistencia del sedimento, siendo mayor para sedimentos más finos. Aunque a veces estos corers están provistos de un mecanismo frontal que evita la pérdida del sedimento, estos mecanismos deben ser evitados cuando puedan perturbar la superficie del sedimento.

Existen diversos tipos de corers de gravedad. Entre los más comúnmente usados encontramos:

- Corer de gravedad simple: permite la recolección de un solo core a la vez. Recomendamos utilizar tubos con un máximo de 2 m de largo para minimizar la alteración de la capa superficial del core (interfase agua-sedimento), ya que el peso necesario para enterrar un tubo de dimensiones mayores provocaría un fuerte impacto en la superficie sedimentaria (Fig. 3.4).
- Multicorer: permite la recolección de varios cores a la vez, permitiendo incrementar y diversificar los parámetros a medir y estudiar diversos procesos simultáneamente. El uso de algunos parámetros complementarios puede facilitar la correlación de todos los cores recolectados (Fig. 3.5).
- Corer de Caja: Este tipo de corer permite recoger un bloque de sedimento en el interior de una caja metálica. Posteriormente, se pueden insertan varios sistemas de muestreo en el sedimento, como tubos o cajas menores. Si bien se pueden obtener varios cores a la vez, la longitud de sedimento obtenida es habitualmente pequeña (la longitud de la caja acostumbra a ser de unos 60 cm) y existe un alto riesgo de pérdida de la interfase agua-sedimento (Fig. 3.6).
- HAPS corer: entre los corers de caja, el HAPS corer es considerado el más adecuado para recolectar muestras de sedimentos tanto suaves como duros, con estratificaciones y superficies inalteradas, manteniendo una fase de agua clara encima de la superficie del sedimento. El corer HAPS está hecho de acero inoxidable con superficie electropulida. El tubo de muestreo estándar está fabricado en acero inoxidable aunque puede utilizarse también policarbonato transparente. Su diámetro es amplio (mayor a 13 cm) lo cual es importante cuando se requiere subdividir las muestras para diversos análisis. Este corer se utiliza en investigaciones de aguas costeras debido a su peso relativamente ligero y simple manejo [2] aunque demanda de la operación de



FIG. 3.4. Corer de gravedad simple. Fuente: A.C. Ruiz-Fernández (Universidad Nacional Autónoma de México).



FIG. 3.5. Multicorer. Fuente: J. García-Orellana (Universitat Autònoma de Barcelona).

un malacate ("winch"). La adición de pesos permite muestrear en sedimentos arenosos o estabilizar el corer en condiciones de oleaje. En el fondo el corer se cierra herméticamente evitando la pérdida del sedimento y el lavado de la superficie del sedimento.



FIG. 3.6. Corer de caja y submuestreo con tubos de PVC. Fuente: A.C. Ruiz-Fernández (Universidad Nacional Autónoma de México).



FIG. 3.7. HAPS corer. Fuente: S. Mulsow (Universidad Austral de Chile).

3.4. SUBMUESTREO DE LOS CORES SEDIMENTARIOS

Una vez que hemos recolectado el core, debe mantenerse siempre en posición vertical hasta el momento del submuestreo. Con el objetivo de mejorar la comprensión de las características del material muestreado, previo al corte realizamos el registro de las siguientes observaciones:

- Parámetros in situ: recomendamos medir la salinidad, Eh y pH del agua sobrenadante inmediatamente después del muestreo. Estas magnitudes proporcionan información sobre la cantidad de sales que acompañan al sedimento (y que pueden diluir la señal de ²¹⁰Pb) así como el estado redox del sistema, importante para estimar la posible movilidad de algunos metales en la capa superficial y la presencia de biota que pudiera mezclar la capa superficial. Además, es posible realizar medidas de pH y Eh en el perfil sedimentario a través de agujeros en uno de los tubos (ocultos bajo la cinta blanca en uno de los tubos de la Figura 3.5) o con sondas largas diseñadas para tal propósito.
- Descripción visual del core: recomendamos la inspección visual del core y el registro de la descripción detallada del perfil, incluyendo la presencia de láminas, restos biológicos, cambios de color y textura aparente, etc. Esta información puede resultar de gran utilidad para interpretar los perfiles de ²¹⁰Pb y otras magnitudes determinadas en el core. Es altamente recomendable obtener fotografías técnicas con cámaras digitales de buena calidad que pueden permitir realizar interpretaciones posteriores al submuestreo y análisis.

Antes de submuestrear el core, debemos recolectar cuidadosamente el agua sobrenadante (interfase aguasedimento) utilizando una jeringa de plástico, o bien un tubo delgado flexible y limpio. Este material debe ser agregado a la primera capa (superficie) cortada del core sedimentario ya que el material suspendido en el sobrenadante, puede representar una fracción significativa del inventario total de ²¹⁰Pb en el core.

Para el submuestreo debemos lavar escrupulosamente el material que estará en contacto con el sedimento. En el caso de la preparación de sedimentos para el análisis radiométrico, es suficiente lavar las espátulas de corte, los frascos contenedores para las muestras, etc., con agua corriente y jabón y dar un segundo enjuague con agua desionizada. No obstante, en el caso en que estas muestras vayan a ser analizadas para metales o compuestos orgánicos, deberán tomarse en consideración los cuidados específicos para cada caso, por ejemplo uso de material plástico para el material que será analizado para metales y uso de material metálico o vidrio para el que será analizado para compuestos orgánicos. Para profundizar en este tema, recomendamos revisar la literatura especializada en el tema que aparece al final de este capítulo.

Para aplicaciones de radiocronología con ²¹⁰Pb es necesario disponer de la medida de la actividad total de ²¹⁰Pb en cada sección. Por ese motivo recomendamos que el submuestreo se realice por extrusión ascendente. No recomendamos la práctica común de cortar previamente el core longitudinalmente, pues existe un alto riesgo de mezcla o pérdida de la capa superficial no consolidada. Mencionamos a continuación algunas consideraciones a tener en cuenta durante el corte de las muestras del core:

- Espesor de la muestra. Recomendamos que el espesor de corte del core utilizado para el fechado con ²¹⁰Pb sea igual o menor a 1 cm (por ejemplo 0.2 o 0.5 cm de espesor). La tasa de sedimentación en una zona costera normalmente oscila entre 0.3 y 1.0 cm yr⁻¹, así que cada cm de core contendría la información de 1 a 3 años. Adicionalmente, 1 cm de espesor en un core de 8 cm de diámetro equivale a unos 50 cm³ de sedimento; asumiendo una humedad máxima de 90% para la muestra más superficial y una densidad seca de 2.54 g cm⁻³, que representa un mínimo de 12.8 g de material seco. Esta cantidad es suficiente para realizar los análisis de ²¹⁰Pb y algunos otros parámetros complementarios.
- Resolución y número de muestras. La resolución de corte determina el número de muestras a analizar; por tanto, es necesario encontrar el balance adecuado entre la resolución deseada para la radiocronología y el número de muestras que es posible analizar en cada laboratorio. El lector debe notar que siempre es posible unir 2 secciones de 0.5 cm de espesor para el análisis de 1 cm, ¡pero es imposible separar una muestra de 1 cm en dos subsecciones de 0.5 cm! En todo caso, y si es posible, recomendamos no unir muestras sino realizar análisis a profundidades alternativas que permitan en un futuro, si es conveniente, realizar más análisis.
- Eliminación del contorno de la muestra. El desplazamiento del tubo durante el muestreo y la extrusión pudiera causar que las muestras profundas tengan contacto con residuos de sedimento superficial adherido en las paredes del tubo. Dado que las concentraciones de ²¹⁰Pb (y los contaminantes en general) en las secciones

superficiales son habitualmente superiores a las de los sedimentos profundos, existe riesgo de contaminación que debería ser eliminado. Una práctica recomendable es la separación del área circundante de cada sección del core que tiene contacto con el tubo. Esto se realiza una vez separada la sección de sedimento utilizando un anillo de algún material inocuo para el análisis de los contaminantes de interés o cuidadosamente con una espátula. Se debe tener especial cuidado en no perder parte de la muestra durante la manipulación. Dado que las secciones superficiales son normalmente más líquidas esta separación no es siempre es posible. La parte separada debe ser preservada y secada de la misma forma que las muestras que serán analizadas por ²¹⁰Pb. La masa seca total de la sección es la suma de las dos fracciones.

3.5. CODIFICACIÓN

La codificación de los cores y las secciones derivadas de cada uno de ellos es de importancia crítica pues la información obtenida de una muestra incorrectamente codificada es irrecuperable en el laboratorio. Proponemos que la codificación sea lo suficientemente detallada para asegurar la identificación y seguimiento de cada muestra. Como mínimo, cada sección debe incluir el código de identificación asignado al propio core y el intervalo de corte (en cm). Asimismo deberá existir un documento donde registremos esta información, el número total de muestras obtenidas de cada core, así como el peso húmedo de cada sección, que será utilizado para el cálculo del contenido de humedad una vez que el material se haya secado.

3.6. MANIPULACIÓN DE LAS MUESTRAS

Debemos tomar en consideración cuáles serán los análisis que se realizarán adicionalmente a la radiocronología, ya que frecuentemente estos contaminantes se encuentran contenidos en los materiales de uso cotidiano y por tanto, la selección inadecuada del material de corte y conservación de la muestra invalidará los resultados del análisis. Por ejemplo, cortar las secciones con materiales metálicos invalidaría un análisis confiable de metales traza, y el uso de material plástico provocaría una contaminación en el caso de análisis de contaminantes orgánicos.

Una vez recolectada la muestra, es importante recoger, conservar y etiquetar los macrorestos presentes (fragmentos de concha, roca y madera, residuos vegetales) que incrementan el peso de la muestra pero no necesariamente contribuyen al inventario de ²¹⁰Pb. Además, la identificación de estos restos puede ser de mucha utilidad para la interpretación posterior de los ambientes sedimentarios. Las muestras deben ser refrigeradas (nunca congeladas) hasta su análisis, especialmente si se prevé realizar la medida de sustancias orgánicas.

La muestra húmeda debe pesarse con buena precisión para poder determinar fiablemente el valor de humedad, el cual permite estimar la porosidad de cada muestra. Es necesario recordar que la determinación de tamaño de grano se realiza con muestra húmeda, por lo que en este momento debe separarse la fracción necesaria.

Recomendamos secar las muestras de sedimento por liofilización pues este método no interfiere con el análisis de ningún contaminante y el sedimento liofilizado es de mejor manipulación en el laboratorio. En el caso de utilizar una estufa, recomendamos mantener la temperatura por debajo de los 45°C para reducir la pérdida de mercurio y otros compuestos orgánicos.

3.7. PROBLEMAS COMUNES EN EL MUESTREO

La compactación del sedimento durante el muestreo se debe al impacto del corer sobre el fondo, la succión producida durante la penetración del tubo y el elevado contenido en agua de las capas superficiales. Cuando se usan equipos de caída libre, la compactación del core depende de la velocidad de caída del instrumento. Es pues recomendable reducir la misma sin acortar considerablemente la longitud total de sedimento obtenido. Es recomendable realizar algunas pruebas con el equipo antes de tomar los cores definitivos.

La succión se produce durante la penetración del corer en el sedimento, principalmente por la fricción entre el sedimento y el corer dado que el corer parcialmente lleno ejerce presión justo por debajo de la boca del tubo. Esta presión provoca un encorvamiento y estiramiento de las capas hasta que finalmente el sedimento se corta y el corer

penetra la capa. Si bien las capas están representadas, son más delgadas que las originales. Dado que esta fricción es relativamente mayor en tubos delgados, recomendamos el uso de tubos del mayor diámetro posible. En todo caso, la compactación es corregida metodológicamente en la fase de análisis mediante el uso de masas acumuladas y no de profundidades durante la interpretación de los perfiles.

Otros problemas con los que podemos encontrarnos durante el muestreo de un core son:

- Pérdida de la muestra: durante la recuperación de los equipos de muestreo es posible perder las muestras debido a un sellado ineficiente del corer, por lo cual recomendamos revisar constantemente que los mecanismos de cierre del sistema de muestreo se encuentren en buenas condiciones.
- Mezclado: la capa acuosa superficial, que contiene las mayores concentraciones de ²¹⁰Pb, es muy delicada y puede perderse por varios motivos durante el muestreo: choque de las olas contra el corer o movimientos bruscos del mismo durante su recuperación, inclinación excesiva del tubo o movimientos bruscos del mismo una vez en superficie y durante el transporte, etc. En el caso de contar con una embarcación lo suficientemente estable y adecuada para el procesamiento de muestras, recomendamos el submuestreo del sedimento a bordo, tan pronto como sea posible.
- Congelación: no recomendamos congelar los cores antes de cortarlos pues la congelación puede causar una distorsión considerable de las capas de sedimento. Durante los ciclos de congelación y descongelación los cambios de gradiente de concentración y estrés físico puede ocasionar la migración de contaminantes y, consecuentemente, la distorsión de los perfiles de contaminantes en el core.

REFERENCIAS

- [1] UNEP. Methods for sediment sampling and analysis. UNEP(DEC)MED WG.282/Inf.5/Rev.1, Athens (2006).
- [2] KC Denmark A/S, Research Equipment. http://www.kc-denmark.dk/public_html/sediment.htm, 1 June 2009.

BIBLIOGRAFÍA

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO), Water quality sampling. Part 19. Guidance on sampling of marine sediments. Standard International Organization for Standardization, ISO 5667-19 (2004).

PAPUCCI, C., Sampling marine sediments for radionuclide monitoring. In: Strategies and methodologies for applied marine radioactivity studies. IAEA Training Course Series No. 7, Vienna (1997).

4. DETERMINACIÓN DE ²¹⁰Pb Y OTROS RADIONÚCLIDOS

Jordi García-Orellana

Universitat Autònoma de Barcelona España

El ²¹⁰Pb es un emisor β - γ , con dos emisiones β de energías $E_{1max} = 63.1$ keV y $E_{2max} = 16.6$ keV y una emisión γ de 46.5 keV. El hecho de ser doble emisor permite su determinación directa mediante diferentes técnicas, aunque también podemos determinar su actividad de forma indirecta mediante su descendiente el ²¹⁰Po.

La técnica más común y que recomendamos para la determinación del ²¹⁰Pb en sedimentos costeros es la medida de ²¹⁰Po por espectrometría α . En este tipo de registros podemos asumir que el ²¹⁰Pb y su descendiente el ²¹⁰Po se encuentran en equilibrio secular, aunque existe la posibilidad que en la parte superior del core esto no se cumpla siempre. Las ventajas de esta técnica son que i) el procesamiento radioquímico de las muestras no es complicado, ii) los espectrómetros α permiten un recuento rápido para obtener una estadística aceptable (<10%) y iii) la cantidad de muestra que se requiere es pequeña (de 0.2 a 1 g). La facilidad del tratamiento de las muestras y la sencillez del tratamiento espectral permite realizar perfiles exploratorios de los cores para determinar la calidad del perfil sedimentario antes del inicio de otros análisis.

La medida directa del ²¹⁰Pb mediante espectrometría γ con detectores de Ge de alta resolución es también muy común [1]. Las ventajas de esta técnica son que:

- se trata de una técnica no destructiva y por tanto permite la reutilización de las muestras para otros análisis;
- la preparación de las geometrías de medida es sencilla y no necesita de procesos radioquímicos;
- permite medir simultáneamente otros radionúclidos γ de interés (¹³⁷Cs, ²⁴¹Am, ²²⁶Ra, ⁴⁰K y ²³⁴Th).

Asimismo existen ciertas desventajas:

- alto costo de los sistemas de medición y necesidad de disponer de blindajes de bajo fondo sin ²¹⁰Pb [2];
- la calibración de los equipos es compleja en la zona del ²¹⁰Pb;
- eficiencias bajas que requieren largos tiempos de recuento para obtener una estadística aceptable (<10%);
- necesidad de disponer de al menos 5 g de muestra para detectores de pozo y al menos unos 20 g para detectores coaxiales, aunque algunos autores utilizan masas menores.

Aunque existen técnicas analíticas para la determinación del ²¹⁰Pb mediante espectrometría β con contadores proporcionales o contadores de centelleo líquido [3–5] su aplicación al estudio de cores sedimentarios es poco frecuente.

4.1. DETERMINACIÓN DE ²¹⁰Pb POR ESPECTROMETRÍA α

La determinación de la actividad específica del ²¹⁰Pb en cores sedimentarios mediante la cuantificación de su descendiente, el ²¹⁰Po, es seguramente la técnica más utilizada en la literatura y que recomendamos para equipos de investigación que se inician en el estudio de radiocronología de sedimentos costeros. Para una detallada comprensión del método recomendamos consultar la referencia [6].

4.1.1. Preparación de muestras

El análisis de ²¹⁰Pb mediante espectrometría α requiere de la digestión ácida de entre 0.2 y 1 g (peso seco) de muestra. Como la cantidad de muestra es pequeña debemos garantizar que la muestra sea homogénea y, por tanto, la masa analizada sea representativa de la sección del core que estamos analizando. Heterogeneidades de la sección podrían significar concentraciones variables de ²¹⁰Pb que se reflejarían en el modelo de edad.

Hay tres casos en los cuales podemos encontrar desequilibrio entre el ²¹⁰Pb y el ²¹⁰Po en los sedimentos costeros:

- Cores muestreados en lugares con una alta tasa de sedimentación: en zonas con tasas de sedimentación superiores a 2.5 cm yr⁻¹ el desequilibrio radiactivo en las primeras capas del sedimento podría ser significativo debido a que no ha transcurrido suficiente tiempo (unos 2.5 años) para llegar al equilibrio secular.
- Cores muestreados en lugares con un alto contenido en materia orgánica: en zonas donde existe una gran productividad biológica el Po puede sedimentar de forma preferencial respecto del Pb debido a sus diferencia geoquímicas (K_d) [7].
- Cores muestreados en sedimentos anóxicos: se han descrito desequilibrios entre el ²¹⁰Pb y ²¹⁰Po en sedimentos anóxicos donde el ²¹⁰Po se encuentra enriquecido en el sedimento debido a los ciclos redox de otros metales [8].

En los tres casos recomendamos analizar las primeras secciones de forma repetitiva durante dos años para determinar si existen variaciones significativas en las concentraciones de ²¹⁰Pb medidas.

4.1.2. Trazadores internos

Durante la digestión de las muestras y la preparación de las fuentes de contaje no podemos garantizar que el 100% del ²¹⁰Po de la muestra original esté depositada en el disco de medida de forma que debemos determinar la recuperación del proceso radioquímico mediante adición de trazadores de Po internos. El más utilizado debido a su largo periodo de semidesintegración es el ²⁰⁹Po ($T_{1/2} = 103$ yr) aunque algunos investigadores también utilizan el ²⁰⁸Po ($T_{1/2} = 2.9$ yr).

4.1.3. Digestión de las muestras

Las muestras de sedimentos, una vez molidas, deben ser digeridas mediante un ataque ácido. No existe una forma única y universal de realizar una digestión de una muestra y son muchas las publicaciones que presentan sus diferentes versiones diferenciadas por los diferentes ácidos que se utilizan y la diferente temperatura-presión a la que somete la muestra. Los ácidos básicos para realizar una digestión ácida son HNO₃, HCl y HF. Aunque en algunas publicaciones también se recomienda el HClO₄ no recomendamos su uso debido a su carácter explosivo. En muestras con alta presencia de materia orgánica es recomendable el uso de H_2O_2 para su eliminación previa. Aunque las digestiones pueden realizarse de forma parcial (mediante lixiviación ácida) o total, recomendamos la digestión total de la muestra ya que la digestión parcial puede comportar la determinación incorrecta del Pb_{base}. Podemos clasificar las digestiones totales en 3 tipos:

- Con vasos abiertos [9];
- Con vasos cerrados [10];
- Con microondas en vasos cerrados [11].

Una vez las muestras han sido digeridas, se deben preparar las fuentes de medida del Po. El Po, mediante una reacción de oxido-reducción en presencia de HCl poco concentrado (1 M), se deposita espontáneamente sobre discos de plata. También es posible obtener dichas fuentes con discos de Ni y Cu ultra puro [12].

4.1.4. Características de los equipos de medida

El ²¹⁰Po y el ²⁰⁹Po son emisores α . Aunque existen diversos tipos de sistemas de espectrometría α , los detectores que mejor se adaptan a los propósitos de medida de fuentes de Po son los semiconductores de Si. Estos detectores se caracterizan por tener una alta resolución en energías (18–20 keV), podemos utilizar configuraciones con eficiencia de contaje entre 20–35%, y muestran un bajo fondo (actividad mínima detectable — MDA, del inglés *Minimum Detectable Activity* — de unos 10 mBq kg⁻¹). Estas características permiten un fácil tratamiento espectral



FIG. 4.1. Espectro de Po depositado sobre disco de plata. Se observa el pico del 210 Po y el pico del trazador 209 Po. Espectro obtenido a partir de un equipo de espectrometría α CANBERRA con detectores PIPS de 450 mm² de área activa.

(Fig. 4.1). Los dos tipos de detectores de Si más comunes son los de barrera de superficie y los PIPS (en inglés *Passivated Implanted Planar Silicon*), siendo los últimos los que tienen una mejor resolución.

Los tiempos de contaje característicos de muestras procedentes de cores sedimentarios oscilan entre uno y cuatro días dependiendo de la actividad de cada sección y de la precisión requerida. Las muestras superficiales, con alto contenido en ²¹⁰Po, requieren un tiempo de contaje inferior a las del fondo. Recomendamos obtener una incertidumbre de la medida del 5%, aunque para muestras poco activas podemos poner un límite al tiempo de medida de, por ejemplo, unos 400 000 s.

4.1.5. Cuantificación de los espectros α

La cuantificación de una muestra ambiental requiere, aparte de los parámetros característicos de la propia muestra, un estudio del fondo de los detectores y conocer los posibles incrementos de la actividad debido al uso de reactivos y/o material de laboratorio (blanco analítico). Conocida el área neta de los picos ²¹⁰Po y el trazador (²⁰⁹Po o ²⁰⁸Po), la actividad de una muestra viene dada por la ecuación:

$$A_{muestra} = \frac{\dot{C}_{muestra} - \dot{F}}{\Omega \cdot \rho \cdot m}$$

donde:

 $A_{muestra}$:Actividad del radionúclido de interés (210 Po) $\dot{C}_{muestra}$:Tasa de cuentas del radionúclido de interés (210 Po) \dot{F} :Tasa de cuentas del fondo

- Ω : Ángulo sólido entre el detector y la fuente de Po
- ρ: Recuperación del proceso radioquímico
- m: Masa de la muestra analizada

Al inicio del proceso radioquímico se introduce un trazador interno de Po (²⁰⁹Po o ²⁰⁸Po) que permite cuantificar la recuperación de Po en el proceso. Debido a que la actividad del trazador viene determinada por la misma ecuación (1) y que la recuperación química de la muestra y del trazador es la misma, se puede calcular la actividad de la muestra a partir de la ecuación de dilución isotópica:

$$A_{muestra} = \frac{N_{Po-210}}{N_{trazador}} \frac{A_{trazador}}{m}$$

donde:

A_{muestra}: Actividad del ²¹⁰Po en la muestra
 N_{po-210}: Cuentas del pico de ²¹⁰Pb
 N_{trazador}: Cuentas del pico del trazador
 A_{trazador}: Actividad del trazador añadido al inicio del proceso radioquímico
 m: Masa de la muestra analizada

4.2. DETERMINACIÓN DE ²¹⁰Pb Y OTROS RADIONÚCLIDOS POR ESPECTROMETRÍA γ

La determinación ²¹⁰Pb y otros radionúclidos de interés como el ¹³⁷Cs, ²⁴¹Am, ²²⁶Ra y ⁴⁰K mediante espectrometría γ constituye otra de las técnicas fundamentales en geocronología de sedimentos marinos. La medida directa del ²²⁶Ra permite determinar sin ambigüedad el Pb_{base}. El ¹³⁷Cs y ²⁴¹Am permiten, si son detectables, confirmar el modelo de edad obtenido a través del ²¹⁰Pb. En general podemos considerar que la espectrometría γ es una herramienta complementaria a la determinación del ²¹⁰Pb mediante espectrometría α .

4.2.1. Preparación de muestras

Las muestras para la determinación de radionúclidos emisores γ no requieren de un tratamiento complicado. Las muestras deben ser secadas, homogeneizadas, molidas y colocadas en geometrías de medición propias de cada laboratorio. La determinación de las actividades requiere una previa calibración del detector mediante patrones certificados y/o modelos matemáticos. Para la obtención de resultados fiables, las geometrías de medida deben reproducir al máximo la misma geometría y densidad de los patrones de calibración. La molienda de las muestras es recomendable para obtener geometrías de características similares. Algunos laboratorios mezclan el sedimento con sal o cera para obtener densidades parecidas entre las muestras y los patrones [13–14]. La masa de sedimento típica que se utiliza para la determinación de la concentración de radionúclidos depende de la configuración de los detectores de medida pero oscila entre 5 y 20 g de muestra para detectores con configuración de pozo o coaxiales respectivamente, si bien algunos autores utilizan masas menores.

Uno de los radionúclidos de interés es el ²²⁶Ra. Aunque el ²²⁶Ra es emisor γ (186 keV), su línea de emisión coincide con una de las líneas de emisión del ²³⁵U y por tanto recomendamos su determinación a través de sus descendientes ²¹⁴Pb (T_{1/2} = 26.8 min) y ²¹⁴Bi (T_{1/2} = 19.9 min), que tienen como progenitor el ²²²Rn (T_{1/2} = 3.8 d). El ²²²Rn es un gas noble radiactivo que tiene una gran facilidad de difusión a través de algunos materiales. Así pues, para la medida de ²²⁶Ra se requiere utilizar plásticos de alta densidad y sellar herméticamente las geometrías de medida para reducir la exhalación del gas. Además las muestras deberán permanecer unos 21 días selladas antes de su medida para que el ²¹⁴Pb y ²¹⁴Bi se encuentren en equilibrio con el ²²⁶Ra.

4.2.2. Características de los equipos de medida

Los equipos de espectrometría γ recomendados para la determinación de concentración de ²¹⁰Pb y otros radionúclidos presentes en sedimentos son los detectores de semiconductor de Ge. El rango típico de medida de estos detectores es entre 40 keV y 2 MeV. Según los diferentes modelos, la resolución en energías oscila entre 0.8 y 1.3 keV para una energía de 122 keV y entre 1.8 y 2.3 keV para una energía de 1332 keV. La eficiencia de detección varía sustancialmente según las características físicas del cristal de Ge y su configuración. Existen dos geometrías básicas: detectores coaxiales y detectores de pozo (Fig. 4.2). Para la medida de muestras ambientales es recomendable el uso de detectores de Ge de pozo debido a que las eficiencias de contaje son más elevadas (Fig. 4.3) que en los detectores coaxiales y la masa requerida oscila entre 2 y 5 g. Los diámetros del pozo oscilan entre 10 y 16 mm según el fabricante y modelo. Sin embargo, debemos tener en cuenta que, debido los efectos de suma y autoabsorción, la calibración de los detectores de pozo es más difícil.

Como en el caso de la espectrometría α los tiempos de contaje dependen de la incertidumbre asociada al contaje deseada. Para muestras ambientales los tiempos suelen ser para ²¹⁰Pb, ²²⁶Ra y ⁴⁰K entre 1 y 2 días, mientras que para ¹³⁷Cs y ²⁴¹Am los tiempos pueden oscilar entre 2 y 7 días. La actividad mínima detectable (MDA, del inglés *Minimum Detectable Activity*) de las medidas de sedimentos oscila entre 2 y 10 Bq kg⁻¹. La menor eficiencia en relación con la espectrometría γ provoca una mayor incertidumbre en la determinación del ²¹⁰Pb.

4.2.3. Calibración

La determinación de las actividades específicas de los diferentes radionúclidos se basa habitualmente en la medida de patrones de la misma geometría y densidad que las muestras analizadas. Para el caso de los emisores de baja energía (como el ²¹⁰Pb), debemos también tener en cuenta la composición química de la muestra debido al efecto de la autoabsorción. La calibración en eficiencias es uno de los puntos más críticos del uso de detectores de Ge debido a que una incertidumbre alta aumenta la incertidumbre total de la medida.

Los métodos de calibración de los detectores se dividen en dos grupos: patrones de referencia y modelos matemáticos (Monte Carlo). Los patrones de referencia suelen confeccionarse en los mismos laboratorios a partir



FIG. 4.2. Detectores de semiconductor de Ge. Izquierda: configuración de pozo. Fuente: A.C. Ruiz Fernández (Universidad Nacional Autónoma de México). Derecha: configuración coaxial. Fuente: J. García-Orellana (Universitat Autònoma de Barcelona).



FIG. 4.3. Eficiencia absoluta de detección para detectores γ . ORTEC: detector de Ge coaxial (modelo GMX-20190). CANBERRA: detector de Ge de pozo (modelo GCW3522). La eficiencia absoluta máxima de los detectores de HPGe es del 4% para un volumen de de 100 cm³ mientras que en los detectores de pozo es del 50% para un volumen de 5.2 cm³.

de la matriz de muestra a la que se añaden soluciones patrón certificadas, de forma que podemos reproducir las características del sedimento analizando y obtener las eficiencias para cada geometría, muestra y radionúclido de interés. Sin embargo, ello nos obliga a preparar patrones para todas las densidades, geometrías y composiciones químicas que analizamos. La estimación de las eficiencias de detección a partir de modelos matemáticos (p.e. Monte Carlo) representa una alternativa interesante a la calibración con patrones. A partir de la configuración geométrica y composición de los detectores podemos estimar los procesos de absorción de los fotones generados por la muestra, de la que debemos conocer la densidad y composición elemental aproximada, y de los efectos de suma en el caso de emisores no monoenergéticos. La principal ventaja de este método reside en el hecho de que una vez realizada la calibración para una determinada geometría. Las principales desventajas del método es que debemos conocer perfectamente las características físicas de los detectores y requiere de personal especializado en programación. Algunos laboratorios trabajan con una combinación de ambos métodos a través de las denominadas funciones de transferencia.

El tratamiento de los espectros γ no es tan simple como en el caso de la espectrometría α. Existen dos posibilidades para la determinación de la actividad de los radionúclidos. La primera es la utilización del software propio de los equipos de medida (p.e. Genie 2000, Gamma Vision) que contienen un proceso secuencial de análisis espectral. La segunda es el análisis espectral manual donde debemos determinar la tasa neta de emisión y calcular la actividad a partir de las eficiencias de detección de cada uno de los radionúclidos de interés. Cuando el investigador disponga de suficiente conocimientos, recomendamos el análisis manual de las líneas de interés. Presentamos las líneas de emisión principales de los radionúclidos de interés en la Tabla 4.1. Todos los radionúclidos se detectan por sus únicas líneas de emisión excepto el ²²⁶Ra que se mide a través de sus descendientes ²¹⁴Pb y ²¹⁴Bi. Para el ²²⁶Ra recomendamos el uso de la línea de 352 keV del ²¹⁴Pb, por estar libre de interferencias importantes y ser la eficiencia en esa región de energías significativamente mayor que para el pico alternativo de ²¹⁴Bi.

Radionúclido	Periodo de semi- desintegración (yr)	Tipo de desintegración	Origen	Línea de emisión (keV)	Probabilidad de emisión (%)
²¹⁰ Pb	22.20	β-γ	Natural (²³⁸ U)	46.5	4.25
²⁴¹ Am	432	α-γ	Artificial	59.5	35.9
²²⁶ Ra	1600	α-γ	Natural (²³⁸ U)	295 (²¹⁴ Pb)	19.3
				352 (²¹⁴ Pb)	37.6
				609 (²¹⁴ Bi)	46.1
¹³⁷ Cs	30.1	β-γ	Artificial	601	85.1

TABLA 4.1. PRINCIPALES LÍNEAS DE EMISIÓN γ DE LOS RADIONÚCLIDOS DE INTERÉS PARA LA RADIOCRONOLOGÍA DE SEDIMENTOS COSTEROS

4.3. ESTIMACIÓN DEL ²¹⁰Pb EN EXCESO

Los modelos de fechado considerados en este texto utilizan el ²¹⁰Pb en exceso (²¹⁰Pb_{ex}) de cada sección. Obtenemos el ²¹⁰Pb_{ex} como la diferencia entre el ²¹⁰Pb, obtenido por la digestión total de las muestras y medido por espectrometría α , y el ²²⁶Ra medido por espectrometría γ , llamado ²¹⁰Pb de base. Cuando no disponemos del ²²⁶Ra en cada sección se suele proceder a estimarlo como la media de las actividades del ²²⁶Ra determinadas o como la medida del ²¹⁰Pb_{base} obtenido a partir de las secciones profundas del testigo donde ya no se observa ²¹⁰Pb_{ex} [15].

REFERENCIAS

- APPLEBY P.G., NOLAN P.J., GIFFORD D.W., GODFREY M.J., OLDFIELD F., ANDERSON N.J., BATTARBEE R.W. ²¹⁰Pb dating by low background gamma counting. Hydrobiologia 143 (1986) 21–27.
- [2] HURTADO S., GARCIA-TENORIO R., GARCIA-LEON M. Pb-210 determination in lead shields for low-level gammaspectrometry applying two independent radiometric techniques. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 497 (2003) 81–388.
- [3] GODOY J.M., MOREIRA I., WANDERLEY C., SIMÕES FILHO F.F., MOZETO A.A. An alternative method for the determination of excess ²¹⁰Pb in sediments. Radiation Protection Dosimetry 75 (1998) 111–115.
- [4] BLANCO P., LOZANO J.C., ESCOBAR V.G., TOME F.V. A simple method for Pb-210 determination in geological samples by liquid scintillation counting. Applied Radiation and Isotopes 60 (2004) 83–88.
- [5] VILLA M., HURTADO S., MANJON G., GARCIA-TENORIO R. Calibration and measurement of Pb-210 using two independent techniques. Radiation Measurements 42 (2007) 1552–1560.
- [6] MATTHEWS K.M., KIM C.K., MARTIN P. Determination of ²¹⁰Po in environmental materials: A review of analytical methodology. Applied Radiation and Isotopes 65 (2007) 267–279.
- [7] ZUO Z.Z., EISMA D. Pb-210 and Po-210 distributions and disequilibrium in the coastal and shelf waters of the southern northsea. Continental Shelf Research **13** (1993) 999–1022.
- [8] KIM G., KIM S.J., HARADA K., SCHULTZ M.K., BURNETT W.C. Enrichment of excess Po-210 in anoxic ponds. Environmental Science & Technology 39 (2005) 4894–4899.
- [9] FLYNN W.W. Determination of low levels of ²¹⁰Po in environmental material. Analytica Chimica Acta **43** (1968) 221.
- [10] GODOY M.L.D.P., GODOY J.M., ROLDÃO L.A., CONTI MOREIRA L.F. Application of multivariate Statistical Analysis to Superficial Soils Around a Coal Burning Power Plant. Journal Brazilian Chemical Society 15 (2004) 122–130.
- [11] SANCHEZ-CABEZA J.A., MASQUE P., ANI-RAGOLTA I. Pb-210 and Po-210 analysis in sediments and soils by microwave acid digestion. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 227 (1998) 19–22.
- [12] KARALI T., OLMEZ S., YENER G. Study of spontaneous deposition of Po-210 on various metals and application for activity assessment in cigarette smoke. Applied Radiation and Isotopes 47 (1996) 409–441.
- [13] TASKAEVA M., TASKAEV E., PENEV I. On the preparation of efficiency calibration standards for gamma-ray spectrometers. Applied Radiation and Isotopes 47 (1996) 981–990.
- [14] KIRCHNER G., EHLERS H. Sediment geochronology in changing coastal environments: Potentials and limitations of the Cs-137 and Pb-210 methods. Journal of Coastal Research 14 (1998) 483–492.
[15] ZABORSKA A., CARROLL J., PAPUCCI C., PEMPKOWIAK J. Intercomparison of alpha and gamma spectrometry techniques used in ²¹⁰Pb geochronology. Journal of Environmental Radioactivity 93 (2007) 38–50.

BIBLIOGRAFÍA

BRANFORD D., MOURNE R.W., FOWLER D. Spatial variations of wet deposition rates in an extended region of complex topography deduced from measurements of ²¹⁰Pb soil inventories. Journal of Environmental Radioactivity **41** (1998) 111–125.

DENIEL C., PIN C. Single-stage method for the simultaneous isolation of lead and strontium from silicate samples for isotopic measurements. Analytica Chimica Acta **426** (2001) 95–103.

GARCÍA-ORELLANA I., GARCÍA-LEÓN M. An easy method to determine ²¹⁰Po and ²¹⁰Pb by alpha spectrometry in marine environmental samples. Applied Radiation and Isotopes **56** (2002) 633–636.

GARCÍA-TALAVERA M., PEÑA V. A hybrid method to compute accurate efficiencies for volume samples in γ -ray spectrometry. Applied Radiation and Isotopes **60** (2004) 227–232.

GODOY J.M., LAURIA D.C., GODOY M.L.D.P., CUNHA R.P. Development of a sequential method for the determination of ²³⁸U, ²³⁴U, ²³²Th, ²³⁰Th, ²²⁸Ra, ²²⁶Ra and ²¹⁰Pb in environmental samples. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry **182** (1994) 165–169.

HOLTZMAN R.B. The determination of ²¹⁰Pb and ²¹⁰Po in biological and environmental materials. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry **115** (1987) 59–70.

HUSSAIN N., KIM G., CHURCH T.M., CAREY W. A simplified technique for gamma-spectrometric analysis of ²¹⁰Pb in sediment samples. Applied Radiation and Isotopes **47** (1996) 473–477.

JIA G., BELLI M., MARCHETTI A., ROSAMILIA S., SANSONE U., ²¹⁰Pb and ²¹⁰Po determination in environmental samples. Applied Radiation and Isotopes **53** (2000) 115–120.

KIM G, HUSSAIM N., CHURCH T.M., YANG H.S. A practical and accurate method for the determination of ²³⁴Th simultaneously with ²¹⁰Po and ²¹⁰Pb in sea water. Talanta **49** (1999) 851–858.

KIM Y.J., KIM Ch.K., LEE J.I. Simultaneous determination of ²²⁶Ra and ²¹⁰Pb in ground water and soil samples by using the liquid scintillation counter-suspension gel method. Applied Radiation and Isotopes **54** (2001) 275–281.

MCDONALD P., JACKSON D., LEONARD D.R.P., MCKAY K. An assessment of ²¹⁰Pb and ²¹⁰Po in terrestrial foodstuffs from regions of England and Wales. Journal of Environmental Radioactivity **43** (1999) 15–29.

MIURA T., HAYANO K., NAKAYAMA K. Determination of ²¹⁰Pb and ²¹⁰Po in environmental samples by alpha ray spectrometry using an extraction chromatographic resin. Analytical Sciences **15** (1999) 23–28.

PECK G.A., SMITH J.D. Determination of ²¹⁰Po and ²¹⁰Pb in rainwater using measurement of ²¹⁰Po and ²¹⁰Pb. Acta Analytica **422** (2000) 113–120.

PILVIÖ R., LAROSA J.J., MOUCHEL P., WORDEL R., BICKEL M., ALTZITZOGLOU T. Measurement of low-level radioactivity in bone ash. Journal of Environmental Radioactivity **43** (1999) 343–356.

SHAHUL HAMEED P., SHAHEED K., SOMÁSUNDARAM S.S.N., IYENGAR M.A.R. Bioaccumulation of ²¹⁰Pb in the Kaveri River ecosystem, India. Journal of Environmental Radioactivity **37** (1997) 17–27.

VAJDA N., LAROSA J., ZEISLER R., DANESI P., KIS-BENEDEK G. A novel technique for the simultaneous determination of ²¹⁰Pb and ²¹⁰Po using crown ether. Journal of Environmental Radioactivity **37** (1997) 355–372.

WALLNER G. Simultaneous determination of ²¹⁰Pb and ²¹²Pb progenies by liquid scintillation counting. Applied Radiation and Isotopes **48** (1997) 511–514.

5. ANÁLISIS COMPLEMENTARIOS PARA INTERPRETAR PERFILES DE ²¹⁰Pb

Ana Carolina Ruiz-Fernández

Universidad Nacional Autónoma de México Instituto de Ciencias del Mar y Limnología México

Sandor Mulsow

Universidad Austral de Chile Chile

La zona costera es un medio altamente dinámico, sujeta a procesos que frecuentemente causan perturbaciones en el registro sedimentario. Estos procesos tienen orígenes variados: físicos, químicos y biológicos. Debido a esta característica del área costera sugerimos mejorar la calidad del fechado y las estimaciones de las tasas de acumulación a través del estudio de algunas de las muchas características expresadas en los registros sedimentarios. A continuación describimos algunas técnicas auxiliares que pueden mejorar la calidad de la interpretación del perfil de ²¹⁰Pb_{ex}.

5.1. RADIOGRAFÍAS

El análisis radiológico de un core debe realizarse antes de iniciar cualquier actividad de submuestreo del sedimento. Podemos utilizar distintos instrumentos disponibles para uso veterinario y medicina humana; el tiempo de exposición y desarrollo van más allá del objetivo de este manual. Es importante considerar la densidad del core, puesto que es directamente proporcional a la intensidad de los rayos X a utilizar. En el ejemplo de la Figura 5.1 podemos observar claramente la diferencia de densidad entre dos tipos de material. La parte superior es menos densa y corresponde a sedimentos acuáticos. La parte inferior y más densa corresponde a suelos antiguos. La interfase corresponde al sismo de 21 de Mayo de 1960, en Valdivia-Chile (sismo grado 9.8 en escala de Mercali), el cual provocó la subsidencia del suelo iniciando un humedal. La fotografía de la derecha, es un perfil obtenido con una cámara SPI (del inglés, *Sediment Profile Imaging*) en el cual observamos un nuevo evento más reciente ocurrido entre 2004 y 2005. Estas metodologías permiten calcular tasas de acumulación media que puede servir para mejorar y/o validar el fechado con ²¹⁰Pb_{ex}.

5.2. SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA

Los sedimentos costeros contienen una fracción de origen litogénico que generalmente proviene de la cuenca hidrográfica aledaña a la zona costera. La composición mineralógica característica de cada cuenca puede reflejarse en una señal magnética que puede variar en el tiempo (profundidad) de la concentración de material que por su composición mineralógica puede ser magnetizable.

En la Figura 5.2 mostramos la variación de la susceptibilidad magnética en función de la profundidad en la Laguna Epecuen, región de la Pampa Argentina. Este perfil magneto-estratigráfico denota al menos tres diferentes cambios drásticos en la calidad de las partículas de sedimento depositadas (flechas a, b y c). Estos cambios pueden ser atribuidos a eventos climatológicos (precipitaciones, vientos), tectónicos u otros fácilmente fechables. De este modo es posible estimar tasas de acumulación medias y validar el fechado de 210 Pb_{ex} de esta columna de sedimento. Además, los perfiles de susceptibilidad magnética pueden ser útiles para correlacionar cores del mismo lugar o zona de estudio.



FIG. 5.1. Core sedimentario del Santuario Carlos Andwanter (sitio Ramsar) Valdivia-Chile. Radiografía tomada con un aparato médico: diámetro del core = 12 cm, energía de rayos X = 50 keV, tiempo de exposición = 1.5 s. Fotografía (derecha) tomada con una cámara SPI (Sediment Profile Imaging). Fuente: S. Mulsow (Universidad Austral de Chile).



FIG. 5.2. Perfil de susceptibilidad magnética de un core de la Laguna Epecuen-Pampa, Argentina. Las letras indican eventos identificados en el trabajo original. Fuente: F. E. Córdoba y S. Mulsow (Universidad Austral de Chile).

5.3. DENSIDAD DEL SEDIMENTO

Una de las variables fundamentales para realizar el fechado con ²¹⁰Pb es la profundidad másica (kg m⁻²), la cual se utiliza para compensar la compactación de los sedimentos debido al enterramiento. El cálculo de la profundidad másica (que se describe en el Capítulo 7 de este libro) está basado en la densidad *in situ*, o densidad de la sección (ρ_j , kg m⁻³). La forma más simple y directa de estimar la densidad para cada sección del core requiere la determinación del peso seco de la muestra total (M_j) y el volumen de cada sección (V_s), que se calcula como el producto del espesor de la sección (z_i) y su superfície S. Entonces:

 $\rho_i = M_i / V_s$

En los casos en los que no sea posible conocer la masa total y el volumen de la sección de corte, la densidad *in situ* puede calcularse con base en las siguientes fórmulas [1]:

$$\rho_{j} = (1-\varphi) \rho_{s}$$
$$\varphi = (f_{a} \rho_{s}) / [(f_{a} \rho_{s})+1-(f_{a} \rho_{a})]$$

donde φ es la porosidad, f_a es la fracción en peso del agua, ρ_a es la densidad del agua intersticial y ρ_s es la densidad de la fracción sólida. Típicamente se asume que la densidad del agua (ρ_a) es de 1 g cm⁻³ y la de los sólidos de 2.5–2.6 g cm⁻³ [2]. Dado que los sedimentos pueden llegar a contener fracciones significativas de partículas orgánicas, el valor de la densidad de la fracción sólida puede variar de manera significativa (ver un ejemplo en la sección 5.5 de este capítulo). Así, la densidad de la fracción sólida puede corregirse introduciendo una densidad de 1.25 g cm⁻³ para las partículas orgánicas [3] y el contenido en porcentaje de materia orgánica en el sedimento, con base en la siguiente fórmula [4]:

$$\rho_s = 1.25 \text{ MO} + 2.55 (100\% - \text{MO})$$

5.4. SALINIDAD

Cuando tenemos evidencia de cambios en los regímenes hidrológicos en un cuerpo de agua costero es recomendable corregir las actividades específicas de ²¹⁰Pb debidas a la dilución que causa la variación en el contenido de sal con el propósito de reducir los efectos de heterogeneidad en los sedimentos. Sorgente y colaboradores [1] proponen un procedimiento consistente en determinar la salinidad en cada sección del core (o bien, una salinidad constante basada en la salinidad del agua sobrenadante) y luego, usando proporciones simples, calcular la cantidad de sal presente para cada sección del core utilizando la fórmula siguiente:

$$Sal_{sedimento}$$
 (%) = Porosidad (%) × $\frac{Salinidad_{agua}$ (ppm)}{1000}

La salinidad en el sedimento se usa para obtener una nueva serie de actividades específicas de ²¹⁰Pb, como sigue:

²¹⁰ Pb_{corr} (Bq kg⁻¹) =
$$\frac{^{210}$$
 Pb*100}{(100 - Sal_{sedimento})}

Por ejemplo, asumiendo una porosidad de 78.86%, una salinidad de 35‰ y una actividad de 210 Pb de 104.27 Bq kg⁻¹, el contenido de sal en el sedimento es de 2.76% y el valor corregido de 210 Pb_{corr} es de 107.23 Bq kg⁻¹. De acuerdo a los autores, esta corrección es particularmente significativa para datos de la parte superficial de la columna sedimentaria, donde encontramos el máximo contenido de agua (alta porosidad).

5.5. TAMAÑO DE GRANO

Si bien muchos autores mencionan que el ¹³⁷Cs y el ²¹⁰Pb_{ex} se encuentran fuertemente asociados a las partículas finas de suelos y sedimentos, hay escasos trabajos que demuestren la selectividad de la distribución de ambos radionúclidos en los sedimentos. En [5] se presentan los resultados de un estudio acerca de los efectos del tamaño de grano sobre la adsorción de ¹³⁷Cs y ²¹⁰Pb en suelos minerales, mostrando que la fracción más fina del suelo contiene concentraciones de ambos radionúclidos hasta 5 veces más altas que la fracción más gruesa (Fig. 5.3).

El estudio realizado por Ontiveros-Cuadras [6] sobre el fraccionamiento geoquímico de ²¹⁰Pb en sedimentos recolectados en el estuario del río Coatzacoalcos, México (Fig. 5.4) demuestra igualmente que las concentraciones de ²¹⁰Pb en la fracción arcillosa de los sedimentos (<4 μ m, 13% de la muestra) son 8.5 veces mayor a la encontrada en la fracción arenosa (>63 μ m, 75% de la muestra) y 2 veces mayor que en la fracción limosa (entre 4 y 63 μ m, 12% de la muestra).

La variación en la textura del sedimento puede inducir perfiles irregulares de ²¹⁰Pb que dificultan los fechados. Notemos que en el caso de fechados que requieren el cálculo de inventarios no debemos normalizar las concentraciones. Los cambios en la textura de los sedimentos pueden tener diversos orígenes, pero comúnmente en nuestros días resultan de las alteraciones en el uso del suelo de las cuencas de drenaje por el desarrollo de actividades antropogénicas como la agricultura, la instalación de presas, la urbanización, etc. Estos cambios provocarían generalmente el aumento en el tamaño de grano promedio de los sedimentos (se enriquecerían de arenas), si bien también cabe la posibilidad de que se presenten eventos esporádicos de transporte de material más fino.

Ante la imposibilidad de trabajar con sedimentos texturalmente equivalentes y en el eventual caso de que un perfil de ²¹⁰Pb presente tendencias atípicas que puedan estar relacionadas con variaciones en la textura del sedimento, es posible corregir las concentraciones de ²¹⁰Pb utilizando un factor normalizador que represente adecuadamente los cambios en la distribución de tamaño de grano.

La normalización se define como un procedimiento para corregir las concentraciones de contaminantes por la variabilidad natural en la composición del sedimento, es decir tamaño de grano, materia orgánica y mineralogía [7]. Realizamos este procedimiento correlacionando la concentración del contaminante con componentes del sedimento que representen su afinidad por los contaminantes, denominados normalizadores. La normalización puede ser realizada mediante el cálculo de la proporción contaminante/normalizador o a través de un análisis de regresión lineal.



FIG. 5.3. Efecto del tamaño de grano (área superficial específica) en la concentración de radionúclidos [5].



FIG. 5.4. Concentración de ²¹⁰Pb en función del tamaño de grano en sedimentos de Coatzacoalcos, México. Fuente: J. Ontiveros-Cuadras (Universidad Nacional Autónoma de México).

A continuación presentamos algunos ejemplos publicados que muestran algunas estrategias para normalizar los valores ²¹⁰Pb con perfiles atípicos.

5.5.1. Aluminio

Existen muchos ejemplos publicados sobre el uso de Al como normalizador de las concentraciones de otros metales cuando existe evidencia de cambios en la distribución del tamaño de grano y la mineralogía en los sedimentos. El Al es comúnmente utilizado como normalizador pues se trata de un elemento mayoritario, representativo de la fracción litogénica de los sedimentos (específicamente de la fracción de arcillas) que se comporta habitualmente de forma conservativa y no es afectado significativamente por procesos diagenéticos y cambios en las condiciones redox frecuentemente observados en los sedimentos [8]. Ya que el objetivo básico de este método es compensar las variaciones en las concentraciones de metales debidas al cambio en el tamaño de grano, antes de iniciar un proceso de normalización utilizando Al (o cualquier otro elemento de referencia) debemos verificar que existe una relación significativa entre las concentraciones de estos elementos y los porcentajes de las diversas fracciones de tamaño de grano.

Álvarez-Iglesias y colaboradores [9] presentan un ejemplo de normalización de las actividades de ²¹⁰Pb en la bahía de San Simón, en España, utilizando las concentraciones de Al (²¹⁰Pb/Al), asumiendo que este elemento de referencia minimiza las diferencias texturales en el core sedimentario y que tanto el flujo de sedimento como de ²¹⁰Pb al sedimento fueron constantes durante el periodo estudiado (Fig. 5.5.). El perfil de actividad específica corregida de ²¹⁰Pb_{ex}/Al, graficado en escala logarítmica con respecto a la profundidad y a la masa acumulada dieron lugar a perfiles en los cuales se aprecian tramos lineales, a partir de los cuales se estimaron las tasas de sedimentación utilizando el modelo CFCS.

Ruiz-Fernández y colaboradores [10] muestran la corrección de un perfil de $^{210}Pb_{ex}$ en un core de la laguna costera Estero de Urías (México). En este caso se utiliza Al como normalizador, aunque la corrección del ^{210}Pb en cada sección se realiza con un factor adimensional (F) para que las actividades corregidas ($^{210}Pb_{ex}*$) preserven sus unidades originales:



FIG. 5.5. Normalización de ²¹⁰Pb_{ex} utilizando el contenido de Al [8].



FIG. 5.6. Tasas de acumulación promedio en el Estero de Urías, México. A) Perfil de ${}^{210}Pb_{ex}$. B) Perfil de ${}^{210}Pb_{ex}$ normalizado con Al [9].

$$F = \frac{Al}{Al_0}$$
$$^{210}Pb_{ex}^* = \frac{^{210}Pb_{ex}}{F}$$

donde Al₀ es la concentración natural de Al, determinada en la sección más antigua del core.

El perfíl de $\ln(^{210}Pb_{ex}^*)$ respecto a la masa acumulada (g cm⁻²) presenta cambios importantes respecto al de actividades de $^{210}Pb_{ex}$ sin corregir, notablemente en los primeros 4 cm de profundidad (Fig. 5.6). No obstante, las tasas de acumulación obtenidas a través del método CFCS en ambos perfíles, fueron prácticamente iguales.



FIG. 5.7. Efecto del tamaño de grano en el perfil de ²¹⁰Pb (Bahía de Batabanó, Cuba). Fuente: Misael Díaz-Asencio (Centro de Estudios Ambientales de Cienfuegos).

5.5.2. Fracción de arcillas

En [9] las concentraciones de ¹³⁷Cs fueron normalizadas con el porcentaje de arcillas en el sedimento (¹³⁷Cs/arcillas), con lo cual fue posible evidenciar los máximos de actividad de ¹³⁷Cs correspondientes al accidente de Chernobyl en 1986 y el máximo de las pruebas nucleares en 1963. Las tasas de acumulación obtenidas con ²¹⁰Pb y ¹³⁷Cs mostraron buena coincidencia. Los autores concluyen que el fechado con ²¹⁰Pb corrobora las fechas con ¹³⁷Cs y confirma que las tasas de acumulación se han incrementado considerablemente en los años más recientes. Adicionalmente, la geocronología con ²¹⁰Pb_{ex} es corroborada con perfiles de concentración total de Pb. Las descargas al ambiente de este contaminante se encuentran bien documentadas en el área y confirman las altas tasas de sedimentación reciente, relacionadas con la expansión demográfica, la urbanización e industrialización de la región de la Ría de Vigo (España).

5.6. MATERIA ORGÁNICA

Como hemos visto en la sección anterior, la mayoría de los metales y contaminantes orgánicos muestran una mayor afinidad por el material particulado fino en comparación con la fracción gruesa, debido a la presencia de minerales arcillosos y materia orgánica. Los cambios en el suministro de materia orgánica debidos a variación en la productividad del sistema o asociados a la erosión en la cuenca de drenaje pueden causar también perfiles atípicos de ²¹⁰Pb.

Páez-Osuna y Mandelli [11] presentan un ejemplo de fechado con ²¹⁰Pb de un core de la laguna de Mitla, México. En esta laguna costera, altamente productiva, la biomasa fitoplanctónica es el vehículo principal de transporte de ²¹⁰Pb a los sedimentos. Cuando no disponemos de las masas totales de las secciones, la masa acumulada (g cm⁻²) se calcula usando una densidad promedio de 2.55 g cm⁻³ [2]. Sin embargo, considerando el alto contenido de materia orgánica presente en los sedimentos de la laguna Mitla, Páez-Osuna y Mandelli calculan



FIG. 5.8. Efecto de la normalización del ${}^{210}Pb_{ex}$ por MO en Laguna Mitla, México. ${}^{210}Pb_{ex}$: círculos vacíos; ${}^{210}Pb_{ex}/MO$: círculos llenos [10].

la masa acumulada utilizando una corrección que considera la variación de la densidad del sedimento debida al contenido de materia orgánica, como

$$\rho_{\rm s} = 100 \left(\frac{100 - p_{om}}{\rho_{om}} + \frac{p_{om}}{\rho_{om}} \right)^{-1}$$

donde p_{om} y ρ_{om} son el porcentaje y la densidad de la materia orgánica en cada estrato del core. El perfil de ²¹⁰Pb con respecto a la masa acumulada corregida muestra una mejor correlación que las obtenidas con datos sin normalizar. Las fechas obtenidas a partir de la profundidad de masa corregida muestran un buen acuerdo con las fechas de un evento de tormenta registrado en la región (Fig. 5.8.)

5.6.1. Fracción fina del sedimento

El aislamiento de la fracción fina por tamizado (por ejemplo $<20 \mu$ m, $<63 \mu$ m) puede utilizarse para reducir las diferencias en la composición de tamaño de grano en el sedimento. Las partículas gruesas, con poca afinidad para los metales y que diluyen sus concentraciones, son removidas de la muestra. Las concentraciones medidas en estas fracciones finas pueden ser comparadas directamente [7].

Robbins y colaboradores [12] describen brevemente un método para separar la fracción gruesa del sedimento por vía húmeda, utilizando mallas con abertura de 62 µm, con lo que separan pequeños fragmentos de concha,

raíces y otro material vegetal. Los sedimentos finos (en la fracción líquida del tamizado) se secan, se muelen nuevamente (los sedimentos tienen a aglomerarse con el secado) hasta alcanzar un tamaño entre 75 y 100 μm y se homogenizan previo al análisis.

En la Figura 5.8 presentamos los perfiles de ²¹⁰Pb_{ex} en un core de Bahía de Batabanó, Cuba, en la fracción total y la fracción fina (<63 μ m) (Misael Díaz, comunicación personal). Una de las ventajas del método es que la eliminación de las partículas gruesas disminuye considerablemente la incertidumbre de las mediciones ya que las concentraciones de ²¹⁰Pb se incrementan considerablemente (60–75% mayores). Los cambios observados en el perfil de ²¹⁰Pb_{ex} corregido permiten entender los procesos de mezcla o sedimentación en las capas superiores de sedimentos aparentemente mezclados.

Kirchner y Ehlers [13] presentan un ejemplo en el cual las actividades de ²¹⁰Pb y ¹³⁷Cs en sedimentos de la isla de Sylt (mar del Norte, Alemania) se normalizan con la suma del contenido de materia orgánica (determinada como pérdida por ignición) y el contenido de partículas de tamaño de grano menores a 20 μ m. Si bien el perfil de ²¹⁰Pb_{ex} en los sedimentos muestra amplias fluctuaciones, el perfil normalizado presenta una disminución exponencial con la profundidad más clara, aunque aún con cierta dispersión atribuida a la variabilidad del tipo de materia orgánica y los flujos atmosféricos de ²¹⁰Pb. Las tasas de sedimentación obtenidas con el modelo CA (ver Capítulo 7) son consistentes con las derivadas de la geocronología con ¹³⁷Cs.

La correlación entre ²¹⁰Pb_{ex} y las concentraciones de materia orgánica no es siempre significativa. En un estudio realizado en la plataforma continental del área de Concepción, Chile, Muñoz y colaboradores [14] observan que las concentraciones de ²¹⁰Pb en los sedimentos están inversamente correlacionadas con la productividad (representada por el contenido de clorofila-a). Según los autores los flujos de partículas (orgánicas e inorgánicas) exceden los de ²¹⁰Pb en la columna de agua, provocando una dilución de las actividades de ²¹⁰Pb en la superficie de los sedimentos. En la misma dirección, Legeleux y colaboradores [15] observan que los flujos de ²¹⁰Pb_{ex} en el Atlántico noroeste tropical están linealmente relacionados con los flujos de carbono orgánico particulado, pero están limitados a valores casi constantes cuando los flujos de materia orgánica particulada son mayores a 10–20 mg m⁻² d⁻¹.

En resumen, la determinación de parámetros complementarios puede ser de mucha ayuda para comprender los procesos que determinan los patrones sedimentarios en los sitios de estudio. Los procedimientos de normalización no funcionan de igual forma para todos los casos ni en todos los lugares; por lo tanto, deben evaluarse diferentes opciones antes de decidir la más adecuada para corregir los perfiles de ²¹⁰Pb si esto se considera necesario. En el caso de que las irregularidades del perfil de ²¹⁰Pb_{ex} no estén relacionadas con cambios en la composición del sedimento, la normalización puede inducir cambios en las actividades pero las características del perfil serán similares. Dado que el tamaño de grano es el factor usualmente más importante en la absorción de metales en las partículas [16], la normalización de ²¹⁰Pb con el contenido de la fracción fina de los sedimentos es la primera opción. En el caso de normalizar con un elemento de referencia, debemos verificar que este tenga una relación significativa con el porcentaje de las diversas fracciones de tamaño de grano de los sedimentos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Mat. Germán Ramírez Reséndiz por su apoyo en la elaboración de figuras.

REFERENCIAS

- SORGENTE D., FRIGNANI M., LANGONE L., RAVAIOLI M. Chronology of marine sediments. Interpretation of activitydepth profiles of ²¹⁰Pb and other radioactive tracers. Part I. Technical Report 54. Consiglio Nazionale delle Richerche-Bologna. Instituto per la Geologia Marina, Bologna (1999).
- [2] BERNER R. A. Principles of Chemical Sedimentology. McGraw-Hill, New York (1971).
- [3] BOYD C.E. Bottom soils, sediment, and pond aquaculture. Chapman & Hall, New York (1995).
- [4] AVNIMELECH Y., RITVO G., MEIJER L.E., KOCHBA M. Water content, organic carbon and dry bulk density in flooded sediments. Aquacultural Engineering 25 (2001) 25–33.
- [5] HE Q., WALLING D.E. Interpreting Particle Size Effects in the Adsorption of ¹³⁷Cs and Unsupported ²¹⁰Pb by Mineral Soils and Sediments. Environmental Radioactivity **30** (1996) 117–137.

- [6] ONTIVEROS-CUADRAS, J. F. Implicaciones del fraccionamiento geoquímico del ²¹⁰Po en el fechado de sedimentos por ²¹⁰Pb: estudio de sedimentos estuarinos costeros en el río Coatzacoalcos. Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México. Mazatlán (2010) 88 pp.
- [7] OSLO/PARIS CONVENTION FOR THE PROTECTION OF THE MARINE ENVIRONMENT OF THE NORTH-EAST ATLANTIC (OSPAR). Revised OSPAR Guidelines for the Management of Dredged Material. Reference number: 2004–08 (2004).
- [8] LORING D.H., RANTALA R.T.T. Manual for the Geochemical Analyses of Marine Sediments and Suspended Particulate Matter. Earth-Science Reviews 32 (1992) 235–83.
- [9] ÁLVAREZ-IGLESIAS P., QUINTANA B., RUBIO B., PÉREZ-ARLUCEA M. Sedimentation rates and trace metal input history in intertidal sediments from San Simón Bay (Ría de Vigo, NW Spain) derived from ²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs chronology. Journal of Environmental Radioactivity **98** (2007) 229–250.
- [10] RUIZ-FERNÁNDEZ A.C., FRIGNANI M., HILLAIRE-MARCEL C., GHALEB B., ARVIZU M.D., RAYGOZA-VIERA J.R., PÁEZ-OSUNA F. Trace metals (Cd, Cu, Hg and Pb) accumulation recorded in the intertidal mudflat sediments of three coastal lagoons in the Gulf of California, Mexico. Estuaries and Coasts 32 (2009) 551–564.
- [11] PÁEZ-OSUNA F., MANDELLI E.F. ²¹⁰Pb in a tropical coastal lagoon sediment core. Estuarine, Coastal and Shelf Science 20 (1985) 367–374.
- [12] ROBBINS J.A., HOLMES C., HALLEY R., BOTHNER M., SHINN E., GRANEY J., KEELER G., BRINK M., ORLANDINI K.A., RUDNICK D. Time-averaged fluxes of lead and fallout radionuclides to sediments in Florida Bay. Journal of Geophysical Research 105 (C12) (2000) 28805–28821.
- [13] KIRCHNER G, EHLERS H. Sediment geochronology in changing coastal environments: Potentials and limitations of the ¹³⁷Cs and ²¹⁰Pb methods. Journal of Coastal Research 14 (1998) 483–492.
- [14] MUÑOZ P., SELLANES J., LANGE C., PALMA M., SALAMANCA M.A. Temporal variability of ²¹⁰Pb fluxes and bioturbation in shelf sediments beneath the high primary production area off Concepción, central-southern Chile (36°S). Progress In Oceanography 75 (2007) 586–602.
- [15] LEGELEUX F., REYSS J.L., ETCHEBER H., KHRIPOUNOFF A. Fluxes and balance of ²¹⁰Pb in the tropical northeast Atlantic: EUMELI Program. Deep-sea research, Part 1, Oceanographic research papers 43 (1996) 1321–1341.
- [16] RIDGWAY J., SHIMMIELD G. Estuaries as repositories of historical contamination and their impact on shelf seas. Estuarine, Coastal and Shelf Science 55 (2002) 903–928.

BIBLIOGRAFÍA

AXELSSON V. The use of X-ray radiographic methods in studying sedimentary properties and rates of sediment accumulation. Hydrobiologia **103** (1983) 65–69.

BLAHA U., SAPKOTA B., APPEL E., STANJEK H., ROESLER W. Micro-scale grain-size analysis and magnetic properties of coal-fired power plant fly ash and its relevance for environmental magnetic pollution studies. Atmospheric Environment **42** (2008) 8359–8370.

JIMENEZ-MORENO G., FAWCETT P.J., SCOTT ANDERSON R. Millennial- and centennial-scale vegetation and climate changes during the late Pleistocene and Holocene from northern New Mexico (USA). Quaternary Science Reviews **27** (2008) 1442–1452.

WANG H.Q., ZHANG S.H., LI H.Y. Mineral magnetic properties of surface sediments at Bei'anhe, Beijing, and its environmental significance. Chinese Science Bulletin **53** (2008) 2536–2546.

6. DIAGÉNESIS Y ²¹⁰Pb

Ana Carolina Ruiz-Fernández

Universidad Nacional Autónoma de México Instituto de Ciencias del Mar y Limnología México

Joan-Albert Sanchez-Cabeza

Organismo Internacional de la Energía Atómica Laboratorios del Medio Marino, Mónaco

6.1. INTRODUCCIÓN

Una de las preguntas básicas cuando estudiamos cores para realizar reconstrucciones históricas de cambios ambientales es si los perfiles de ²¹⁰Pb y metales pesados representan las distribuciones temporales reales o si han sido afectados por procesos diagenéticos. El término diagénesis sedimentaria se refiere a los procesos que ocurren en el sedimento durante y después de su formación [1]. Estos procesos pueden ser físicos (como la pérdida de agua en lodos arcillosos por compactación), biogeoquímicos (como la descomposición de la materia orgánica) o biológica (por ejemplo, la ingestión de sedimentos por la infauna). En este capítulo nos referiremos específicamente a los procesos diagenéticos provocados por el establecimiento de una zonación vertical de condiciones redox [2] y sus efectos sobre las concentraciones de Fe, Mn y otros metales redox-sensibles asociados.

Las condiciones redox (definidas por el potencial redox Eh) de los sedimentos están controladas principalmente por la descomposición bacteriana de la materia orgánica sedimentaria, y están limitadas por la tasa de suministro de la materia orgánica (producción primaria u otras fuentes) y la tasa a la que esta se acumula (tasa de acumulación de materia orgánica). Durante la descomposición bacteriana se produce una secuencia de reacciones que involucra una serie sucesiva de oxidantes (o aceptores de electrones) entre los cuales el O_2 es el oxidante primario. Sin embargo, cuando el O_2 disuelto se ha consumido y el potencial redox ha disminuido lo suficiente para favorecer al oxidante más eficiente, la descomposición de la materia orgánica puede continuar por medio de fuentes de oxidantes secundarias (diagénesis subóxica). Estos oxidantes son utilizados en el orden siguiente (Tabla 6.1; Figs 6.1 y 6.2):

 $NO_{3}^{-} > MnO_{2} > Fe_{2}O_{3}$ (ó FeOOH) $> SO_{4}^{2-}$

TABLA 6.1.	REACCIONES	ESTEQUIOM	ÉTRICAS DE	E OXIDACIÓN	NDE LA MAT	ERIA ORGANICA
------------	------------	-----------	------------	-------------	------------	---------------

Proceso Redox	Reacción
Respiración aeróbica	$(CH_2O)_x(NH_3)_y(H_3PO_4)_z + (x+2y)O_2 \rightarrow xCO_2 + (x+y)H_2O + yHNO_3 + zH_3PO_4$
Reducción de nitratos	$5(CH_2O)_x(NH_3)_y(H_3PO_4)_z + 4xNO_3^{-3} \rightarrow xCO_2 + 3xH_2O + 4xHCO_3^{-} + 2xN_2 + 5yNH_3 + 5zH_3PO_4$
Reducción de manganeso	$(CH_2O)_x (NH_3)_y (H_3PO_4)_z + 2xMNO_2(s) + 3xCO_2 + xH_2O \rightarrow 2xMn^{2+} + 4xHCO_3^- + yNH_3 + zH_3PO_4$
Reducción de hierro	$(CH_2O)_x (NH_3)_y (H_3PO_4)_z + 4xFe(OH)_3 + 3xCO_2 + xH_2O \rightarrow 4xFe^{2+} + 8xHCO_3^- + 3xH_2O + yNH_3 + zH_3PO_4$
Reducción de sulfato	$2(\mathrm{CH}_{2}\mathrm{O})_{x}(\mathrm{NH}_{3})_{y}(\mathrm{H}_{3}\mathrm{PO}_{4})_{z} + x\mathrm{SO}_{4}^{2-} \rightarrow x\mathrm{H}_{2}\mathrm{S} + 2x\mathrm{HCO}_{3}^{-} + 2y\mathrm{NH}_{3} + 2z\mathrm{H}_{3}\mathrm{PO}_{4}$
Producción de metano	$(CH_2O)_x(NH_3)_y(H_3PO_4)_z \rightarrow xCH_4 + xCO_2 + 2yNH_3 + 2zH_3PO_4$

Fuente: Tromp et al. (1995).



FIG. 6.1. Representación esquemática de la secuencia de uso de agentes oxidantes en sedimentos. Fuente: adaptada de [17].

Las fluctuaciones del potencial redox en los sedimentos con la profundidad y la participación de los óxidos de Fe y Mn como oxidantes secundarios provocan la disolución de sus fases sólidas en la zona subóxica, causan la movilidad de los metales que se disuelven en la columna sedimentaria hacia la superficie y su reprecipitación como oxihidróxidos de Fe y Mn en la interfase óxica [3]. Los óxidos de Mn comienzan a disolverse en sedimentos ligeramente oxidantes (ligeramente por debajo de +250 o +300 mV [4]), el Mn²⁺ puede difundir hacia la superficie y precipitar como oxihidróxido de Mn en la zona más fuertemente oxidante de la columna sedimentaria. Los óxidos de Fe se disuelven en condiciones reducidas (por debajo de +100 mV), el Fe²⁺ (reducido) difunde hacia la superficie y precipita como oxihidróxido de Fe en la parte ligeramente oxidante de la secuencia sedimentaria [5]. Por ello, los cores pueden presentar máximos de concentración total de Fe y Mn cerca de la interfase agua–sedimento por acumulación de los precipitados autigénicos. La zona de reducción de Fe aparece usualmente a mayor profundidad que la de Mn porque:

- los óxidos de Fe se utilizan como agente oxidante en la mineralización de la materia orgánica únicamente
- cuando los otros aceptores de electrones (O_2, NO_3^-) , óxidos de Mn) se han consumido [7], y
- el Fe requiere de condiciones menos oxidantes que las de Mn para reprecipitar.

Los oxihidróxidos de Fe y Mn son dos de los cuatro repositorios más importantes de metales pesados en el ambiente sedimentario: $MnO_2 >$ sustancias húmicas $> Fe(OH)_3 >$ minerales arcillosos [8]. Inmediatamente después de su formación son capaces de capturar metales de transición no detríticos tales como Pb, Cr y Cu (en oxihidróxidos de Fe) y Zn, Cd y Pb (en oxihidróxidos de Mn) [9]. La captura de metales, por coprecipitación y/o adsorción sobre los óxidos de Fe y Mn puede causar altas concentraciones de metales removilizados en una zona



FIG. 6.2. Secuencia de reacciones diagenéticas en sedimentos. Fuente: adaptada de [33].

óxica bien definida [4]. Esta fracción autigénica de oxihidróxidos de Fe y Mn rara vez representa más que un pequeño porcentaje del total encontrado en los sedimentos, si bien en algunos casos puede llegar a representar hasta el 10–50% del contenido en los sedimentos localizados en la zona óxica de la columna sedimentaria [10].

6.2. DIAGÉNESIS DE ²¹⁰Pb

Dado que los modelos de fechado con ²¹⁰Pb requieren que se cumpla la hipótesis de sistema cerrado (es decir, que el ²¹⁰Pb no se redistribuye en la columna sedimentaria después de su depósito) es necesario tener presente que, tal como puede suceder con los perfiles de Pb total u otros metales, la posible alteración diagenética de los perfiles

de ²¹⁰Pb puede también afectar las fechas obtenidas [11]. Si bien es cierto que una fracción de Pb (y por consecuencia, de ²¹⁰Pb) se encuentra asociada a la fracción de óxidos de Fe y Mn en los sedimentos (hasta el 40% según [12], y hasta el 70% según [10]) y que el ²¹⁰Pb asociado a óxidos de Fe y Mn puede ser liberado bajo cambios de condiciones redox [13–16], esta no es la única fracción a la cual el ²¹⁰Pb se asocia en los sedimentos y, por lo tanto, existen otras condiciones bajo las cuales el ²¹⁰Pb puede ser movilizado.

Existen cuatro vías para la retención de ²¹⁰Pb en los sedimentos [18]:

- 1) intercambio catiónico y complejación superficial con minerales arcillosos,
- 2) unión con grupos funcionales cargados negativamente en la materia orgánica,
- 3) adsorción a óxidos de Fe y Mn, y
- 4) formación de galena (PbS).

Cada uno de estos compartimentos puede verse afectado por diferentes factores: por ejemplo, la presencia de aniones tales como CI^- , HCO_3^- y SO_4^{2-} pueden inducir la desorción de Pb de las arcillas; aunque el ²¹⁰Pb adherido a la materia orgánica particulada generalmente permanece inmóvil una vez depositado, es posible que el ²¹⁰Pb se encuentre asociado también con la materia orgánica disuelta [19]; la oxidación de ²¹⁰PbS puede revertir ²¹⁰Pb a minerales más solubles tales como la anglesita (PbSO₄) [20]. Adicionalmente, en sedimentos reducidos el Pb (al igual que otros metales como Cu, Cd y Zn) tiende a precipitar en forma de sulfuros insolubles que son relativamente inmóviles en este tipo de ambientes [4]. A menos que ocurra una disolución oxidativa de las fases minerales sulfídicas (causadas por ejemplo por mezclado, resuspensión o bioturbación), el Pb permanecerá enterrado en el sedimento [21].

Los estudios acerca de los efectos de la diagénesis sobre los perfiles de ²¹⁰Pb son escasos y la información disponible en la literatura sobre la validez de la suposición de la inmovilidad del ²¹⁰Pb en la columna sedimentaria es más bien contradictoria. Gallon y colaboradores [22] listan algunos estudios sobre la movilidad de Pb (o ²¹⁰Pb) utilizando cámaras bénticas [23–24], aguas hipolimnéticas estratificadas [25–26] y perfiles de agua intersticial [23, 27–29] que sugieren que Pb puede ser móvil en los sedimentos. Adicionalmente, otros trabajos [13, 30–31] hacen referencia a la redistribución de ²¹⁰Pb en el interior de la columna sedimentaria a través del agua intersticial, y Benoit y Hemond [32] discuten la movilización diagenética de ²¹⁰Pb desde los sedimentos hacia las aguas suprayacentes en un lago en condiciones de anoxia.

Por otro lado, la concordancia entre los perfiles de ²¹⁰Pb y el recuento de laminaciones en ambientes lacustres [34–35] y marinos [36–37] son una evidencia particularmente convincente de la inmovilidad de ²¹⁰Pb en estos sedimentos; además de que existen muy numerosos casos satisfactorios de reconstrucciones históricas basadas en fechas obtenidas a partir de perfiles de ²¹⁰Pb [38–44] que contradicen seriamente la generalidad de las conclusiones de los estudios arriba mencionados.

Es cierto que el ²¹⁰Pb y el Pb, al igual que otros metales, pueden tener cierto grado de movilidad en los sedimentos y sus perfiles pueden estar sujetos a alteración diagenética. Sin embargo, estudios recientes siguen aportando evidencias de que los procesos diagenéticos tales como removilización, difusión molecular, bioturbación y bioirrigación tienen una influencia despreciable en la fase sólida de los perfiles de Pb [22]. Por ejemplo, Vile y colaboradores [45] en un estudio realizado en sedimentos altamente orgánicos (>90% de materia orgánica) mostraron que el Pb asociado a la materia orgánica es inmóvil, aún en condiciones de nivel freático fluctuante. Asimismo, uno de los autores que en la década de 1990s hacía mayor énfasis sobre la movilidad de ²¹⁰Pb en sedimentos [32] demuestra que los sedimentos en tres lagos de EUA se han acumulado sin movilización significativa de ²¹⁰Pb (o de metales pesados) y, que si existe algún efecto diagenético, este no influye significativamente en la estimación de las tasas de sedimentación [46]. Este estudio es particularmente interesante ya que los autores comparan medidas antiguas y recientes de ²¹⁰Pb en cores sedimentarios tomados en tres lagos de EUA, que fueron recolectados en el mismo sitio pero con una diferencia de dos décadas. Cuando los datos antiguos se corrigieron por la desintegración radiactiva de ²¹⁰Pb, los cambios en la pendiente de los perfiles de ²¹⁰Pb ocurren en la misma profundidad en cada par de cores y la profundidad a la cual se encuentran los picos de concentración de metales son concordantes.

6.3. EFECTO POTENCIAL DE LA DIAGÉNESIS SOBRE PERFILES DE ²¹⁰Pb

Es importante hacer notar que la única forma de evaluar apropiadamente el efecto de la diagénesis sobre la distribución de ²¹⁰Pb (y los metales) en la columna sedimentaria es analizar tanto la fase sólida (los sedimentos) como el agua intersticial. Ante la dificultad de realizar este tipo de análisis, es importante tener en cuenta que la diagénesis es siempre una posibilidad y debemos revisar las posibles evidencias que el perfil ofrece para demostrar o descartar la influencia de la diagénesis. Aportamos algunas consideraciones a tener en cuenta:

- Si bien el ²¹⁰Pb tiene afinidad por los oxihidróxidos de Fe y Mn, bajo condiciones de hipoxia la movilidad de Mn es menos importante y son los óxidos de Fe los que controlan principalmente la precipitación de los otros metales [47].
- Si bien el ²¹⁰Pb tiene una fuerte preferencia a asociarse con oxihidróxidos de Fe [32], se requieren condiciones fuertemente anóxicas para que estos se disuelvan y liberen al ²¹⁰Pb hacia el agua intersticial [5].
- Los óxidos de Fe y Mn no son el único sustrato al que ²¹⁰Pb puede unirse. Estudios de extracción secuencial han demostrado que el ²¹⁰Pb tiene una afinidad por otros compartimientos sedimentarios tales como los carbonatos [12] o la fracción de silicatos (arcillas; Ontiveros-Cuadras, datos no publicados), que es comparable a la afinidad por los oxihidróxidos de Fe y Mn.
- Frecuentemente se encuentran correlaciones significativas entre la distribución del contenido de Pb (y de ²¹⁰Pb) y el de la materia orgánica en los sedimentos [40, 48–50] indicando que este es un vehículo importante de secuestro de ²¹⁰Pb de la columna de agua y esta unión es muy estable. Si bien es posible que la degradación de la materia orgánica pudiera ocasionar la liberación de ²¹⁰Pb en los sedimentos, es importante recordar que, en el medio marino, la materia orgánica enterrada normalmente representa tan sólo entre el 10 y 20% de la materia orgánica no remineralizada en la columna de agua y la interfase agua-sedimento. Además, el proceso de degradación posterior, que involucraría la liberación de los metales en la columna sedimentaria, puede llegar a tener tiempos característicos muy elevados (del orden de cientos a miles de años [51]) en comparación con el periodo de tiempo de interés en los estudios de reconstrucción histórica de contaminación (~100 yr).
- Existe evidencia de que el enlace de los metales (y por ende de ²¹⁰Pb) con los óxidos de Fe no es realmente una unión directa sino que están unidos a grupos funcionales de la materia orgánica (presumiblemente sustancias húmicas) adsorbida sobre la superficie de los oxihidróxidos de Fe y no a los grupos hidroxilo de los oxihidróxidos en si mismos [3]. Una posible consecuencia de esta observación es que, aún en el caso de que exista disolución de los oxihidróxidos de Fe y Mn, las sustancias húmicas son altamente refractarias y retendrían a los metales asociados en la fase particulada del sedimento.
- La tasa de sedimentación es un factor muy determinante ya que el enterramiento rápido (p.e. tasas de acumulación sedimentaria > 0.1 cm yr⁻¹ en zonas costeras [52] y > 1.0 cm yr⁻¹ para lagos [53]) ejercen una influencia notable en la diagénesis, ya que se limita el tiempo durante el cual las capas sedimentarias permanecen en zonas de bioturbación (y consecuente oxigenación) y descomposición de la materia orgánica, que provocaría la liberación de los metales asociados.
- La materia orgánica y los óxidos de Fe y Mn tienden a formar películas que recubren las partículas de sedimentos [54–55] y, consecuentemente, la adsorción o precipitación de metales sobre la superficie de las arcillas depende del tamaño de grano del sedimento, que es normalmente el factor más importante para la evaluación de perfiles de metales [56] y, por lo tanto, de ²¹⁰Pb.

6.4. CONSEJOS PRÁCTICOS

A continuación presentamos algunos consejos prácticos que pueden ayudar a identificar la influencia de la formación de los óxidos de Fe y Mn en los perfiles sedimentarios:

— Para comenzar, es importante tener en cuenta que, en caso de existir, los picos superficiales de Mn y Fe (usualmente indicativos de la precipitación de óxidos de Fe y Mn) no sólo resultan de movilización diagenética sino que pueden resultar también del transporte por escorrentía de material terrígeno. Por lo tanto, es recomendable reconocer cuáles son las características geológicas de la cuenca de drenaje e identificar si las rocas contienen minerales ricos en Mn y Fe. Una correlación significativa (p < 0.05) de Mn y Fe con metales</p> indicadores de transporte terrígeno (tales como Al, Li y Ti) puede ser útil para identificar este proceso. Por ejemplo, las altas concentraciones de Mn en los sedimentos del mar Egeo fueron atribuidas al aporte de material terrígeno transportado por el río Vouvaris [57].

- Dado que el tamaño de grano de los sedimentos es un factor determinante en la adsorción de los metales (y por ende de ²¹⁰Pb) en los sedimentos, en el caso de perfiles atípicos es imprescindible tomar en consideración los cambios en la distribución de las fracciones de arenas, limos y arcillas en el core y verificar si la normalización de las concentraciones de ²¹⁰Pb (y los metales de interés) puede ayudar a comprender los procesos sedimentarios que están registrados en el core. Además, dado que Ti y Al están primordialmente asociados a con matrices de minerales detríticos, estos metales son poco afectados por los procesos diagenéticos redox de manera que la normalización con estos elementos debería minimizar los efectos de dilución por cambios en el tamaño de grano y permitir aislar los efectos de la movilidad del resto de los metales presentes en la columna sedimentaria [58]. Antes de realizar una normalización debe verificarse que el elemento normalizador seleccionado (p.e. Al, Ti, Li) está significativamente correlacionado con el contenido de sedimentos finos y no debe tener fuentes antropogénicas relevantes [50].
- La reconstrucción histórica derivada del método de ²¹⁰Pb siempre debe ser contrastada con algún método alternativo de corroboración, para confirmar el fechado [59]. En el caso de sospecha de que un perfil de ²¹⁰Pb esté afectado por diagénesis, debe tenerse en cuenta que el ¹³⁷Cs no es una buena opción para la validación de la cronología pues es más móvil [60–62] y soluble [63–65] que el ²¹⁰Pb. Ese hecho hace que la aparición de ¹³⁷Cs en un perfil de estas características sea aún menos fiable, debido a su difusión vertical.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a las Señoras M^a. Clara Ramírez Jáuregui y Fanny Chahine por el apoyo en la búsqueda bibliográfica, al Dr. Federico Páez Osuna por sus valiosos comentarios que ayudaron a mejorar este capítulo y al Mat. Germán Reséndiz por el apoyo en la elaboración de las figuras.

REFERENCIAS

- [1] BERNER R.A. Early Diagenesis, a theoretical approach. Princeton University Press, Princeton, N.J. (1980).
- [2] FROELICH P.N., KLINKHAMMER G.P., BENDER M.L., LUEDTKE N.A., HEATH G.R., CULLEN D., DAUPHIN P., HAMMOND D., HARTMAN B., MAYNARD V. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. Geochimica et Cosmochimica Acta 43 (1979) 1075–1090.
- [3] TESSIER A., FORTIN D., BELZILE N., DEVITRE R. R., LEPPARD G.G. Metal sorption to diagenetic iron and manganese oxyhydroxides and associated organic matter: Narrowing the gap between field and laboratory measurements. Geochimica et Cosmochimica Acta 60 (1996) 387–404.
- [4] PRESLEY B.J., TREFRY J.H. Sediment-water interactions and the geochemistry of interstitial waters. In: Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries, Eds. E. Olausson & I. Cato, Willey, England, (1980) 187–232.
- [5] SALOMONS W., FÖRSTNER U. Metals in the Hydrologic Cycle. Springer Verlag, Berlin (1984).
- [6] TROMP T.K., VAN CAPPELLEN P., KEY, R.M. A global model for the early diagenesis of organic carbon and organic phosphorus in marine sediments. Geochim. Cosmochim. Acta 59 (1995) 1259–1284.
- [7] CHESTER R. Sediment intersticial waters and diagenesis. Marine goechemistry. Unwin Hyman, London, (1990) 468–528.
- [8] DUINKER J.C. Suspended matter in estuarine: adsorption and desorption processes. Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries. Eds. Eric Olausson and Ingemar Cato. Wiley-Interscience, Bath (1980) 121–152.
- [9] SANTSCHI P., HOEHENER P., BENOIT G., BUCHHOLTZ-TEN BRINK M. Chemical processes at the sediment-water interface. Marine Chemistry 30 (1990) 269–315.
- [10] CAMPBELL P.G.C., LEWIS A.G., CHAPMAN P.M., CROWDER A. A., FLETCHER W.K., IMBER B., LUOMA S.N., STOKES P.M., WINFREY M. Biologically available metals in sediments. NRCC 27694, NRCC/CNRC Ottawa (1988).
- [11] HARDAWAY C., SHEU W.J., MERIWETHER J.R., SNEDDON J., BECK J.N. The Effect of diagenetic processes on the radiochronology of soft sediments using ²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs. Microchemical Journal 58 (1998) 127–134.
- [12] DOMINIK J., RAPIN F., VERNET J.P. Sequential chemical extractions of Pb-210, Po-210, stable Pb and other metals from marine and lacustrine sediments. Proceedings of the International conference heavy metals in the environment (1983) 1078–1081.

- [13] BENOIT G, HEMOND H.F. Evidence for diffusive redistribution of ²¹⁰Pb in lake sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 55 (1991) 1963–1975.
- [14] VON GUTEN H.R., MOSER R.N. How reliable is the ²¹⁰Pb dating method? Old and new results from Switzerland. Journal of Paleolimnology 9 (1993) 161–178.
- [15] BALISTRIERI L.S., MURRAY J.W., PAUL B. The geochemical cycling of stable Pb, ²¹⁰Pb, and ²¹⁰Po in seasonally anoxic Lake Sammamish, Washington, USA. Geochimica et Cosmochimica Acta 59 (1995) 4845–4861.
- [16] CANFIELD D.E., GREEN W.J., NIXON P. ²¹⁰Pb and stable lead through the redox transition zone of an Antarctic lake. Geochimica et Cosmochimica Acta 59 (1995) 2459–2468.
- [17] EMERSON S., HEDGES J. Sediment diagenesis and benthic flux. Treatise on Geochemistry 6, Ed. Henry Elderfield, Elsevier, Amsterdam (2003) 293–319.
- [18] WOLFE A.P., MILLER G.H., OLSEN C.A., FORMAN S.L., DORAN P.T., HOLMGREN S.U. Geochronology of high latitude lake sediments. In: Long-term Environmental Change in Arctic and Antarctic Lakes, Eds: R. Pienitz, M.S.V. Douglas and J.P. Smol, Springer, Netherlands (2004) 19–52.
- [19] COOPER L.W., GREBMEIER J.M., LARSEN I.L., SOLIS C., OLSEN C.R. Evidence for redistribution of ¹³⁷Cs in Alaskan tundra, lake, and marine sediments. Science of the Total Environment 160–161 (1995) 295–306.
- [20] DAMMAN A. Distribution and Movement of Elements in Ombrotrophic Peat Bogs. Oikos 30 (1978) 480–495.
- [21] CANAVAN R.W., VAN CAPPELLEN P., ZWOLSMAN J.J.G., VAN DEN BERG G.A., SLOMP C.P. Geochemistry of trace metals in a fresh water sediment: Field results and diagenetic modeling. Science of the Total Environment 381 (2007) 263–279.
- [22] GALLON C., TESSIER A., GOBEIL C., MA. ALFARO-DE LA TORRE C. Modeling diagenesis of lead in sediments of a Canadian Shield lake. Geochimica et Cosmochimica Acta 68 (2004) 3531–3545.
- [23] SAKATA M. Diagenetic remobilization of manganese, iron, copper and lead in anoxic sediment of a freshwater pond. Water Research 19 (1985) 1033–1038.
- [24] WESTERLUND S.F.G., ANDERSON L.G., HALL P.O.J., IVERFELDT A., RUTGERS VAN DER LOEFF M.M., SUNDBY B. Benthic fluxes of cadmium, copper, nickel, zinc and lead in the coastal environment. Geochimica et Cosmochimica Acta 50 (1986) 1289–1296.
- [25] TALBOT R.W., ANDREN A.W. Seasonal variations of ²¹⁰Pb and ²¹⁰Po concentrations in an oligotrophic lake. Geochimica et Cosmochimica Acta 48 (1984) 2053–2063.
- [26] SIGG L. Metal transfer mechanisms in lakes; the role of settling particles. In: Chemical Processes in Lakes. Ed. W. Stumm, Wiley Interscience (1985) 283–310.
- [27] CARIGNAN R., NRIAGU J.O. Trace metal deposition and mobility in the sediments of two lakes near Sudbury, Ontario. Geochimica et Cosmochimica Acta 49 (1985) 1753–1764.
- [28] MORFETT K., DAVISON W., HAMILTON-TAYLOR J. Trace metal dynamics in a seasonally anoxic lake. Environmental Geology Water Science 11 (1988) 107–114.
- [29] DAVIS A., GALLOWAY J.N. Distribution of Pb between sediments and pore water in Woods Lake, Adirondack State Park, New York, U.S.A. Applied Geochemistry 8 (1993) 51–65.
- [30] GUOJANG W., SANTSCHI P.H., FARRENKOTHEN K., STURM M., SCHULER C. Postdepositional remobilization of Pb-210 in freshwater sediments? Eos, Transactions. American Geophysical Union 65 (1984) 941.
- [31] ERTEN H.N., VON GUNTEN H.R., ROSSLER E., STURM M. Dating of sediments from Lake Zurich (Switzerland) with ²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs. Schweiz. Hydrology 47 (1985) 5–11.
- [32] BENOIT G., HEMOND H.F. Po-210 and Pb-210 remobilization from lake sediments in relation to iron and manganese cycling. Environmental Science and Technology 24 (1990), 1224–1234.
- [33] CHESTER R. Marine Geochemistry, 2nd ed. Blackwell Science Ltd., Oxford, (2000) 357–404.
- [34] APPLEBY P.G., OLDFIELD F., THOMPSON R., HUTTUNEN P., TOLONEN K. ²¹⁰Pb dating of annually laminated lake sediments from Finland. Nature 280 (1979) 53–55.
- [35] CRUSIUS J., ANDERSON R.F. Evaluating the mobility of ¹³⁷Cs, ²³⁹⁺²⁴⁰Pu and ²¹⁰Pb from their distributions in laminated lake sediments. Journal of Paleolimnology 13 (1995) 119–141.
- [36] KOIDE M., SOUTAR A., GOLDBERG E.D. Marine geochronology with ²¹⁰Pb. Earth Planetary Science Letters 14 (1972) 442–446.
- [37] CRUSIUS J., ANDERSON R.F. Immobility of ²¹⁰Pb in Black Sea sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 55 (1991) 327–333.
- [38] ROBBINS J.A., EDGINGTON D.N., KEMP A.L.W. Comparative ²¹⁰Pb, ¹³⁷Cs, and pollen geochronologies of sediments from Lakes Ontario and Erie. Quaternary Research 10 (1978) 2, 256–278.
- [39] HEYVAERT A.C., REUTER J.E., SLOTTON D.G., GOLDMAN C.R. Paleolimnological Reconstruction of Historical Atmospheric Lead and Mercury Deposition at Lake Tahoe, California–Nevada. Environmental Science and Technology 34 (2000) 3588–3597.
- [40] RUIZ-FERNÁNDEZ A. C., PÁEZ-OSUNA F., URRUTIA-FUCUGAUCHI J., PREDA M., RENAULT I. Historical trace metal fluxes in the Mexico City Metropolitan Zone as evidenced by a sedimentary record from the Espejo de los Lirios lake. Journal of Environmental Monitoring 6 (2004) 473–480.

- [41] SANDERS R.H., COALE K.H., GILL G.A., ANDREWS A.H., STEPHENSON M. Recent increase in atmospheric deposition of mercury to California aquatic systems inferred from a 300-year geochronological assessment of lake sediments. Applied Geochemistry 23 (2008) 399–407.
- [42] DÍAZ-ASENCIO M., ALONSO-HERNÁNDEZ C.M., BOLANOS-ÁLVAREZ Y., GÓMEZ-BATISTA M., PINTO V., MORABITO R., HERNÁNDEZ-ALBERNAS J.I., ERIKSSON M., SANCHEZ-CABEZA J.A. One century sedimentary record of Hg and Pb pollution in the Sagua estuary (Cuba) derived from ²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs chronology. Marine Pollution Bulletin 59 (2009) 108–115.
- [43] KADING T.J., MASON R.P., LEANER J.J. Mercury contamination history of an estuarine floodplain reconstructed from a ²¹⁰Pb-dated sediment core (Berg River, South Africa). Marine Pollution Bulletin **59** (2009) 116–122
- [44] RUIZ-FERNÁNDEZ A.C., HILLAIRE-MARCEL C., DE VERNAL A., MACHAIN-CASTILLO M.L., VÁSQUEZ L., GHALEB B., ASPIAZU-FABIÁN J.A., PÁEZ-OSUNA F. Changes of coastal sedimentation in the Gulf of Tehuantepec, South Pacific Mexico, over the last 100 years from short-lived radionuclide measurements. Estuarine, Coastal and Shelf Science 82 (2009) 525–536.
- [45] VILE M.A., KELMAN WIEDER R., NOVAK M. Mobility of Pb in Sphagnum-derived peat. Biogeochemistry 45 (1999) 35-52.
- [46] BENOIT G., ROZAN T.F.²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs dating methods in lakes: a retrospective study. Journal of Paleolimnology 25 (2001) 455–465.
- [47] SHAW T.J., GIESKES J.M., JAHNKE, R.A. Early diagenesis in differing depositional environments: The response of transition metals in pore water. Geochimica et Cosmochimica Acta, 54 (1990) 1233–1246.
- [48] MOORE W.S., DYMONDT J. Correlation of ²¹⁰Pb removal with organic carbon fluxes in the Pacific Ocean. Nature 331 (1988) 339–341.
- [49] LEGELEUX F., REYSS J.L., ETCHEBER H., KHRIPOUNOFF A. Fluxes and balance of ²¹⁰Pb in the tropical northeast Atlantic: EUMELI Program. Deep-sea research, Part 1, Oceanographic research papers 43 (1996) 1321–1341.
- [50] MIL-HOMENS M., STEVENS R.L., BOER W., ABRANTES F., CATO I. Pollution history of heavy metals on the Portuguese shelf using ²¹⁰Pb-geochronology. Science of the Total Environment 67 (2006) 66–480.
- [51] RUIZ-FERNÁNDEZ A.C., PÁEZ-OSUNA F., MACHAIN-CASTILLO M.L., ARELLANO-TORRES E. ²¹⁰Pb geochronology and trace metal fluxes (Cd, Cu and Pb) in the Gulf of Tehuantepec, South Pacific of Mexico. Journal of Environmental Radioactivity 76 (2004) 161–175.
- [52] STEIN R. Organic carbon content/sedimentation rate relationship and its paleoenvironmental significance for marine sediments. Geo-Marine Letters 10 (1990) 37–44.
- [53] CALLENDER E. Geochemical effects of rapid sedimentation in aquatic systems: minimal diagenesis and the preservation of historical metal signatures. Journal of Paleolimnology 23 (2000) 243–260.
- [54] BERGAMASCHI B.A., TSAMAKIS E., KEIL R.G., EGLINTON T.I., MONTLUCON D.B., HEDGES J.I. The effect of grain size and surface area on organic matter, lignin and carbohydrate concentration, and molecular compositions in Peru Margin sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 61 (1997) 1247–1260.
- [55] GALAN E., GOMEZ-ARIZA J.L., GONZALEZ I., FERNANDEZ-CALIANI J.C., MORALES E., GIRALDEZ I. Heavy metal partitioning in river sediments severely polluted by acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt. Applied Geochemistry 18 (2003) 409–421.
- [56] RIDGWAY J., SHIMMIELD G.B. Estuaries as repositories of historical contamination and their impact on shelf seas. Estuarine and Continental Shelf Science 55 (2002) 903–928.
- [57] GAVRIIL A.M., ANGELIDIS M.O. Metal diagenesis in a shallow semi-enclosed marine system in the Aegean Sea, Greece. Estuarine and Coastal Shelf Science 70 (2006) 487–498.
- [58] BROWN E.T., CALLONNEC L.L., GERMAN C.R. Geochemical cycling of redox-sensitive metals in sediments from Lake Malawi: A diagnostic paleotracer for episodic changes in mixing depth Geochimica et Cosmochimica Acta 64 (2000) 20, 3515–3523.
- [59] SMITH J.N. Why should we believe ²¹⁰Pb sediment geochronologies? Journal of Environmental Radioactivity 55 (2001) 2, 121–123.
- [60] DAVIS R., HESS T., NORTON S., HANSON D., HOAGLAND K., ANDERSON D. ¹³⁷Cs and ²¹⁰Pb dating of sediment from soft-water lakes in New England (U.S.A) and Scandinavia, a failure of ¹³⁷Cs dating. Chemical Geology 44 (1984) 151–185.
- [61] AVERY S.V. Fate of Caesium in the Environment: Distribution between the Abiotic and Biotic Components of Aquatic and Terrestrial Ecosystems. Journal of Environmental Radioactivity 30 (1996) 2, 139–171.
- [62] FOSTER I.D.L., MIGHALL T.M., PROFFITT H., WALLING D.E., OWENS P.N. Post-depositional ¹³⁷Cs mobility in the sediments of three shallow coastal lagoons, SW England. Journal of Paleolimnology 35 (2006) 881–895.
- [63] PATEL B., PATEL S., PAWAR S. Desorption of radioactivity from near-shore sediment. Estuarine Coastal Marine Science 7 (1978) 49.
- [64] STANNERS D.A., ASTON S.R. Factors controlling the interactions of ¹³⁷Cs with suspended and deposited sediments in estuarine and coastal environments. In: Impacts of radionuclide releases into the marine environment. International Atomic Energy Agency, Vienna (1981) 131–141.
- [65] APPLEBY P.G. Chronostratigraphic techniques in recent sediments in tracking environmental change using lake sediments. In: Basin Analysis, Coring, and Chronological Techniques. Eds. William M. Last, John P. Smol., Springer Netherlands (2001) 171–203.

7. MODELOS DE FECHADO POR ²¹⁰Pb

Joan-Albert Sanchez-Cabeza

Organismo Internacional de la Energía Atómica Laboratorios del Medio Marino, Mónaco

Ana Carolina Ruiz-Fernández

Universidad Nacional Autónoma de México Instituto de Ciencias del Mar y Limnología México

7.1. INTRODUCCIÓN

El ²¹⁰Pb_{ex} presente en los sedimentos, independientemente de su origen (ver Capítulo 2), decae siguiendo la ley de la desintegración radiactiva. Si la tasa de acumulación del sedimento y el flujo de ²¹⁰Pb son constantes y no hay procesos de redistribución del ²¹⁰Pb_{ex} en el sedimento, un perfil de ²¹⁰Pb_{ex} debería ser perfectamente exponencial. Aunque algunas de estas condiciones no se cumplen en todos los casos y los perfiles observados no sean casi nunca perfectamente exponenciales, los modelos de fechado por ²¹⁰Pb descritos en este capítulo permiten obtener fechados válidos, como por ejemplo los mostrados en el Capítulo 9.

En todo caso, los modelos descritos deben ser entendidos como herramientas de interpretación y las fechas obtenidas como estimaciones que deben ser corroboradas mediante observaciones alternativas. Recomendamos al lector profundizar en los temas descritos en este capítulo leyendo las referencias y bibliografía al final del mismo.

En todo fechado se debe cumplir la hipótesis de sistema cerrado. En el caso del fechado de sedimentos esto implica que el radionúclido utilizado quede integrado en la matriz analizada sin ser afectado por procesos de redistribución. No abordamos en este capítulo los casos de sedimentos mezclados o que presenten evidencia de movilidad por diagénesis, si bien consideramos que en algunas circunstancias se pueden obtener estimaciones de las tasas de acumulación pero no de las edades de formación.

A partir del primer uso publicado del ²¹⁰Pb como herramienta de fechado de cores de hielo [1], diferentes autores desarrollan modelos adecuando las condiciones para el fechado de sedimentos. En este capítulo describimos los modelos más ampliamente utilizados, los cuales se basan en hipótesis sobre el flujo de ²¹⁰Pb_{ex} a la superficie del sedimento, la tasa de de acumulación y la concentración inicial de ²¹⁰Pb_{ex} en los sedimentos superficiales. Los modelos que describimos han recibido nomenclaturas diferentes e incluso contradictorias [2–5]. Para facilitar la lectura del capítulo proponemos una nomenclatura basada en las hipótesis fundamentales de cada modelo (no en su aplicación) y hemos homogeneizado la nomenclatura utilizada. Si bien el modelo más comúnmente utilizado para fechar sedimentos es el CF (*Constant Flux* — Flujo Constante), comúnmente conocido como CRS (*Constant Rate of Supply*), el modelo a utilizar depende del perfil de ²¹⁰Pb_{ex} observado y de la validez de las hipótesis de cada modelo en el área de estudio. En el Capítulo 12 damos recomendaciones prácticas para realizar el fechado de un core.

7.2. PARÁMETROS BÁSICOS

Con las definiciones de todos los parámetros y magnitudes incluimos las unidades en el Sistema Internacional, si bien las unidades más comúnmente utilizadas pueden ser otras (por ejemplo cm para profundidad). Entre la diversa información necesaria para realizar el fechado de un core se encuentran constantes físicas y datos relativos al muestreo del core:

--- $T_{1/2} = 22.23 \pm 0.12 \text{ yr } [6]$: período de semidesintegración del ²¹⁰Pb (yr) --- $\lambda = 0.03118 \pm 0.00017 \text{ yr}^{-1}$: constante de desintegración del ²¹⁰Pb (yr⁻¹) --- S: superficie de la sección transversal del core (m²)



FIG. 7.1. Esquema de las variables utilizadas en este capítulo.

— T(0): fecha de muestreo (A.D.), donde A.D. es el año de calendario (Anno Domini) — k: utilizamos esta letra para denotar una constante genérica.

7.3. DEFINICIONES

Para la aplicación de los modelos descritos es necesario entender el significado de las variables utilizadas. Dado que los modelos utilizan nomenclaturas similares, hemos unificado la notación (Fig. 7.1). Por ejemplo, C_i es la concentración media de ²¹⁰Pb_{ex} en la sección i (determinada experimentalmente) y que habitualmente se asigna al centro geométrico de la sección. Aunque esto no es estrictamente correcto, se trata de una buena aproximación cuando el espesor de la sección es pequeño en comparación con la profundidad de penetración del ²¹⁰Pb_{ex}. C(i)indica la concentración de ²¹⁰Pb_{ex} en la capa (i) y no se puede determinar experimentalmente. Idealmente C(i) es una función continua, de ahí que la función sea integrada en alguno de los modelos (apartado 7.5.3).

7.3.1. Profundidad y masa

Para tener en cuenta la compactación de los sedimentos [3,7] es necesario realizar el fechado en función de la profundidad másica (kg m⁻²) y no de la profundidad (m).

- z_i : profundidad media de la sección i (m), donde $z_i = \frac{z(i-1) + z(i)}{2}$
- -z(i): profundidad de la capa (i) (m)
- Δz_i : espesor de la sección i (m), donde $\Delta z_i = z(i) z(i-1)$
- $-\Delta m_i$: masa de la sección i (kg), determinada experimentalmente
- m_i : profundidad másica media de la sección i (kg m⁻²), donde $m_i = \frac{m(i-1) + m(i)}{2}$
- -m(i): profundidad másica de la capa (i) (kg m⁻²)

Los valores de m(i) se obtienen a partir de los valores experimentales como:

$$m(i) = \sum_{j=1}^{j=i} \frac{\Delta m_j}{S}$$
(1)

Si no conocemos las masas M_j pero si la densidad de cada sección ρ_j (kg m⁻³), podemos calcular m(i) también como:

$$m(i) = \sum_{j=1}^{j=i} \rho_j S \Delta z_j \tag{2}$$

Los valores de m_i se calculan como el promedio de los de la capa superior e inferior. La densidad de una sección *j* (en inglés, *dry bulk density*) se calcula fácilmente como

$$\rho_{j} = \frac{\Delta m_{j}}{S \Delta z_{j}}$$

7.3.2. Tiempo

Las magnitudes relacionadas con el tiempo son:

-t(i): edad de la capa (i). Debemos notar que estrictamente t(0) = 0 yr

— T(i): fecha de calendario de la capa (i) (A.D.), que se calcula como:

$$T(i) = T(0) - t(i)$$
 (3)

 $-\Delta t_i$: período de formación de la sección i (yr), que se calcula como:

$$\Delta t_i = t(i) - t(i-1) \tag{4}$$

— t_i: edad media de la sección i (yr)

- T_i: fecha de calendario media de la sección i (A.D.), que se calcula como:

$$T_i = T(0) - t_i \tag{5}$$

7.3.3. Concentraciones

Todos los modelos se basan en el uso del exceso de la actividad de ²¹⁰Pb [8]:

--- 210 Pb total = 210 Pb --- 210 Pb de base = 226 Ra --- 210 Pb en exceso = 210 Pb_{ex}

Entonces:

$${}^{210}Pb_{ex} = {}^{210}Pb - {}^{226}Ra$$

El ²²⁶Ra puede:

- ser medido para cada sección (por ejemplo mediante espectrometría γ).
- calculado como el promedio de las concentraciones de ²¹⁰Pb en el fondo del core si al menos tres secciones muestran una actividad aproximadamente constante (dentro de la incertidumbre de la medida [9]).
- obtenido mediante extrapolación de las secciones del fondo del perfil si este muestra un comportamiento exponencial. El valor obtenido mediante esta última técnica puede tener una alta incertidumbre debido a las bajas actividades del ²¹⁰Pb al final del perfil.

(6)

- C_i : concentración de ²¹⁰Pb_{ex} en la sección i (Bq kg⁻¹) - $C_i(t=0)$: concentración de ²¹⁰Pb_{ex} en la sección i en el momento de su formación (Bq kg⁻¹) - C(i): concentración de ²¹⁰Pb_{ex} en la capa (i) (Bq kg⁻¹)

- -C(i, t=0): concentración de ²¹⁰Pb_{ex} en la capa (i) en el momento de su formación (Bq kg⁻¹)

Experimentalmente conocemos la concentración de ²¹⁰Pb_{ex} en una sección pero no en una capa.

7.3.4. Actividades

Las actividades de ²¹⁰Pb_{ex} utilizadas son:

 $-\Delta A_i$: actividad por unidad de área (o depósito) de ²¹⁰Pb_{ex} en la sección i (Bq m⁻²), que se calcula como:

$$\Delta A_i = \frac{C_i \ \Delta m_i}{S} \tag{7}$$

-A(i): actividad acumulada por unidad de área (depósito acumulado) debajo de la capa (i) (Bq m⁻²), que se calcula como:

$$A(i) = \sum_{j=i+1}^{j=\infty} \Delta A_j \tag{8}$$

- $-\Delta A_i$ (t=0): actividad por unidad de área (depósito) de ²¹⁰Pb_{ex} en la sección i en el momento de su formación $(Bq m^{-2})$
- -A (*i*, t=0): actividad acumulada por unidad de área (depósito) de ²¹⁰Pb_{ex} bajo la capa (i) en el momento de su formación (Bq m⁻²)
- -I = A(0): inventario total de ²¹⁰Pb_{ex} en el core (Bq m⁻²)

Tasas de acumulación de sedimentos 7.3.5.

Existe gran variedad de definiciones que describen la tasa de sedimentación (lineal o en masa) de un sedimento. En inglés, cuando se expresa en unidades de m yr⁻¹ se utilizan términos como "sedimentation rate", "sediment accumulation rate", "linear sedimentation rate", "accretion rate", etc., y cuando se expresa en unidades de kg m⁻² yr⁻¹ se utilizan términos como "mass flux", "mass accumulation rate", "sediment flux", "sediment mass flux", etc. Si bien los términos más utilizados (Google ScholarTM) son "sedimentation rate", "accretion rate" y "mass flux", estos no se refieren a las magnitudes aquí descritas. Por ejemplo, "sedimentation rate" puede también indicar la velocidad vertical de sedimentación de partículas en un medio líquido y es muy utilizada en Medicina (por ejemplo para sedimentación de partículas en sangre).

Hemos optado por los términos siguientes:

- -s: tasa de acumulación sedimentaria ("sediment accumulation rate" SAR) (m yr⁻¹)
- -r: tasa de acumulación másica ("mass accumulation rate" MAR) (kg m⁻² yr⁻¹)
- $-s_i$: tasa de acumulación sedimentaria media de la sección i (m yr⁻¹)
- $-r_i$: tasa de acumulación másica media de la sección i (kg m⁻² yr⁻¹)
- -s(i): tasa de acumulación sedimentaria de la capa (i) (m yr⁻¹)
- -r(i): tasa de acumulación másica de la capa (i) (kg m⁻² yr⁻¹)

Las tasas de acumulación sedimentaria y másica son proporcionales:

 $r = s \cdot \rho$

7.3.6. Flujos

Los flujos de ²¹⁰Pb_{ex} al sedimento son:

-f(t): flujo a la superficie del sedimento en función del tiempo (Bq m⁻² yr⁻¹) $-f_i$: flujo medio durante la formación de la sección i (Bq m⁻² yr⁻¹) -f(i): flujo en el momento de la formación de la capa (i) (Bq m⁻² yr⁻¹)

7.4. EXPRESIONES GENERALES

En esta sección introducimos expresiones que son de tipo genérico, es decir que no dependen del modelo de fechado utilizado.

7.4.1. Desintegración radiactiva del ²¹⁰Pb

Una vez formada la sección i, la concentración de ²¹⁰Pb_{ex} disminuye exponencialmente siguiendo la ley de la desintegración radiactiva:

$$C_i = C_i \left(t = 0\right) e^{-\lambda t} \tag{10}$$

Igualmente, para la actividad acumulada por unidad de área en la sección i:

$$\Delta A_i = \Delta A_i \left(t = 0 \right) e^{-\lambda t} \tag{11}$$

y para la actividad acumulada por unidad de área bajo la capa (i):

$$A(i) = A(i,t=0) e^{-\lambda t}$$
⁽¹²⁾

Los valores iniciales de las concentraciones $C_i(t = 0)$ y actividades acumuladas $\Delta A_i(t = 0)$ y A(i, t = 0) no pueden ser determinadas experimentalmente y, por lo tanto, no se puede determinar t a partir de las ecuaciones anteriores.

7.4.2. Concentración de ²¹⁰Pb_{ex} en una capa o sección

Cuando se forma la capa de sedimento (i), la concentración de $^{210}Pb_{ex}$ incorporado en la misma se puede calcular como [8]:

$$C(i,t=0) = \frac{f(i)}{r(i)}$$
⁽¹³⁾

Esta expresión es el origen de las hipótesis en que se basan los modelos de fechado. El análisis dimensional puede ayudar a comprenderla:

$$\left[\frac{f(i)}{r(i)}\right] = \frac{Bq \, m^{-2} y^{-1}}{kg \, m^{-2} y^{-1}} = Bq \, kg^{-1} = [C(i)]$$

donde los corchetes [] indican las unidades de la expresión.

De igual forma, para la formación de la sección i:

$$C_i\left(t=0\right) = \frac{f_i}{r_i} \tag{14}$$

Según la ley de la desintegración radiactiva, para la capa (i), igual que para la sección i (ecuación 10):

$$C(i) = C(i, t = 0)e^{-\lambda t} = \frac{f(i)}{r(i)}e^{-\lambda t}$$
(15)

y para la sección i:

$$C_i = C_i \left(t = 0\right) e^{-\lambda t} = \frac{f_i}{r_i} e^{-\lambda t}$$
(16)

Dado que no se conocen los valores de f(i)/r(i), $f_i \circ r_i$ no se puede determinar t a partir de las ecuaciones anteriores.

7.4.3. Tasas de acumulación

Podemos calcular la tasa de acumulación másica media de una sección i como:

$$r_i = \frac{\Delta m_i}{\Delta t_i} \tag{17}$$

y la tasa de acumulación sedimentaria:

$$s_i = \frac{\Delta z_i}{\Delta t_i} \tag{18}$$

De forma genérica, la tasa de acumulación másica de una la capa (i) es:

$$r(i) = \frac{dm(i)}{dt} \tag{19}$$

y la tasa de acumulación másica media desde la superficie hasta la capa (i) es:

$$r(i) = \frac{m(i)}{t} \tag{20}$$

7.5. MODELOS DE FECHADO

Los modelos de fechado son habitualmente utilizados para:

- obtener un modelo de edad, es decir, la edad de cada capa o sección en función de la profundidad;

— calcular tasas de acumulación (s, r);

- estimar tasas de mezcla de los sedimentos.

No abordamos en el presente trabajo los sedimentos mezclados pues no pueden ser utilizados en estudios de reconstrucción histórica, si bien pueden ser utilizados para obtener tasas de acumulación medias. Recordemos también que en todos los trabajos de cronología se debe cumplir la hipótesis de "sistema cerrado".

Como hemos visto en la sección 7.4, no es posible obtener fechas a partir de las ecuaciones anteriores pues existen magnitudes cuyo valor desconocemos. Para resolver este problema utilizamos hipótesis que simplifican las ecuaciones y permiten obtener fechas.

7.5.1. Modelo de Actividad Constante (CA)

Describimos en esta sección el modelo de Actividad Constante (*Constant Activity* – CA [1]) o de Concentración Inicial Constante (*Constant Initial Concentration* – CIC [1–2,7,10–12]. De la ecuación 14 la hipótesis más simple que podemos plantear es que el cociente f_i/r_i (y no cada término independientemente) sea constante:

$$\frac{f_i}{r_i} = k \tag{21}$$

Según esta hipótesis, la concentración de 210 Pb_{ex} de cada sección i en el momento de su formación es la misma y la denominamos C_0 :

$$C_i(t=0) = k \equiv C_0 \tag{22}$$

De forma parecida, podemos llegar a la conclusión de que la concentración inicial de cada capa (i) también es constante e igual a C_0 .

Con esta hipótesis podemos ahora escribir la ecuación 10 como:

$$C_i = C_0 e^{-\lambda t} \tag{23}$$

y por lo tanto:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{C_0}{C_i}$$
(24)

Dado que el ²¹⁰Pb_{ex} se está desintegrando durante el tiempo que transcurre para la formación de una capa (i), la concentración medida de la capa 1 (C_I) no corresponde estrictamente al valor de C_0 . Este problema puede ser resuelto con diversas estrategias:

- Determinar experimentalmente el valor de C_0 . Es difícil obtener muestras representativas del sedimento consolidado recién formado y por lo tanto esta técnica es poco utilizada. Sin embargo el uso de trampas de sedimento cerca de la superficie del mismo o la cuidadosa recogida de la lámina superficial del sedimento, pueden servir para estimar C_0 [1,8].
- Determinar C_0 por extrapolación. Si bien esta es una técnica poco utilizada, puede ser útil para cálculos preliminares. Si la función que describe el perfil de concentraciones C_i decrece monótonamente y las secciones representan una pequeña fracción del perfil, entonces podemos aproximar la función por segmentos lineales. En el caso de que las secciones tengan el mismo espesor (z(1) z(0) = z(2) z(1)), podemos deducir que (Fig. 7.2):

$$C_0 = \frac{1}{2} \left(3C_1 - C_2 \right) \tag{25}$$



FIG. 7.2. Cálculo de C_0 y concentraciones de otras capas.

y la concentración de cada capa (i):

$$C(i) = \frac{1}{2} (C_i + C_{i+1})$$
(26)

— Obtener C_0 *por regresión*. En el caso de que la relación entre los logaritmos de las concentraciones y el espesor másico (ln $C_i = f(m_i)$) sea lineal (al menos en las secciones más superficiales), podemos obtener el valor de C_0 ajustando una recta de regresión [11,16]. La ordenada en el origen es $a = \ln C_0$ y por lo tanto $C_0 = e^a$.

Cuando realizamos una regresión estamos asumiendo implícitamente que no tan sólo la concentración inicial es constante, sino también la tasa de acumulación másica en las secciones superficiales utilizadas en el ajuste. Estas condiciones son tan sólo compatibles con las hipótesis del modelo CFCS, como veremos más adelante. Sin embargo, las estrategias descritas permiten estimar fechas para cada sección a través de la ecuación 24. Podemos considerar que la estrategia *b*) es un caso particular de la estrategia *c*) cuando se utilizan sólo dos puntos.

Independientemente de la estrategia utilizada, el modelo CA tiene otros problemas que lo hacen poco recomendable en la mayor parte de los casos:

- La hipótesis del modelo CA (ecuación 21) implica que los flujos y las tasas de acumulación másica sean proporcionales. Por ejemplo, si la tasa de acumulación se duplica, también debe duplicarse el flujo de ²¹⁰Pb_{ex} al sedimento. Esta hipótesis es demasiado restrictiva y, en la mayor parte de los casos, falsa.
- La hipótesis de sistema cerrado implica que las capas más profundas sean más antiguas. Por ese motivo, el perfil de ²¹⁰Pb_{ex} debe ser monótonamente decreciente. Si no fuera así, capas más profundas con actividades más altas tendrían edades más modernas, lo cual sería una contradicción.

7.5.2. Modelo de Sedimentación Constante (CS)

La hipótesis fundamental utilizada en el modelo de sedimentación constante (*Constant Sedimentation* — CS [3]) es que la tasa de sedimentación másica r es una constante para toda sección o capa i ($r_i = r(i) r$). A partir de la ecuación 14,

$$r = \frac{f_i}{C_i}$$

debe ser constante, es decir que f_i y C_i pueden ser variables pero deben ser proporcionales. A partir de la ecuación 20, al igual que para una capa (i), para una sección i la tasa de acumulación es

$$r = \frac{m_i}{t}$$

y por tanto

$$t = \frac{m_i}{r}$$

por lo que la ecuación 23 se puede escribir como:

$$C_i = C_i \left(t = 0\right) e^{-\lambda m_i/r} = \frac{f_i}{r} e^{-\lambda m_i/r}$$
(27)

Este modelo tan sólo puede ser utilizado si se conocen los valores de f(i) durante el periodo de interés, normalmente 100 años, lo cual es impracticable.

7.5.3. Modelo de Flujo Constante (CF)

El modelo de Flujo Constante (*Constant Flux* – CF [9,12]) es mucho más conocido como modelo de tasa constante de suministro (*Constant Rate of Supply* – CRS [1–3,8,10]). En este modelo, la hipótesis fundamental es que el flujo de ²¹⁰Pb_{ex} a la superficie del sedimento es constante, o sea $f_i = f(i) = k$. Utilizando la ecuación 13 para la capa (i):

$$C(i,t=0) = \frac{f}{r(i)}$$
⁽²⁸⁾

es decir,

$$f = C(i, t = 0) r(i)$$
(29)

En la capa (i) la concentración inicial y la tasa de acumulación másica pueden ser variables pero deben ser inversamente proporcionales. En efecto, en una determinada zona de estudio un mayor aporte de sedimentos (por ejemplo, debido a inundaciones) no va necesariamente acompañado de flujos mayores de $^{210}Pb_{ex}$, por lo cual la concentración de $^{210}Pb_{ex}$ observada es menor (efecto de dilución [7]). Si bien esta situación es común, puede no presentarse cuando existe una fuente variable de $^{210}Pb_{ex}$.

El inventario total de ²¹⁰Pb_{ex} en un core es el balance entre el flujo de ²¹⁰Pb_{ex} y su desintegración radiactiva. Si el flujo es constante se establece un equilibrio entre la cantidad de ²¹⁰Pb_{ex} aportada y la que se pierde por desintegración radiactiva, por lo que el inventario total $I \equiv A(0)$ del core es constante. Con un razonamiento similar podemos concluir que la actividad acumulada por unidad de área por debajo de una capa (i) en el momento de su formación, es decir cuando esta capa era la superficie del core, también es constante (A(i,t=0) = A(0)). Por lo tanto, la ecuación 12 se puede escribir como:

$$A(i) = A(0)e^{-\lambda t} \tag{30}$$

y la edad de la capa (i) se obtiene como:

$$t(i) = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{A(0)}{A(i)}$$
(31)

para lo cual es imprescindible conocer el inventario total A(0). En los casos en que esto no es posible (normalmente cuando el perfil de ²¹⁰Pb no llega al valor de base), existen algunas estrategias para calcular el inventario complementario (ver sección 7.5.6). También es imprescindible que se haya recolectado la capa superficial.

Asumiendo que el perfil de concentraciones C(i) es una función continua, podemos obtener la actividad acumulada por unidad de área mediante integración:

$$A(m) = \int_{m}^{\infty} C(m) dm$$
(32)

Utilizando las ecuaciones 15 y 19 se puede escribir:

$$A(m) = \int_{m}^{\infty} \frac{f}{r(m)} e^{-\lambda t} dm = \int_{t}^{\infty} f e^{-\lambda t} dt = \frac{f}{\lambda} e^{-\lambda t}$$
(33)

De la ecuación 30 identificamos al inventario con $I = A(0) = f/\lambda$, por lo que el flujo de ²¹⁰Pb_{ex} al sedimento es:

$$f = \lambda A(0) \tag{34}$$

De la ecuación 28 podemos calcular la tasa de acumulación másica en la capa (i) como:

$$r(i) = \frac{f}{C(i,t=0)} \tag{35}$$

Utilizando las ecuaciones 13 y 34:

$$r(i) = \frac{\lambda A(0)}{C(i) e^{\lambda t}} = \frac{\lambda A(0) e^{-\lambda t}}{C(i)}$$
(36)

que con la ecuación 30 queda como:

$$r(i) = \frac{\lambda A(i)}{C(i)}$$
(37)

donde C(i) no puede ser determinado experimentalmente. Con un razonamiento similar al anterior llegamos a la expresión para una sección i:

$$r_i = \frac{\lambda \ A(i)}{C_i} \tag{38}$$

en la cual A(i) y C_i pueden ser determinados experimentalmente.

7.5.4. Modelo de Flujo Periódico (PF)

Se ha demostrado [13] que el modelo CF es aún válido si el flujo f(t) es variable pero de forma periódica (*Periodic Flux* – PF), como por ejemplo con ciclos anuales. En este caso, si bien las ecuaciones de fechado son las mismas, la tasa de acumulación másica se calcula como:

$$r_i = \frac{A(i)}{\Delta t_i C_i} \left(1 - e^{-\lambda t}\right) \tag{39}$$

7.5.5. Modelo de flujo y sedimentación constante (CFCS)

El modelo CFCS [5,8,10,12,14] incorpora simultáneamente las hipótesis de flujo constante ($f_i = f(i) = f$) del modelo CF y de tasa de acumulación másica constante ($r_i = r(i) = r$) del modelo CS. Teniendo también en cuenta la definición de C_0 del modelo CA (22), la ecuación 13 puede escribirse como:

$$C_i(t=0) = \frac{f}{r} = C_0$$
(40)

Ahora, a partir de la ecuación 27 del modelo CS tenemos que:

$$C_i = \frac{f}{r} e^{-\lambda m_i/r} = C_0 e^{-\lambda m_i/r}$$
(41)

Finalmente, esta ecuación puede resolverse mediante una regresión lineal [10] entre el logaritmo de la concentración de ²¹⁰Pb_{ex} (ln C_i) y la profundidad másica m_i como:

$$\ln C_i = \ln C_0 - \frac{\lambda}{r} m_i \tag{42}$$

De la ecuación de la recta (y = a + bx) la ordenada en el origen $a = \ln C_0$ y la pendiente $b = -\lambda/r$, por lo que $C_0 = e^a$ y $r = -\lambda/b$. De las incertidumbres de los parámetros a y b de la regresión podemos calcular las incertidumbres de C_0 y r.

Estrictamente hablando este modelo no permite fechar, sino tan sólo obtener C_0 y r, pues el tiempo t no aparece en las ecuaciones anteriores. Sin embargo, con el valor de C_0 se pueden obtener fechas del modelo CA a través de la ecuación 24, siempre que se cumplan las hipótesis del modelo. Si bien algunos autores utilizan la tasa de acumulación másica r para estimar fechas, debemos aclarar que estas son solamente aproximaciones dado que son resultado de un ajuste lineal y no de propiedades intrínsecas de las secciones.

Este modelo puede ser utilizado cuando el perfil de $\ln(C_i)$ se ajusta bien a una recta. En el caso que de que el perfil muestre uno o más tramos lineales [5,16] podemos obtener tasas de acumulación másica medias para cada uno de los tramos identificados. En el caso del tramo superficial obtenemos también C_0 .

7.5.6. Inventario incompleto

La aplicación del modelo CF requiere el conocimiento del inventario total de 210 Pb_{ex} en el core, cosa que no siempre es posible. Un caso habitual es que, debido a la longitud del core muestreado, el 210 Pb no llegue al valor de base. En este caso tenemos como alternativas utilizar los modelos CA (para fechar) y CFCS (para obtener tasas de acumulación medias), o bien estimar el inventario que falta a través de las siguientes estrategias [17]. Cabe decir que la incertidumbre de estos métodos puede ser alta, afectando la incertidumbre de las fechas, especialmente de las más antiguas.

7.5.6.1. Tasa de acumulación de referencia

En primer lugar, consideramos el caso en que podemos estimar la tasa de acumulación másica media *r* a través del modelo CFCS. Asumiendo que la tasa de acumulación es constante, el inventario bajo la capa (j) se puede calcular a través de la ecuación 38:

$$A(j) = \frac{r \cdot C(j)}{\lambda}$$
(43)



FIG. 7.3. Fechado con inventarios incompletos.

Podemos calcular a partir de las medidas realizadas la actividad acumulada por unidad de área desde la superficie hasta la capa más profunda del core incompleto ($\delta(A)$, Fig. 7.3).

Ahora podemos calcular el inventario total como:

$$A(0) = \delta A + A(j) \tag{44}$$

y podemos aplicar el modelo CF.

7.5.6.2. Fecha de referencia

En este caso debemos conocer con certeza la fecha *t* de una capa j. Utilizando la ecuación 30 del modelo CF, se escribe como $A(j) = A(0)e^{-\lambda t}$, donde *t* es conocido pero no el inventario A(0). Podríamos calcular el inventario A(0) como:

$$A(0) = A(j)e^{+\lambda t}$$
(45)

pero tampoco conocemos A(j). Sustituyendo la ecuación 44 en la ecuación 45 tenemos:

$$A(0) = \delta A + A(j) = A_j e^{+\lambda t}$$
(46)

y despejando A(j) obtenemos:

$$A(j) = \frac{\delta A}{e^{\lambda t} - 1} \tag{47}$$

Finalmente podemos calcular el inventario a través de la ecuación 44 y utilizar el modelo CF.

7.6. VALIDACIÓN DE LOS FECHADOS

Particularmente en ambientes costeros, los perfiles de ²¹⁰Pb_{ex} presentan características que los separan de un perfil ideal. Aunque los modelos descritos proporcionan sólidos fundamentos para el uso de este radionúclido

en fechados, es necesario obtener marcas temporales independientes que confirmen (validen) las fechas y tasas de acumulación obtenidas.

Tradicionalmente se utilizan trazadores radiactivos como el ¹³⁷Cs y el ^{239,240}Pu (ver Capítulo 2). El ^{239,240}Pu debería reflejar un máximo en 1963, máximo del depósito global atmosférico. El ¹³⁷Cs puede presentar un máximo adicional en 1986 debido al accidente de Chernobyl, en las zonas donde el impacto fue detectable. Estos máximos son marcas temporales que, en el caso de ser detectadas en las fechas correctas, constituyen validaciones independientes del fechado por ²¹⁰Pb_{ex}. Si bien el ¹³⁷Cs puede ser relativamente móvil en sedimentos (ver sección 6.4), el plutonio se puede considerar muy inmóvil, si bien su análisis es costoso en tiempo y recursos.

Debido a la inhomogeneidad del depósito atmosférico global, los niveles de ¹³⁷Cs en algunas regiones (como el Caribe o el Hemisferio Sur) son difíciles de detectar. Pueden existir otros marcadores temporales independientes que pueden ser utilizados para validar el fechado. Algunos de ellos pueden ser:

- Cambios de la cantidad y calidad de granos de polen, los cuales responden a cambios de uso de suelo en las cuencas hidrográficas adyacentes a las áreas costeras.
- La presencia de volcanes activos son fuente de trazadores temporales recientes (<100 yr) y antiguos (>100 yr) que pueden dejar claros registros de cenizas depositadas rápidamente, dejando así un marcador de un evento temporalmente bien definido.
- Eventos extremos como terremotos y tsunamis pueden dejar depósitos característicos en las columnas de sedimentos. Estos depósitos no solo pueden cambiar la tasa de acreción sino que también pueden cambiar la calidad litogénica de los sedimentos.
- Un parámetro sedimentológico que puede ayudar a mejorar la calidad de la interpretación de un perfil de ²¹⁰Pb_{ex} es la magnetostratigrafía, que puede registrar cambios temporales de la calidad de las partículas depositadas debido a eventos relacionados con cambios de uso de suelo y/o eventos catastróficos como incendios en áreas adyacentes a las zonas costeras.
- Incremento de presencia de contaminantes relacionado con fuentes bien identificadas.

Es recomendable que el fechado sea validado con al menos uno de los trazadores antes mencionados [18].

REFERENCIAS

- GOLDBERG E.D. Geochronology with ²¹⁰Pb. In: Radioactive Dating. Proceedings of a Symposium, International Atomic Energy Agency, Vienna (1963) 121–131.
- [2] APPLEBY P.G., OLDFIELD F. The calculation of ²¹⁰Pb dates assuming a constant rate of supply of unsupported ²¹⁰Pb to the sediment. Catena 5 (1978) 1–8.
- [3] ROBBINS J.A. Geochemical and geophysical applications of radioactive lead isotopes. In: Biochemistry of Lead, Ed. J.O. Nriagu, Elsevier, Amsterdam (1978) 285–393.
- [4] APPLEBY P.G., OLDFIELD F. Application of ²¹⁰Pb to sedimentation studies. In: Uranium Series Disequilibrium, Eds. M. Ivanovich, R.S. Harmon, Oxford University Press, Oxford (1992) 731–778.
- [5] BRUGAM R.B. Pollen indicators of land-use change in Southern Connecticut. Quaternary Research 9 (1978) 349–362.
- [6] DDEP, 2010. LNE-LNHB/CEA-Table de radionucléides ²¹⁰Pb, Decay Data Evaluation Project (DDEP), Table retrieval from Pb-210, http://www.nucleide.org/DDEP_WG/DDEPdata.htm, updated 10th March 2010.
- [7] ROBBINS J.A., EDGINGTON D.N. Determination of recent sedimentation rates in Lake Michigan using Pb-210 and Cs-137. Geochimica et Cosmochimica Acta 39 (1975) 288–304.
- [8] KRISHNASWAMY S., LAL D., MARTIN J., MEYBECK M. Geochronology of lake sediments. Earth and Planetary Science Letters 11 (1971) 407–414.
- BINFORD M.W. Calculation and uncertainty analysis of 21 dates for PIRLA project lake cores. Journal of Paleolimnology 3 (1990) 253–268.
- [10] CROZAZ G, PICCIOTTO E., DE BREUCK W. Antarctic Snow Chronology with Pb-210. Journal of Geophysical Research 69 (1964) 2597–2604.
- [11] PENNINGTON W., CAMBRAY R.S., EAKINS J.D., HARKNESS D.D. Radionuclide dating of the recent sediments of Blelham Tarn. Freshwater Biology 6 (1976) 317–331.
- [12] APPLEBY P.G., OLDFIELD F. The assessment of ²¹⁰Pb data from sites with varying sediment accumulation rates. Hydrobiologia 103 (1983) 29–35.
- [13] SANCHEZ-CABEZA J.A., ANI-RAGOLTA I., MASQUE P. Some considerations of the ²¹⁰Pb constant rate of supply (CRS) dating model. Limnology and Oceanography 45 (2000) 990–995.

- [14] KOIDE M., BRULAND K.W., GOLDBERG E.D. Th-228/Th-232 and Pb-210 geochronologies in marine and lake sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 37 (1973) 1171–1187.
- [15] GOLDBERG E.D., GAMBLE E., GRIFFIN J.J., KOIDE M. Pollution history of Narragansett Bay as recorded in its sediments. Estuarine and Coastal Marine Science 5 (1977) 549–561.
- [16] GALE S.J., HAWORTH R.J., PISANU P.C. The ²¹⁰Pb chronology of late holocene deposition in an eastern australian lake basin. Quaternary Science Reviews (Quaternary Geochronology) 14 (1995) 395–408.
- [17] APPLEBY P.G. Dating recent sediments by Pb-210: problems and solutions. Proceedings of the Seminar on Helsinki, 2–3 April, 1997. STUK-A 145 (1998) 7–24.
- [18] VON GUNTEN L., GROSJEAN M., BEER J., GROB P., MORALES A., URRUTIA R. Age modeling of young non-varved lake sediments: methods and limits. Examples from two lakes in Central Chile. Journal of Paleolimnology 42 (2009) 401–412.

BIBLIOGRAFÍA

APPLEBY P.G., OLDFIELD F., THOMPSON R., HUTTUNEN P., TOLONEN K.²¹⁰Pb dating of annually laminated lake sediments from Finland. Nature **280** (1979) 53–55.

APPLEBY P.G. Forward to the ²¹⁰Pb dating anniversary series. Journal of Paleolimnology 9 (1993) 155–160.

APPLEBY P.G. Three decades of dating recent sediments by fallout radionuclides: a review. The Holocene 18 (2008) 83-93.

ALPERIN M.J., SUAYAH I.B., BENNINGER L.K., MARTENS C.S. Modern organic carbon burial fluxes, recent sedimentation rates, and particle mixing rates from the upper continental slope near Cape Hatteras, North Carolina (USA). Deep-Sea Research II **49** (2002) 4645–4665.

CRUSIUS J., BOTHNER M., SOMMERFIELD C.K. Bioturbation depths, rates and processes in Massachusetts Bay sediments inferred from modeling of ²¹⁰Pb and ²³⁹⁺²⁴⁰Pu profiles. Estuarine, Coastal and Shelf Science **61** (2004) 643–655.

GELEN A., DÍAZ O., SIMÓN M.J., HERRERA E., SOTO J., GÓMEZ J., RÓDENAS C., BELTRÁN J., RAMÍREZ M. ²¹⁰Pb dating of sediments from Havana Bay. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry **256** (2003) 561–564.

JOSHI S.R., SHUKLA B.S. Ab initio derivation of formulations for ²¹⁰Pb dating of sediments. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry **148** (1991) 73–79.

KIRCHNER G., EHLERS H. Sediment geochronology in changing coastal environments: potentials and limitations of the ¹³⁷Cs and ²¹⁰Pb methods. Journal of Coastal Research **14** (1998) 483–492.

KOIDE M., BRULAND K., GOLDBERG E.D. ²²⁶Ra chronology of a coastal marine sediment. Earth and Planetary Science Letters **31** (1976) 31–36.

IVANOVICH M., HARMON H.S. Uranium Series Disequilibrium: Applications to Environmental Problems. Clarendon Press, Oxford (1992).

MATSUMOTO E. ²¹⁰Pb geochronology of sediments from Lake Shinji. Geochemical Journal 9 (1975) 167–172.

OLDFIELD F., APPLEBY P.G., BATTARBEE R.W. Alternative ²¹⁰Pb dating: results from the New Guinea Highlands and Lough Erne. Nature **271** (1978) 339–342.

ROBBINS J.A., HOLMES C., HALLEY R., BOTHNER M., SHINN E., GRANEY J., KEELER G., TENBRINK M., ORLANDINI K.A., RUDNICK D. Time-averaged fluxes of lead and fallout radionuclides to sediments in Florida Bay. Journal of Geophysical Research **105** (C12) (2000) 28805–28821.

SCHOTTLER S.P., ENGSTROM D.R. A chronological assessment of Lake Okeechobee sediments using multiple dating markers. Journal of Paleolimnology **36** (2006) 19–36.

SOMMERFIELD C.K. On sediment accumulation rates and stratigraphic completeness: Lessons from Holocene ocean margins. Continental Shelf Research **26** (2006) 2225–2240.

SONKE J.E., BURNETT W.C., HOOGEWERFF J.A., VAN DER LAAN S.R., VANGRONSVELD J., CORBETT D.R. Reconstructing 20 century lead pollution and sediment focusing in a peat land pool (Kempen, Belgium), via ²¹⁰Pb dating. Journal of Paleolimnology **29** (2003) 95–107.

TURNER L.J., DELORME L.D. Assessment of ²¹⁰Pb data from Canadian lakes using C.I.C. and C.R.S. models. Environmental Geology **28** (1996) 78–87.

ZABORSKA A., CARROLL J., PAPUCCI C., PEMPKOWIAK J. Intercomparison of alpha and gamma spectrometry techniques used in ²¹⁰Pb geochronology. Environmental Radioactivity **93** (2007) 38–50.

8. CÁLCULO DE INCERTIDUMBRES

Misael Díaz-Asencio

Centro de Estudios Ambientales de Cienfuegos Cuba

8.1. GENERALIDADES

Uno de los aspectos más importantes en relación con el aseguramiento de la calidad en cualquier actividad analítica es la estimación de la incertidumbre de la medición. Existe el acuerdo general que "la expresión del resultado de una medición no está completa sin especificar su incertidumbre asociada".

Un proceso analítico es el mecanismo metodológico para la obtención de información (mesurando) de un sistema material (población). Ello supone la necesidad de la definición del problema, la elección de los métodos de muestreo y medición adecuados y la ejecución de estas actividades para la obtención de la información. El resultado de una medición sólo es una aproximación o estimación del valor del mesurando, el cual se completa sólo cuando va acompañado por una estimación de la incertidumbre del proceso analítico.

Según el "Vocabulario de Términos Básicos y Generales de Metrología" [1] la incertidumbre de medición "es el parámetro asociado con el resultado de la medición que caracteriza la dispersión de los valores que razonablemente pudiera ser atribuida al mensurando (o magnitud). Este parámetro podría ser una desviación estándar ó un intervalo de confianza".

La evaluación de la incertidumbre exige que observemos detalladamente todas sus posibles fuentes, pero no de forma desproporcionada. Podemos realizar una buena estimación de la incertidumbre concentrando el esfuerzo en las mayores contribuciones. Los pasos fundamentales del proceso de determinación de la incertidumbre en las mediciones son:

- la especificación del mesurando;
- la identificación de las fuentes de incertidumbre;
- la cuantificación de las componentes individuales de la incertidumbre;
- el cálculo de la incertidumbre estándar combinada;
- informe de la incertidumbre.

8.1.1. Especificación del mesurando

Se debe definir de forma clara y sin ambigüedades la magnitud que vamos a medir y utilizar en todos los casos una expresión cuantitativa que relacione la misma con los parámetros de los cuales depende. Estos parámetros pueden ser otros mesurandos, magnitudes que no se miden directamente o constantes. Es importante aclarar si incluimos una etapa de muestreo en el proceso de análisis pues en este caso se debe tener en cuenta las incertidumbres asociadas con esta etapa.

8.1.2. Identificación de las fuentes de incertidumbre

En primer lugar se elabora una lista comprensible con las fuentes de incertidumbre relevantes. Se deben utilizar métodos que aseguren la identificación comprensible y completa de las fuentes de incertidumbre, evitando fuentes de incertidumbre correlacionadas que puede llevar a una sobreestimación de su valor. Cuando varios ensayos comparten etapas comunes puede ser útil dividir el proceso de ensayo en varias etapas y determinar las fuentes de incertidumbre y su cuantificación en cada una de ellas. Las fuentes de incertidumbre más comunes (pero no siempre relevantes) son:

- Muestreo. Si bien en principio es necesario estimar la incertidumbre debido a la variabilidad geográfica y a las técnicas de muestreo, este aspecto es poco relevante en nuestro caso, pues cada perfil debe ser entendido como un registro único de lo ocurrido en el lugar muestreado, y es autoconsistente. Este sería un aspecto interesante de investigación en lugares bien caracterizados.
- Preparación, transporte, almacenamiento y manipulación del objeto a medir.
- Efectos de las condiciones ambientales sobre las mediciones, o incertidumbres de las mediciones de dichas condiciones ambientales.
- Calibración del instrumento o equipo de medición.
- Incertidumbre de los patrones de medición y pureza de los reactivos.
- Incertidumbres de constantes y otros parámetros obtenidos de fuentes externas.
- Aproximaciones y suposiciones incorporadas en los métodos y procedimientos de medición.
- Reproducibilidad en observaciones repetidas del mensurando bajo condiciones aparentemente iguales e incertidumbre que aparece de la corrección de los resultados de la medición por los efectos sistemáticos.

La determinación de las componentes de la incertidumbre debe realizarse según métodos basados en normas reconocidas internacionalmente (por ejemplo [2–3]).

8.2. CUANTIFICACIÓN DE LAS COMPONENTES INDIVIDUALES DE LA INCERTIDUMBRE

Para cuantificar la incertidumbre individual se utilizan dos métodos fundamentales: la evaluación tipo A y la evaluación tipo B. La evaluación tipo A de las componentes de la incertidumbre estándar se utiliza cuando se tiene un argumento x_i determinado a partir de *n* observaciones repetidas e independientes $x_{i,k}$. La mejor estimación de x_i será la media del conjunto de mediciones y la mejor estimación de su incertidumbre será la desviación estándar de la media $u(x_i)$ definida como la raíz cuadrada positiva de la varianza de la media.

La evaluación tipo B se aplica en los otros casos. En este caso la incertidumbre estándar se evalúa mediante juicios y criterios científicos basados en toda la información disponible sobre la variabilidad del argumento, que puede incluir:

- datos de mediciones anteriores,
- especificaciones de los fabricantes,
- datos obtenidos tanto de los certificados de calibración y otros tipos de certificados,
- incertidumbres asignadas a datos de referencia tomados de manuales.

Si existe un método reconocido que especifique los límites a los valores de las mayores fuentes de incertidumbre y las formas de obtener y expresar los resultados, la incertidumbre debe ser la establecida por ese método. Se han desarrollado otras formas de evaluar las incertidumbres que utilizan la estadística bayesiana pero son poco utilizadas debido a su complejidad [4].

Una vez cuantificadas las componentes individuales de la incertidumbre se realiza una evaluación de la contribución de cada una a la misma, comparándolas entre si y eliminando aquellas componentes cuya contribución sea menor que un tercio de la mayor de las componentes [3].

8.2.1. Incertidumbre estándar combinada

Cuando el mesurando puede ser representado a través de una función matemática $Y = f(X_1, X_2, ..., X_N)$, de las diferentes fuentes de incertidumbre $u(x_i)$, la incertidumbre estándar combinada u(y) puede ser expresada como [1]:

$$u(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} [c_i \cdot u(x_i)]^2} = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} [\frac{\partial f}{\partial x_i} \cdot u(x_i)]^2}$$
donde $u(x_i)$ es la incertidumbre de cada fuente y c_i es el coeficiente de sensibilidad de la función para cada fuente, evaluado como la derivada parcial de la función respecto a cada fuente. Esta se conoce como la ley de propagación cuadrática de la incertidumbre.

Cuando las componentes son independientes entre si, se obtienen expresiones sencillas para la expresión de $u_c(y)$. La ecuación anterior aplicada a casos sencillos (sumas y productos) permite deducir reglas sencillas y de gran utilidad para la evaluación de las incertidumbres. A continuación mostramos como ejemplo la forma de expresar la incertidumbre para el caso de funciones matemáticas sencillas:

— En el caso que y = k a, donde k es una constante y a la variable, se obtiene:

 $u(y) = k \cdot u(a)$

— En el caso que y = a+b+c, donde *a*, *b*, *c* son variables independientes entre si, se obtiene:

$$u^{2}(y) = u^{2}(a) + u^{2}(b) + u^{2}(c)$$

- En caso que

$$y = \frac{a \times b}{c}$$

donde *a*, *b*, *c* son variables independientes entre sí, se obtiene:

$$\left(\frac{u(y)}{y}\right)^2 = \left(\frac{u(a)}{a}\right)^2 + \left(\frac{u(b)}{b}\right)^2 + \left(\frac{u(c)}{c}\right)^2$$

— En caso que $y = \ln a$, donde *a* es la variable, se obtiene:

$$u(y) = \frac{u(a)}{a}$$

En el ámbito del diseño, desarrollo y mejoras de los métodos analíticos, la ecuación de propagación de incertidumbre (GUM [5]) es útil para:

- Predecir la varianza de un resultado final a través de las varianzas experimentales;
- Calcular como influirá un cambio en las componentes experimentales sobre la incertidumbre del mesurando;
- Establecer qué componentes experimentales son predominantes y cuales tienen una influencia despreciable.

Otro método utilizado para determinar la incertidumbre estándar combinada es la combinación apropiada de las incertidumbres relativas determinadas en el proceso de validación del método (linealidad, precisión, exactitud), lo cuales se aplican generalmente cuando el mesurando no puede ser representado a través de una función matemática $Y = f(X_1, X_2, ..., X_N)$, de las diferentes fuentes de incertidumbre $u(x_i)$ [3].

8.2.2. Incertidumbre expandida

La incertidumbre expandida U se obtiene multiplicando la incertidumbre estándar combinada u(y) por un factor de cobertura K_p , que depende de la probabilidad de cobertura o nivel de confianza p seleccionado:

$$U = K_p \cdot u(y)$$



FIG. 8.1. Distribución normal y factores de cobertura.

El factor de cobertura K_p proporciona un intervalo con un nivel de confianza p y se determina sobre la base de una aproximación aceptable de la distribución de probabilidad esperada del mesurando. De una forma práctica estos intervalos se interpretan considerando que en ellos se encuentra el valor "verdadero" con una cierta probabilidad que satisface los requerimientos del ensayo.

La expresión de los resultados constituye el paso final que abarca todas las actividades realizadas, para ello se tienen en cuenta los siguientes criterios:

- El resultado de la medición se expresa como: $Y = y \pm U$ especificando las unidades de ambos.
- El valor de k usado para obtener U ó para conveniencia dar tanto k como u(y).
- El nivel de confianza, asociado con el intervalo $Y = y \pm U$.

Para expresar la incertidumbre combinada o expandida se suelen utilizar dos dígitos significativos como máximo. El estimado o resultado de la medición y su incertidumbre deben tener la misma cantidad de decimales.

Como práctica común en la medición de contaminantes ambientales se asume que los valores se distribuyen según una distribución normal (Fig. 8.1). En el caso de la medición de radionúclidos es común utilizar para el cálculo de incertidumbres el nivel de confianza del 68% de esta distribución que se corresponde con a un factor de cobertura, K = 1. Factores de cobertura de K = 2 y K = 3 corresponden a niveles de confianza del 95 y 99.7 %, respectivamente.

8.3. EJEMPLOS DE ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE

8.3.1. Incertidumbre de la concentración de ²¹⁰Po (²¹⁰Pb) por espectrometría α

El método analítico consiste en la digestión total de un sedimento con una mezcla de ácidos fuertes, depósito del ²¹⁰Po en discos de plata y medición por espectrometría α . El rendimiento químico de todo el proceso de separación y medición se evalúa a través de otro radioisótopo del Po (por ejemplo, el ²⁰⁹Po). Este método asume la existencia de un equilibrio secular entre el ²¹⁰Po y el ²¹⁰Pb en el sedimento.

En este caso la actividad de ²¹⁰Pb se expresa como una función de varias variables y se calcula como:

$$Act.(^{210}Pb) = \frac{cuentas(^{210}Po) \times actividad(^{209}Po) \times volumen(^{209}Po)}{cuentas(^{209}Po) \times masa(muestra)}$$

donde:

 $-cuentas(^{210}Pb)$: número de cuentas netas del pico de 210 Po,

 $-actividad(^{209}Pb)$: actividad específica añadida del trazador de ^{209}Po (Bq mL⁻¹),

-volumen(²⁰⁹Pb): volumen de trazador añadido (mL),

- *cuentas*(²⁰⁹*Pb*): número de cuentas netas del pico de ²⁰⁹Po,
- masa(muestra): Cantidad de muestra analizada (kg).

Para simplificar la expresión hemos considerado que las tasas de recuento de los blancos son despreciables en comparación con las tasas de recuento de las muestras. No obstante cada grupo de muestras debe incluir el análisis de un blanco que garantice que se trata de una corrección despreciable o, en caso contrario, realizar la corrección e incluir la incertidumbre en el cálculo de la incertidumbre combinada.

Para estimar la incertidumbre utilizamos la ley de propagación de incertidumbres utilizando las incertidumbres de cada componente. Dado que las variables son independientes, la incertidumbre de la actividad de ²¹⁰Pb es:

$$\frac{\sigma_{Act.}(^{210}Pb)}{act(^{210}Pb)} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{cuentas}(^{210}Po)}{cuentas(^{210}Po)}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{Act.}(^{209}Po)}{act(^{209}Po)}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{volumen}(^{209}Po)}{volumen(^{209}Po)}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{cuentas}(^{209}Po)}{cuentas(^{209}Po)}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{masa}(muestra)}{masa(muestra)}\right)^2}$$

donde:

- $\sigma_{cuentas}(2^{10}Pb)$: incertidumbre asociada a las cuentas del pico de 2^{10} Po,
- σ_{act} (²⁰⁹_{Pb}): incertidumbre asociada la actividad específica del trazador de ²⁰⁹Po (Bq mL⁻¹),
- $\sigma_{volumen}(209 Pb)$: Incertidumbre asociada al volumen de trazador añadido (mL),
- $\sigma_{cuentas}$ (²⁰⁹*Pb*): Incertidumbre asociada al número de cuentas del pico de ²⁰⁹Po,
- σ_{masa} (muestra): Incertidumbre asociada a la cantidad de muestra analizada (kg).

8.3.2. Incertidumbre de la actividad de ²¹⁰Pb en exceso en una sección de sedimento

La actividad del ²¹⁰Pb en exceso se obtiene como la resta de la actividad del ²¹⁰Pb total y del ²¹⁰Pb proveniente de la desintegración del ²²⁶Ra en el sedimento:

$$Act.(^{210}Pb_{ex}) = Act.(^{210}Pb) - Act.(^{226}Ra)$$

donde:

 $-Act.({}^{210}Pb_{ex})$: actividad másica de 210 Pb en exceso en la muestra (Bq kg⁻¹),

- Act. (²¹⁰Pb): actividad másica de ²¹⁰Pb determinada en la muestra (Bq kg⁻¹),

- $Act.(^{210}Ra)$: actividad másica de 226 Ra determinada en la muestra (Bq kg⁻¹), similar a la actividad específica de 210 Pb de base en la muestra.

La estimación de la incertidumbre en este caso es muy sencilla y se expresa según la fórmula:

$$\boldsymbol{\sigma} \operatorname{Act.}({}^{210}\operatorname{Pbex})^2 = \boldsymbol{\sigma} \operatorname{Act.}({}^{210}\operatorname{Pb})^2 + \boldsymbol{\sigma} \operatorname{Act.}({}^{226}\operatorname{Ra})^2$$

donde:

- $\sigma_{Act.(^{210}Pbex)}$: Incertidumbre asociada a la actividad específica de 210 Pb en exceso en la muestra,
- σ_{Act} (210 Pb): Incertidumbre asociada a la actividad específica de 210 Pb determinada en la muestra,
- $\sigma_{Act.(226_{Ra})}$: Desviación estándar de la media de la actividad específica de ²²⁶Ra determinada en cada una de las secciones o la incertidumbre asociada a la actividad específica de ²²⁶Ra en cada muestra.

En el Capítulo 12 mostramos otras expresiones útiles para el fechado con ²¹⁰Pb_{ex}.

REFERENCIAS

- [1] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). International Vocabulary of fundamental and General Term in Metrology. ISO/IEC Guide 99 (1993).
- [2] EUROPEAN ACCREDITATION. Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration. European co-operation for Accreditation, EA 4-02 (1999).
- [3] EURACHEM. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Eds. S.L.R. Ellison, M. Rosslein, A. Williams, EURACHEM / CITAC Guide CG 4, 2nd ed., United Kingdom (2000).
- [4] LIRA I., WOGER W. Comparison between the conventional and Bayesian approaches to evaluate measurement data. Metrologia 43 (2006) S249–S259.
- [5] ISO. Guide to the expression of uncertainty in measurement. International Organisation for Standardisation, ISO/IEC Guide 98-3 (1995).

BIBLIOGRAFÍA

RED NACIONAL DE METROLOGIA. ¿Qué es la Metrología? http://www.metrologia.cl, 1 June 2009.

CENTRO NACIONAL DE METROLOGIA. Evaluación de la incertidumbre en la medición, http://www.cenam.mx/publicaciones/gratuitas/Default.aspx, 1 June 2009.

NORDISK METODIK KOMITÉ FOR LEVNEDSMIDLER. Estimation and Expression of Measurement Uncertainty in Chemical Analysis., NMKL Procedure No.5. (1997).

INTERNATIONAL LABORATORY ACCREDITATION COOPERATION (ILAC). Introducing the Concept of Uncertainty of Measurement in Testing in Association with the Application of the Standard ISO/IEC 17025, ILAC G-17 (2002).

ISO. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 6: Use in practice of accuracy values. International Organization for Standardization ISO 5725-6 (1994).

9. RADIOCRONOLOGÍA DE CAMBIOS AMBIENTALES

Jose Marcus Godoy

Instituto de Radioprotección y Dosimetría Comisión Nacional de Energía Nuclear Brasil

Ana Carolina Ruiz-Fernández

Universidad Nacional Autónoma de México Instituto de Ciencias del Mar y Limnología México

Misael Díaz-Asencio, Carlos Alonso-Hernández

Centro de Estudios Ambientales de Cienfuegos Cuba

Para ilustrar algunas de las muy diversas aplicaciones de la radiocronología de sedimentos costeros con ²¹⁰Pb, en este capítulo introducimos brevemente ejemplos que proceden mayoritariamente de Iberoamérica. Aunque recomendamos la lectura de las fuentes originales, esperamos que este resumen ayude a elegir aquellas que parezcan más adecuadas a cada investigador. En la bibliografía de los diversos capítulos pueden encontrar también otros excelentes ejemplos.

9.1. RECONSTRUCCIÓN DE PROCESOS DE CONTAMINACIÓN

9.1.1. Contaminación histórica de Hg en el estuario del Río Sagua la Grande

Fuente: DÍAZ-ASENCIO, M., ALONSO-HERNÁNDEZ, C.M., BOLANOS-ÁLVAREZ, Y., GÓMEZ-BATISTA, M., PINTO, V., MORABITO, R., HERNÁNDEZ-ALBERNAS, J.I., ERIKSSON, M., SANCHEZ-CABEZA, J.A., One century sedimentary record of Hg and Pb pollution in the Sagua estuary (Cuba) derived from ²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs chronology. Marine Pollution Bulletin 59 (2009) 108–115.

Una de las actividades humanas que más impacta las zonas costeras de la región del Caribe son los desechos industriales. A través de las técnicas de radiocronología es posible reconstruir el impacto de una industria gracias a los registros de contaminación presentes en los sedimentos, que pueden obtenerse a distancias considerables de las fuentes de emisión.

En este caso se reconstruye la evolución histórica de la contaminación por mercurio en el estuario del río Sagua, en el norte de Cuba, a través de la determinación de este contaminante en un core del estuario y seccionado a 1.5 cm. El río Sagua recorre unos 150 km hasta desembocar en la bahía de Santa Clara y la cayería norte de Cuba, zonas de gran valor natural pues están formadas por arrecifes coralinos y exóticas playas. En los márgenes del río Sagua se emplaza una planta de producción de cloro-sosa con celda de mercurio (Fig. 9.1), la cual descarga sus aguas residuales, ineficientemente tratadas, a las aguas del río.

El fechado del core se realizó aplicando el modelo CF al perfil de ²¹⁰Pb_{ex}, utilizando como método de validación la distribución de ¹³⁷Cs (Fig. 9.2). Se observa un incremento del flujo de mercurio desde finales de la década del 70 (Fig. 9.3), fecha coincidente con la puesta en explotación de la Fábrica Electroquímica de Sagua. El máximo de contaminación del ecosistema se observa en 1988, con una tendencia a la disminución después de los años 90, debida a mejoras de los sistemas de tratamiento de residuales en la empresa.



FIG. 9.1. Localización de la planta de producción de cloro-sosa con celda de mercurio en el río Sagua, Cuba [1].



FIG. 9.2. Perfil de 137 Cs y 210 Pb_{ex} en un core del río Sagua, Cuba [1].

9.1.2. Impacto de actividades metalúrgicas en la Bahía de Sepetiba, Brasil

Fuente: GOMES, F.C., GODOY, J.M., GODOY, M.L.D.P., LARA DE CARVALHO, Z., LOPES, R.T., SANCHEZ-CABEZA, J.A., DRUDE DE LACERDA, L., WASSERMAN, J.C., Metal concentrations, fluxes, inventories and chronologies in sediments from Sepetiba and Ribeira Bays: A comparative study, Marine Pollution Bulletin 59 (2009) 123–133.



FIG. 9.3. Flujo de mercurio en un core del río Sagua, Cuba [1].



FIG. 9.4. Puntos de muestreo (triángulos) de cores en la Bahía de Sepetiba, Brasil [2].

La Bahía de Sepetiba está ubicada próxima a la ciudad de Río de Janeiro, en un área plana con ríos de elevados caudales que reciben los efluentes de más de 400 instalaciones industriales y está particularmente contaminada con Zn y Cd provenientes de los desechos de una planta metalúrgica (Inga Metais), hoy desmantelada (Fig. 9.4).

Se recogieron tres cores que fueron fechados con ²¹⁰Pb_{ex}. Los resultados mostraron dos tasas de acumulación sedimentaria diferentes, una de 0.30 cm yr⁻¹ antes de 1960 y otra más reciente de 0.75 cm yr⁻¹. El cambio está directamente relacionado con las obras hidráulicas construidas en la zona, las cuales aumentaron el flujo del río Guandú desde 20 m³ s⁻¹ hasta 160 m³ s⁻¹. Los perfiles de metales (Fig. 9.5) mostraron un aumento en la



FIG. 9.5. Reconstrucción de la contaminación de Zn y Cd en el core SB-1 [2].

concentración de Zn y Cd en a partir de finales de los años 50, coincidiendo con el inicio de la operación de la planta metalúrgica (1958).

9.1.3. Contaminación por residuales urbanos en zonas costeras altamente pobladas (Guanabara, Brasil)

Fuente: CARREIRA, R.S., WAGENER, A.L.R., READMAN, J.W., Sterols as markers of sewage contamination in a tropical urban estuary (Guanabara Bay, Brazil): space-time variations. Estuarine, Coastal and Shelf Science 60 (2004) 587–598.

La Bahía de la Guanabara (Fig. 9.6) es un estuario ubicado en el corazón de la segunda mayor área urbana de Brasil, la ciudad de Río de Janeiro. Cambios en las cuencas de drenaje ocurridos a principio del siglo XIX han provocado severas degradaciones ambientales. Condiciones altamente eutróficas, elevadas tasas de sedimentación, altas concentraciones de metales tóxicos e hidrocarburos en sedimentos y cambios en las comunidades pelágicas y bentónicas son algunos de los problemas ambientales más importantes. Hay que destacar descargas de residuales urbanos no tratados de 20 m³ s⁻¹ (de una población de 7.3 × 10⁶ personas). La distribución irregular de estas fuentes de contaminación provoca un gradiente espacial pronunciado de contaminación de las aguas y los sedimentos de la bahía.

Los programas de monitoreo ambientales ejecutados en la Bahía de la Guanabara están basados en indicadores biológicos convencionales (coliformes totales y fecales) y en parámetros de calidad de agua (oxígeno disuelto, nutrientes, etc.). Esta metodología permite solamente la evaluación del impacto a corto plazo dada la baja tasa de supervivencia de las bacterias en condiciones ambientales y porque la distribución de nutrientes es altamente dependiente de los factores hidrodinámicos y de los ciclos biogeoquímicos.



FIG. 9.6. Mapa da Bahía de la Guanabara con las estaciones de muestreo [3].

La evaluación de la descarga de residuales domésticos en el sistema acuático en una escala de decenas de años puede ser realizada considerando la distribución de marcadores antropogénicos moleculares en archivos sedimentarios, es decir, compuestos (o moléculas) cuyo origen y presencia en sistemas acuáticos pueden ser atribuidos a una actividad humana específica. El coprostanol ha sido largamente utilizado como un marcador de polución fecal por ser producido en el tracto digestivo de los humanos y animales vertebrados superiores por la reducción microbiana del colesterol, y comprende un 40–60% del total de los esteroides fecales humanos.

La evaluación de los cambios espacio-temporales de las entradas de residuos domésticos en la Bahía de la Guanabara en los últimos 100 años se realiza a través de la distribución de coprostanol y otros esteroides en muestras de cores sedimentarios recogidas en ocho estaciones y fechados con ²¹⁰Pb. Solamente en la estación St. 1 (1S) no hay un incremento significativo de coprostanol con el tiempo (Fig. 9.7). En el resto estaciones se observa un incremento de la acumulación de materia orgánica producto de los residuos domésticos durante los últimos 20 años. Como era de esperar, los aumentos más sustanciales ocurrieron en las estaciones más cercanas a las mayores fuentes de residuales (4S, 7S y 8S, Fig. 9.6).

9.1.4. Reconstrucción de los flujos de metales en el Golfo de Tehuantepec, México

Fuente: RUIZ-FERNÁNDEZ, A.C., PÁEZ-OSUNA, F., MACHAIN-CASTILLO, M.L., ARELLANO-TORRES, E., ²¹⁰Pb geochronology and trace metal fluxes (Cd, Cu and Pb) in the Gulf of Tehuantepec, South Pacific of Mexico. *Journal of Environmental Radioactivity 76 (2004) 161–175.*

Los sedimentos tomados del Golfo de Tehuantepec (México, Fig. 9.8) fueron fechados con ²¹⁰Pb hasta 8 cm de profundidad, correspondiente a una edad cercana a los 140 años (0.05 cm yr⁻¹). Los cambios históricos en la acumulación de metales muestran un enriquecimiento moderado de Cd, Cu y Pb hasta el presente en cerca de tres veces el valor de fondo.

Los flujos de metales aumentaron durante los últimos 20 años, con un máximo actual de 2.5, 22.5 y 45.8 μ g cm⁻² yr⁻¹ para Cd, Pb y Cu, respectivamente (Fig. 9.9). Estos incrementos en el flujo de metales parecen estar relacionados con el desarrollo de actividades antropogénicas en el continente tales como la producción de petróleo, con un incremento significativo en la zona.



FIG. 9.7. Perfiles de coprostanol y carbono orgánico en La Bahía de Guanabara [3].



FIG. 9.8. Zona de muestreo en el Golfo de Tehuantepec. El core 10T se recolectó a 240 m de profundidad [4].

9.1.5. Reconstrucción de la contaminación por metales pesados, hidrocarburos aromáticos policíclicos y PCB en la cuña salina de un estuario

Fuente: CANTWELL, M.G., KING, J.W., BURGESS, R.M., APPLEBY, P.G., Reconstruction of contaminant trends in a salt wedge estuary with sediment cores dated using a multiple proxy approach. Marine Environmental Research 64 (2007) 225–246.

El río Taunton es un estuario parcialmente mezclado por las mareas en la región sudoeste de Massachussets (USA) el cual recibe significativos aportes de contaminantes (Fig. 9.10). Existe poca información sobre la historia



FIG. 9.9. Perfiles sedimentarios de radionúclidos y metales pesados en el core 10T. (a) ²¹⁰Pb y ²²⁶Ra, (b) Cd, Cu y Pb, (c) ²¹⁰Pb_{ex} [4].



FIG. 9.10. Estaciones de muestreo de cores en el estuario de Taunton, USA [5].

de estas descargas y el destino posterior de estos contaminantes. Se realizó el fechado de tres perfiles de sedimento con ²¹⁰Pb tomados longitudinalmente a lo largo del río y se analizaron diversos contaminantes para reconstruir las tendencias espaciales y temporales de la contaminación en el estuario. El fechado se validó con marcadores de contaminación y señales sedimentarias de grandes huracanes. Las fechas estimadas a través de los diferentes métodos de fechado son comparables, estableciendo un registro histórico confiable de las descarga de contaminantes en el estuario.

Los registros de PAHs están presentes en un core a profundidades cercanas al 1860 (Fig. 9.11). Las variaciones espacio-temporales de Cr, Cu, Hg y Pb indican múltiples y variables fuentes. Los PCBs están presentes en todos los cores a partir de 1930 y muestran niveles elevados en las partes superficiales de los cores en muchas estaciones.

9.1.6. Reconstrucción de la contaminación histórica de nutrientes en el estuario del río Culiacán, México

Fuente: RUIZ-FERNANDEZ, A.C., HILLAIRE-MARCEL, C., GHALEB, B., SOTO-JIMENEZ, M., PAEZ-OSUNA, F., Recent sedimentary history of anthropogenic impacts on the Culiacan River Estuary, northwestern Mexico: geochemical evidence from organic matter and nutrients. Environmental Pollution 118 (2002) 365–377.



FIG. 9.11. Perfiles de PAHs en tres estaciones de estuario del Taunton, USA [5].



FIG. 9.12. Estación de muestreo en el estuario del río Culiacán [6].

En este trabajo se estudiaron los cambios temporales en el flujo de nutrientes en el estuario del río Culiacán (Fig. 9.12) a través del fechado por ²¹⁰Pb de un core de sedimento. Los perfiles de carbono, fósforo y nitrógeno (Fig. 9.13) indican que las descargas de residuales urbanos no tratados y los desechos agrícolas transportados han producido un incremento histórico en el flujo de carbono, fósforo y nitrógeno en la región. Las razones elementales de C:N:P evidencian que los incrementos en la entrada de nutrientes se inició simultáneamente en 1948 con la tala de bosques de la cuenca para uso agrícola, aunque el exceso de nutrientes aumentó de modo más significativo cerca de los años 1970 acompañando al rápido crecimiento de la ciudad de Culiacán. Las razones C/N, δ^{13} C y δ^{15} N sugieren que el enriquecimiento de nutrientes se debe básicamente a las descargas de residuales domésticos no tratados en el río Culiacán.



FIG. 9.13. Registro temporal de nutrientes en el estuario del río Culiacán, México. (a) Exceso de contenido de C, N y P, (b) flujo en exceso de C y (c) flujo en exceso de N y P [6].

9.2. OTRAS APLICACIONES

9.2.1. Registro sedimentario de eventos extremos (intensas lluvias) en la Bahía de Cienfuegos, Cuba

Fuente: ALONSO-HERNANDEZ, C.M., DIAZ-ASENCIO, M., MUNOZ-CARAVACA, A., DELFANTI, R., PAPUCCI, C., FERRETTI, O., CROVATO, C., Recent changes in sedimentation regime in Cienfuegos Bay, Cuba, as inferred from ²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs vertical profiles. Continental Shelf Research 26 (2006) 153–167.

La zona costera tropical está caracterizada por la ocurrencia frecuente de eventos extremos de intensas lluvias provocadas por tormentas tropicales y huracanes. Estos eventos, pueden inducir cambios en los procesos naturales de transporte y depósito de sedimentos, cuyas señales quedan archivadas en los sedimentos depositados.

Utilizando la radiocronología con ²¹⁰Pb y ¹³⁷Cs en tres cores de la bahía de Cienfuegos (Cuba) se identifican los dos principales fenómenos extremos de intensas lluvias ocurridos en los últimos 50 años en la zona y sus consecuencias en los cambios del régimen de transporte y deposito de sedimentos desde la cuenca hasta la bahía. El perfil de ¹³⁷Cs valida el fechado con ²¹⁰Pb. La tasa de acumulación (Fig. 9.14) mostró un aumento durante los últimos 40 años. Las irregularidades en el perfil de ²¹⁰Pb (1966–1970) están relacionadas directamente con cambios en los usos del suelo de las cuencas de los ríos Arimao y Caonao, así como por eventos naturales excepcionales (el Huracán "Camille" en 1969 y las lluvias intensas de 1988) ocurridos en la zona (Fig. 9.15). Las variaciones de los minerales de clorita indican un cambio de régimen hidrodinámico de la Bahía en los años 70.



FIG. 9.14. Perfiles de ²¹⁰Pb_{ex} y ¹³⁷Cs en un core de la Bahía de Cienfuegos, Cuba [7].





FIG. 9.16. Sistema de trasvase de las aguas del río Paraiba do Sul al río Guandú (Brasil). En rojo están las estaciones de bombeo. El gráfico indica la altitud vencida por las aguas en el proceso de transporte [8].

9.2.2. Impacto de obras hidráulicas entre el río Paraiba do Sul y el río Guandú, Brasil

Fuente: MUSSI MOLISANI M., DRUDE DE LACERDA, L., KJERFVE, B., Um salto arriscado. Ciencia Hoje 41 (2007) 64–66.

Actualmente, cuando se discute en Brasil el trasvase de las aguas del río Paraíba do Sul, es importante evaluar los proyectos ya ejecutados. Uno de estos estudios fue realizado en el sistema de trasvase del río Paraíba do Sul hasta el río Guandu, construido en 1950, con el objetivo de aumentar la oferta de agua a la región metropolitana de la ciudad de Río de Janeiro.

Este sistema consiste en un conjunto de bombas que transfiere las aguas del río Paraíba do Sul a embalses ubicados en la cuenca del río Piraí. A partir del embalse de Vigario el agua es vertida por gravedad a la cuenca del río Guandu. Durante el trayecto, el flujo hídrico es utilizado en tres plantas hidroeléctricas con capacidad de generación de 612 MWe. Parte del flujo del río Guandu es captado por la estación de tratamiento de aguas, que lo distribuye a la ciudad de Río de Janeiro. El resto es liberado en la bahía de Sepetiba y constituye una fuente adicional de entrada de materiales y sedimentos en este ecosistema costero (Fig. 9.16).



FIG. 9.17. Cambios de las tasas de acumulación en cores de la Bahía de Guanabara, Brasil [9].

Teniendo en cuenta el material retenido en los embalses y el aumento del flujo de los ríos (de 20 m³ s⁻¹ hasta 160 m³ s⁻¹), hubo un incremento de 270 mil toneladas de sedimento por año en el aporte de sedimentos a la Bahía de Sepetiba (Fig. 9.17). Empleando la radiocronología con ²¹⁰Pb se verificó que las tasas de sedimentación aumentaron de 2 a 3 veces después de la implementación de esta obra hidráulica.

9.2.3. Reconstrucción de la sedimentación reciente en la Bahía de la Guanabara

Fuente: GODOY, J.M., MOREIRA, I., BRAGANÇA, M.J., WANDERLEY, C. AND MENDES, L.B. A study of Guabanara Bay sedimentation rates. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 227 (1998) 157–160.

La Bahía de la Guanabara, con un área de 400 km² (80% con profundidad inferior a 10 m) actúa como un estuario donde desembocan más de 100 ríos y canales, y con cerca de 6000 industrias en su entorno. En ella se encuentra ubicada la ciudad de Río de Janeiro. El desarrollo industrial de esta zona comenzó en la década de los 60 y desde entonces se ha convertido en un reservorio final de residuos industriales y domésticos, muchas veces no tratados. Actividades antropogénicas de gran impacto ambiental, como la construcción de terraplenes, deforestación de las cuencas, canalizaciones de ríos y dragados han venido acompañando el desarrollo socioeconómico.

Se recolectaron y fecharon cinco cores con ²¹⁰Pb. Las tasas de sedimentación se han incrementado de dos a tres veces en todos los cores (Tabla 9.1 y Fig. 9.18). El primer cambio coincide, al final de los años 50, con el inicio de la industrialización brasileña. El segundo cambio está relacionado con una combinación de diversos factores: incremento de 40% de la población en el entorno de la bahía, construcción de la Marina de Gloria, expansión del Aeropuerto Internacional, construcción de casas en las Islas del Gobernador y Fundão, presencia de un gran depósito de residuos sanitarios y construcción de una autopista.

Lugar de muestreo	Segmento (cm)	Tasa de acumulación sedimentaria (cm yr ⁻¹)	Coeficiente de determinación
P1	0–43	1.3 ± 0.1	0.947
	43–53	0.12 ± 0.01	0.950
P2	0-15	2.2 ± 0.4	0.860
	15-30	0.57 ± 0.08	0.959
	30–45	0.24 ± 0.01	0.997
P3	0–39	0.86 ± 0.02	0.994
	39–54	0.19 ± 0.03	0.949
P4	0-21	1.5 ± 0.1	0.981
P4	21–36	0.50 ± 0.05	0.970
P4	36–48	0.26 ± 0.02	0.992
Р5	0-15	2.2 ± 0.2	0.977
Р5	15–30	0.65 ± 0.03	0.993
Р5	30–45	0.17 ± 0.01	0.993

TABLA 9.1. TASAS DE ACUMULACIÓN SEDIMENTARIA EN LA BAHÍA DE GUANABARA, BRASIL [9]



FIG. 9.18. Variación temporal de las tasas de sedimentación en la bahía de Sepetiba. Las unidades de la escala vertical están en mg cm⁻² yr⁻¹. El incremento después de 1950 (inicio del trasvase) se debe, entre otros, al aumento de la carga de sedimentos después de la construcción de estas obras [8].

REFERENCIAS

[1] DÍAZ-ASENCIO M., ALONSO-HERNÁNDEZ C.M., BOLANOS-ÁLVAREZ Y., GÓMEZ-BATISTA M., PINTO V., MORABITO R., HERNÁNDEZ-ALBERNAS J.I., ERIKSSON M., SANCHEZ-CABEZA J.A. One century sedimentary record of Hg and Pb pollution in the Sagua estuary (Cuba) derived from ²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs chronology. Marine Pollution Bulletin 59 (2009) 108–115.

- [2] GOMES F.C., GODOY J.M., GODOY M.L.D.P., LARA DE CARVALHO Z., LOPES R.T., SANCHEZ-CABEZA J.A., DRUDE DE LACERDA L., WASSERMAN, J.C. Metal concentrations, fluxes, inventories and chronologies in sediments from Sepetiba and Ribeira Bays: A comparative study, Marine Pollution Bulletin 59 (2009) 123–133.
- [3] CARREIRA R.S., WAGENER A.L.R., READMAN J.W. Sterols as markers of sewage contamination in a tropical urban estuary (Guanabara Bay, Brazil): space-time variations. Estuarine, Coastal and Shelf Science 60 (2004) 587–598.
- [4] RUIZ-FERNÁNDEZ A.C., PÁEZ-OSUNA F., MACHAIN-CASTILLO M.L., ARELLANO-TORRES E. ²¹⁰Pb geochronology and trace metal fluxes (Cd, Cu and Pb) in the Gulf of Tehuantepec, South Pacific of Mexico. Journal of Environmental Radioactivity 76 (2004) 161–175.
- [5] CANTWELL M.G., KING J.W., BURGESS R.M., APPLEBY P.G. Reconstruction of contaminant trends in a salt wedge estuary with sediment cores dated using a multiple proxy approach. Marine Environmental Research **64** (2007) 225–246.
- [6] RUIZ-FERNANDEZ A.C., HILLAIRE-MARCEL C., GHALEB B., SOTO-JIMENEZ M., PAEZ-OSUNA F. Recent sedimentary history of anthropogenic impacts on the Culiacan River Estuary, northwestern Mexico: geochemical evidence from organic matter and nutrients. Environmental Pollution 118 (2002) 365–377.
- [7] ALONSO-HERNANDEZ C.M., DIAZ-ASENCIO M., MUNOZ-CARAVACA A., DELFANTI R., PAPUCCI C., FERRETTI O., CROVATO C. Recent changes in sedimentation regime in Cienfuegos Bay, Cuba, as inferred from ²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs vertical profiles. Continental Shelf Research 26 (2006) 153–167.
- [8] MUSSI MOLISANI M., DRUDE DE LACERDA L., KJERFVE B. Um salto arriscado. Ciencia Hoje 41 (2007) 64-66.
- [9] GODOY J.M., MOREIRA I., BRAGANÇA M.J., WANDERLEY C., MENDES L.B. A study of Guabanara Bay sedimentation rates. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 227 (1998) 157–160.

10. CONCLUSIONES

La presente obra es la integración de la experiencia de diversos especialistas sobre el estudio de registros sedimentarios de cambios ambientales en el medio marino costero, utilizando como herramienta de fechado el método de ²¹⁰Pb. En cada capítulo hemos intentado ofrecer diversas alternativas de trabajo para que el lector pueda elegir la estrategia que, en función de sus objetivos y medios, sea la más adecuada. En algunos casos también hemos hecho recomendaciones o expuesto reflexiones que consideramos que el investigador debería tener en cuenta, pero que no son preceptivas. Hacemos notar que cada científico que aborde un proyecto de estas características no sólo debe definir cuál es su mejor estrategia, sino que deberá estar preparado para tomar un gran número de decisiones sobre la marcha: cada región, cada zona, cada core es diferente, ofrece dificultades diferentes y explica historias diferentes. Ese es precisamente el objetivo de nuestros proyectos: explicar historias de nuestros lugares de interés, y para eso los registros celosamente guardados por la Naturaleza en los cores sedimentarios son una herramienta única, como puede verse en los ejemplos incluidos en el Capítulo 9: procesos de sedimentación, contaminación, eventos extremos, etc.

Si bien nada puede garantizar que un core determinado contenga el registro que buscamos, hay una serie de etapas que deberían cumplirse en todo proyecto. Es primordial realizar un diseño experimental completo basado en un objetivo bien definido. El diseño debe abordar como primer paso, la estrategia de muestreo. Ningún resultado será mejor que la muestra obtenida y de ello depende en buena medida el éxito del proyecto. No todos los cores recolectados proporcionan una historia y por ello debemos prever el muestreo de múltiples estaciones (y si es posible, varios cores en cada estación, dependiendo de las capacidades de cada laboratorio). Las estaciones deben ser elegidas en función de los objetivos del proyecto y de las características hidrodinámicas de la zona. Por ejemplo, cores demasiado arenosos o mezclados no pueden ser utilizados para obtener registros temporales (aunque a veces si para estudiar procesos de sedimentación). Sea cual sea el método de muestreo, debemos recuperar la superfície del core intacto, pues es imprescindible conocer el inventario total de ²¹⁰Pb_{ex} para poder aplicar los modelos de fechado y asignar T(0) a la superfície del core. En caso de duda, es mejor tomar otro core.

El registro sedimentario es complejo y su interpretación normalmente no es fácil. Por ese motivo, recomendamos realizar el análisis de tantos parámetros como sea posible, sin desatender a los parámetros geoquímicos básicos. Por ejemplo, un aumento súbito del tamaño de grano a cierta profundidad puede ser indicador de un evento singular, como pueden ser una inundación o un huracán. El análisis de diversos metales en la misma muestra (incluyendo los *proxies* típicos de aportes litogénicos) es también casi imprescindible para entender la historia del core; a la vez, cambios en magnitudes asociados a eventos conocidos pueden ser útiles para validar el fechado. Se debe considerar al análisis sistemático de Fe y Mn para poder descartar de forma rigurosa la presencia de procesos diagenéticos que alteren los perfiles de los metales analizados. Los análisis de C_{org} son útiles para entender los cambios en la densidad del sedimento, estudiar la degradación de la materia orgánica en las capas superficiales, evaluar la eutrofización y, en algunos casos, entender ciertos procesos de enriquecimiento de los contaminantes. La resolución de análisis habitual es de 1 cm, pero esta debe adaptarse a los objetivos del trabajo, el ritmo de acumulación y la capacidad analítica de los laboratorios involucrados. En todo caso, se debe considerar muestrear el core a la máxima resolución posible.

No hay una única forma de realizar los ensayos necesarios para el fechado, y la estrategia elegida dependerá de las capacidades, instrumentos y red de expertos de que se disponga. Una buena estrategia es realizar el análisis preliminar mediante espectrometría α y, de hecho, recomendamos hacerlo así antes de cualquier otro ensayo. En el caso de tener un buen perfil de ²¹⁰Pb, podemos abordar el análisis del resto de los parámetros en el core. Si bien la mejor alternativa para medir ¹³⁷Cs y ²²⁶Ra es la espectrometría γ con detectores de Ge, el uso de los detectores se puede optimizar centrando la atención en las secciones del core que se consideren más relevantes (por ejemplo, alrededor de 1963 para observar el máximo de ¹³⁷Cs). Sin embargo, recordemos que la señal de ¹³⁷Cs en algunas regiones del planeta (por ejemplo, Centroamérica) es baja. En ese caso, es imprescindible buscar validaciones del fechado complementarias. También queremos recordar que toda medida tiene una incertidumbre asociada que debe ser tomada en cuenta en la interpretación de los resultados. En el caso del fechado, es imprescindible obtener una estimación precisa de las edades, lo cual depende directamente de la incertidumbre de la medida de ²¹⁰Pb, que es óptima en el caso de la espectrometría α .

El uso de uno u otro modelo de fechado depende del ambiente sedimentario estudiado y la capacidad de demostrar el cumplimiento de sus hipótesis. Nuestra experiencia nos lleva a recomendar siempre el uso del modelo CF, si bien es difícil garantizar siempre que el flujo de ²¹⁰Pb sea constante y por eso es imprescindible obtener validaciones independientes del fechado. Además, el fechado de las capas inferiores es bastante sensible a la elección del valor de base. Si bien el uso del modelo CFCS está también muy extendido, debemos ser conscientes de que las fechas así obtenidas son de hecho interpolaciones y, por tanto, menos representativas de la edad real, si bien es el método preferido para obtener tasas de acumulación medias en el core o en alguno de sus segmentos. También es frecuente utilizar métodos de normalización con el modelo CFCS que deben ser exploradas con precaución para cada caso, con un buen conocimiento de los procesos de formación cada registro sedimentario particular.

Quedan numerosas áreas donde el desarrollo metodológico es necesario. Por ejemplo, ¿cómo podemos garantizar que los flujos de ²¹⁰Pb_{ex} son constantes en nuestro core? Y si no lo son, ¿qué modelos se deberían utilizar y cómo? Los eventos extremos son uno de esos casos. La muestra disponible es habitualmente pequeña y la competición por cantidad de muestra para su análisis alta. ¿Podemos medir mejor el ²²⁶Ra y el ¹³⁷Cs en muestras pequeñas? Si la señal de ¹³⁷Cs no es útil, ¿qué otros *proxies* podemos utilizar para validar el fechado? ¿Deberíamos implementar estas técnicas en los programas de monitoreo de la contaminación de nuestras costas? ¿Es la radiocronología del ²¹⁰Pb útil en estudios de Cambio Climático?

Seguro que usted habrá obtenido sus propias conclusiones de la lectura de este libro y hacer más recomendaciones sería aventurado. Pero quizás podemos dar una más: trabajar en equipos multidisciplinarios es, además de fundamental para estudiar fenómenos complejos, como los registrados en los sedimentos, una excelente oportunidad de aprender de otros especialistas y hacer nuevas amistades. Si en algo estamos de acuerdo todos los autores es que la reconstrucción de los fenómenos a través de registros sedimentarios es una actividad, en la mayor parte de los casos, divertida. Esperamos que sus propias experiencias sigan contribuyendo en esta apasionante ciencia.

ANEXO: EJEMPLO DE FECHADO CON ²¹⁰Pb

Ana Carolina Ruiz-Fernández

Universidad Nacional Autónoma de México Instituto de Ciencias del Mar y Limnología México

Joan-Albert Sanchez-Cabeza

Organismo Internacional de la Energía Atómica Laboratorios del Medio Marino, Mónaco

En este capítulo describimos con detalle, utilizando un ejemplo, el procedimiento para fechar un core con la técnica de ²¹⁰Pb utilizando los modelos descritos en el Capítulo 7. A continuación describimos, una a una, las hojas de cálculo que contienen la información y los cálculos necesarios para realizar la geocronología de un perfil de ²¹⁰Pb adaptado de un core del Golfo de Tehuantepec, México [A–1]. En este caso, el modelo de edad obtenido a partir del model CA no pudo ser validado con ¹³⁷Cs porque la edad del pico de ¹³⁷Cs es demasiado antigua (1985 ± 3 años). Además, se observó una inversión de edad entre las secciones 2–3 y 3–4 cm porque la actividad de la sección inferior es mayor que en la superior, muy probablemente debido a un cambio en la acumulación de sedimento. El valor medio de MAR (obtenido con el modelo CFCS: 0.222±0.016 g cm⁻² yr⁻¹) está en buen acuerdo con el rango de MAR obtenido con el modelo CF (de 0.03 ± 0.02 a 0.30 ± 0.01 g cm⁻² yr⁻¹). La cronología obtenida con el modelo CF está bien validada con el pico de ¹³⁷Cs (sección 6–7 cm: 1960–1972). Los perfiles de SAR y MAR muestran un aumento progresivo desde finales del siglo XIX, debido al desarrollo económico y crecimiento de la población en la costa del Golfo de Tehuantepec. Este crecimiento, que ha alterado la circulación marina costera y los regímenes de sedimentación, tuvo su mayor impacto durante las últimas dos décadas, después del establecimiento de 3 importantes complejos industriales en la región [A–1].

A-1. HOJA DE CÁLCULO CONSTANTES

En primer lugar creamos una hoja de cálculo con toda la información general del core y las constantes de cálculo, a la cual hemos titulado "Constantes" y contiene:

- Datos de identificación (campaña de muestreo o proyecto): Tehua II
- Instrumento de muestreo: corer de gravedad simple
- Código del core: Tehua II-21
- Océano-mar: Pacífico oeste
- Zona de muestreo: golfo de Tehuantepec
- Profundidad de muestreo: 67 m
- Localización (coordenadas geográficas completas según el instrumento de medida y en celdas separadas):

	Grados	Minutos	
Latitud	15	59.9870	Ν
Longitud	94	48.4690	W

Para transformar la información anterior a notación decimal, debemos convertir los minutos a grados y sumarlos a los grados iniciales; es decir:

Latitud (en grados) = $15 + (59.9870/60) = 16.00^{\circ}$ Longitud (en grados) = $94 + (48.4690/60) = 94.81^{\circ}$ — Fecha de muestreo (T(0)): 11 de octubre de 2004. Deben calcularse este tiempo en forma de años decimales. Para este ejemplo, aproximadamente:

T(0) = 2004 + ((10-1)/12) + ((11-1)/365) = 2004.78

- Diámetro interno (ϕ): 10 cm
- $-u(\varphi)$, incertidumbre del diámetro interno = 0.10 cm (equivalente a 1%). Este es un parámetro habitualmente poco conocido que puede influir en el cálculo del flujo de ²¹⁰Pb a la superficie del sedimento. Dado que el diámetro interno no influye en los resultados finales del fechado, puede obviarse en el cálculo de incertidumbres del fechado.
- Superficie (S, m^2) :

$$S = \pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 = 78.54 \text{ cm}^2$$

— Incertidumbre de la superficie (u(S)): se calcula siguiendo la ley de propagación de incertidumbres (ver Capítulo 8). La incertidumbre de la superficie es:

$$u(S) = \left(\frac{\pi d}{2}\right)u(d) = 1.57 \text{ cm}^2 \text{ (equivalente al 2\%)}$$

- Longitud del core: 18 cm
- Período de semidesintegración ($T_{\frac{1}{2}}$) del ²¹⁰Pb = 22.20 yr. Este dato ha sido obtenido de la base de datos del Centro Nacional de Datos Nucleares de Francia [A-2], que mantiene los datos de desintegración actualizados.
- Incertidumbre de $T_{\frac{1}{2}}(u(T_{\frac{1}{2}})) = 0.12 \text{ yr} [A-2]$
- $\lambda_{210}{}_{Pb} = \text{constante de desintegración de } {}^{210}\text{Pb} = 0.03118 \text{ yr}^{-1}$ $u(\lambda_{210}{}_{Pb}) = 0.00017 \text{ yr}^{-1}$. Es equivalente al 0.5% del valor de λ y por tanto es adecuado considerarlo en los cálculos de propagación de incertidumbre.

A-2. HOJA DE CÁLCULO MASAS

Esta hoja de cálculo incluye los datos necesarios para el cálculo de las profundidades y las profundidades másicas. A continuación presentamos la descripción por columnas:

- Código (de la sección del core)
- Capa (z(i); cm). Incluimos filas por encima y por debajo de cada sección para poder incluir los puntos de corte, que corresponden a la profundidad de las capas (ver Fig. 6.1).
- Profundidad media (z_i ; cm): punto intermedio de la sección, es decir, entre las distancias de corte:

$$z_1 = \frac{z(1) + z(2)}{2}$$

— Espesor de la sección (Δz_i ; cm): distancia entre las capas (puntos de corte):

 $\Delta z_1 = z(2) - z(1)$

- Masa seca (M_i, g): este valor se refiere al peso total de la muestra seca de cada sección. En el caso de haber separado el contorno de la sección (para evitar contaminación), deberá incluir la suma de las dos fracciones de la sección (ver en Capítulo 3, sección 3.4). Recomendamos el uso de balanzas con precisión de mg. En estas condiciones la incertidumbre asociada a la masa seca puede ser ignorada.
- Masa seca por unidad de superficie (M_i/S; g cm⁻²). La calculamos dividiendo el valor de la masa seca de cada sección entre el valor de superficie del core (que se encuentra en la hoja de cálculo "Constantes" = 78.54 cm²).
 Incertidumbre de M_i/S (g cm⁻²): la única fuente significativa de incertidumbre en este cálculo es la incertidumbre de la superficie; por lo tanto:

$$u\left(\frac{M_i}{S}\right) = \frac{M_i}{S} * \frac{u(S)}{S}$$

- Profundidad másica (m(i), g cm⁻²): calculamos este valor para cada capa, comenzando desde la superficie donde tiene un valor de 0 g cm⁻². Para las capas siguientes el valor es equivalente a la suma de la masa seca por unidad de superficie de la sección (M_i/S) y la profundidad másica m(i) de la capa anterior.
- Incertidumbre de la profundidad másica (u(m(i)), g cm⁻²): dado que la única de incertidumbre significativa es la de la superficie, la calculamos como:

$$u(m(i)) = m(i)\frac{u(S)}{S}$$

 — Profundidad másica media (m_i, g cm⁻²): es el promedio de las profundidades másicas de las dos capas de cada sección:

$$m_1 = \frac{m(1) + m(2)}{2}$$

— Incertidumbre de la profundidad másica media (u(m_i), g cm⁻²). Dado que la única de incertidumbre significativa es la de la superfície, la calculamos como:

$$u(m_i) = m_i \frac{u(S)}{S}$$

A-3. HOJA DE CÁLCULO ACTIVIDADES

Esta hoja de cálculo incluye los cálculos de actividades. A continuación presentamos la descripción por columnas:

- Código de la muestra.
- Actividad de ²¹⁰Pb (C_i, Bq kg⁻¹): notamos que el número de decimales de este valor se debe ajustar al mismo número de decimales de su incertidumbre.
- Incertidumbre de ²¹⁰Pb (u(²¹⁰Pb)): las instrucciones para su cálculo están incluidas en el Capítulo 8. Recordamos que es necesario incluir todas las fuentes de incertidumbre que influyen en la determinación.
- Actividad de ²²⁶Ra (²²⁶Ra, Bq kg⁻¹): siguiendo las recomendaciones de la sección 7.2.3., hemos calculado el promedio y la desviación estándar de las 3 secciones más profundas (16–18 cm) para definir el valor de ²²⁶Ra = 15.7 ± 1.4 Bq kg⁻¹. Al comparar el límite superior del intervalo de confianza del 95% (promedio ± 2 sigma) obtenemos un valor de 18.4 Bq kg⁻¹, que es inferior a la actividad de ²¹⁰Pb de la sección anterior (20.5 Bq kg⁻¹, en la sección 15–16 cm de profundidad).

- Incertidumbre de ²²⁶Ra (u(²²⁶Ra), Bq kg⁻¹): en este caso corresponde a la desviación estándar calculada en el punto anterior.
- $-\frac{^{210}\text{Pb}_{ex}}{^{226}\text{Ra}}$, excluyendo las capas utilizadas para el cálculo del ^{226}Ra (sección 6.2.3) donde no hay exceso.
- Incertidumbre de ${}^{210}Pb_{ex}(u(C_i), Bq kg^{-1})$: la calculamos como sigue:

$$u(C_i) = \sqrt{u^2(^{210}Pb) + u^2(^{226}Ra)}$$

— Actividad por unidad de área de ²¹⁰Pb_{ex} (A_i, Bq m⁻²): es el producto de la concentración de ²¹⁰Pb_{ex} en la sección C_i por la masa seca por unidad de superfície:

$$\left(\frac{M_i}{S}\right)$$

Para expresarla en unidades de kg m⁻² la multiplicamos por un factor de 10:

$$A_i = 10C_i \left(\frac{M_i}{S}\right)$$

— Incertidumbre de $A_i(u(A_i), Bq m^{-2})$: la calculamos como:

$$u(A_i) = A_i \sqrt{\left(\frac{u(C_i)}{C_i}\right)^2 + \left(\frac{u\left(\frac{M_i}{S}\right)}{\left(\frac{M_i}{S}\right)}\right)^2}$$

A-4. HOJA DE CÁLCULO CA

Para facilitar el trabajo de cálculo, la hoja contiene los valores de profundidad de la sección (z_i), profundidad de la capa (z(i)), masa seca por unidad de superficie (M_i/S), profundidad másica media (m_i), profundidad másica de la capa (m(i)), ²¹⁰Pb_{ex} (C_i) y su incertidumbre ($u(C_i)$) para cada sección.

Para aplicar el modelo CA necesitamos conocer el valor de la concentración inicial de ²¹⁰Pb_{ex}, $C_o = C_i$ (t = 0), la cual puede ser calculada con alguna de las opciones descritas en la sección 7.4.1. En este ejemplo hemos estimado el intercepto (ordenada en el origen) a partir de la ecuación de regresión lineal entre el logaritmo neperiano de ²¹⁰Pb_{ex} (ln C_i) y la profundidad másica media (m_i, g cm⁻²). Utilizamos las 6 primeras secciones porque visualmente observamos que conforman una buena recta. El intercepto (a) es de 4.606±0.026, a partir del cual calculamos C_o = 100.1±1.0 Bq kg⁻¹.

— Calculamos la edad CA (t_i; yr) para cada sección (tiempo transcurrido desde el depósito del estrato sedimentario hasta el momento del muestreo) utilizando la ecuación 23, sección 7.4.1:

$$t_i = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{C_o}{C_i} \right)$$

- Calculamos la incertidumbre de t_i (u(t_i)) utilizando el método de propagación de incertidumbres:

$$u(t_i) = \frac{1}{\lambda} \sqrt{\left(u(\lambda) t_i\right)^2 + \left(\frac{u(C_o)}{C_o}\right)^2 + \left(\frac{u(C_i)}{C_i}\right)^2}$$

- Calculamos el año en que se depositó cada sección restando la edad CA a la fecha de muestreo. Este modelo tiene la desventaja de que, al asumir una concentración inicial constante de ²¹⁰Pb_{ex} (lo cual puede no ser el caso debido a cambios en el flujo de suministro de sedimentos), alguna secciones pueden presentar edades más recientes que las de la capa superior, que debería ser más joven. Ver en este ejemplo que la sección correspondiente a 2.5 cm de profundidad tiene una edad de 4.62 yr y la sección inferior de 3.5 cm tiene una edad de 4.26 yr, más joven que la superior.
- Para el cálculo de las tasas de acumulación de cada sección es necesario calcular la edad de las capas. Asignamos a la capa cero la edad cero (t = 0 yr) y al resto de las capas, el promedio de las edades de las secciones:

$$t(1) = \frac{t_1 + t_2}{2}$$

- Calculamos la edad de la última capa del core por extrapolación. En este ejemplo:

$$t(15) = t_{15} + \frac{t_{15} - t_{14}}{2}$$

- La incertidumbre de la edad de las capas es:

$$u(t(1)) = \frac{1}{2}\sqrt{u^2(t_1) + u^2(t_2)}$$

 Calculamos el tiempo de formación de cada sección como la diferencia de las edades de dos capas consecutivas:

$$\Delta t_{1} = t(2) - t(1)$$

y la incertidumbre del tiempo de formación de cada sección es:

$$u(\Delta t) = \sqrt{u^2(t(1)) + u^2(t(2))}$$

— La tasa de acumulación sedimentaria (s, cm yr⁻¹) es el cociente del espesor de la capa y el intervalo de tiempo Δt :

$$s_1 = \frac{z(2) - z(1)}{\Delta t(1)}$$

— De la misma forma, la tasa de acumulación másica promedio (r, g cm⁻² yr⁻¹) es equivalente al cociente del espesor de la capa (en unidades de g cm⁻²) y el tiempo transcurrido para la formación de la sección Δt :

$$r_1 = \frac{m(2) - m(1)}{\Delta t_1}$$

— La incertidumbre de s (u(s)), asumiendo que la incertidumbre de las profundidades es despreciable, se calcula como sigue:

$$u(s) = s \frac{u(\Delta t)}{\Delta t}$$

— Y por último, la incertidumbre de la tasa de acumulación másica promedio (r, g cm⁻² yr⁻¹) es:

$$u(r) = r \frac{u(\Delta t)}{\Delta t}$$

A-5. HOJA DE CÁLCULO CF

Los valores incluidos en las primeras columnas son la profundidad de cada (z(i)) y la actividad por unidad de área de ²¹⁰Pb (A_i) de la tabla de actividades.

— Calculamos en primer lugar la actividad acumulada por unidad de área A(i), es decir la actividad de ²¹⁰Pb acumulada debajo de la capa (i) (Bq m⁻²), que la calculamos de acuerdo a la ecuación 8 del Capítulo 7:

$$A(i) = \sum_{j=i+1}^{j=\infty} A_j$$

- Empezamos por la última capa: dado que no hay actividad por debajo, A(15) = 0 Bq m⁻².
- La actividad acumulada por debajo de la capa 14 (A(14)) es igual la actividad por unidad de área de la sección 14, es decir A₁₄. Consecuentemente, la incertidumbre de A(14) es igual a la incertidumbre de A₁₄.
- A(13) es el resultado de la suma de A(14)+ A_{13} ; y así hasta la superficie.

— La incertidumbre de
$$A(13)$$
 es:

$$u(A(13)) = \sqrt{(u(A(14)))^2 + (u(A_{13}))^2}$$

y así, hasta la superficie.

- -- El valor de $A(0) = 9733\pm228$ Bq m⁻² es el inventario de ²¹⁰Pb en el core, con lo cual podemos calcular el flujo de ²¹⁰Pb_{ex} según la ecuación 34 del Capítulo 7, equivalente a 304 ± 8 Bq m⁻² yr⁻¹. Es interesante comparar este valor con valores obtenidos en otros cores y los flujos atmosféricos de la región.
- Calculamos la edad para cada capa del core t(i) utilizando la ecuación 31 del Capítulo 7:

$$t(i) = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{A(0)}{A(i)}$$

En esta fórmula, las variables A(0) y A(i) no son independientes y la propagación de incertidumbres debe realizarse con cuidado (para detalles, ver [A-3]). La incertidumbre de la edad es:

$$u(t(i)) = \frac{1}{\lambda} \qquad \sqrt{\left(u(\lambda) t_i\right)^2 + \left(\frac{u(A(0))}{A(0)}\right)^2 + \left(1 - \frac{2A(i)}{A(0)}\right) \left(\frac{u(A(i))}{A(i)}\right)^2}$$

- El año en que se depositó cada capa se calcula restando la edad CF a la fecha de muestreo.

- La tasa de acumulación másica (r) en cada sección se calcula según la ecuación 38 del Capítulo 7:

$$r_i = \frac{\lambda A(i)}{C_i}$$

y la incertidumbre de r (kg $m^{-2} yr^{-1}$) es:

$$u(r_i) = r_i \sqrt{\left(\frac{u(\lambda)}{\lambda}\right)^2 + \left(\frac{u(A(i))}{A(i)}\right)^2 + \left(\frac{u(C_i)}{C_i}\right)^2}$$

— La tasa de acumulación sedimentaria para cada sección (s_i , m yr⁻¹) se calcula utilizando el valor de la densidad de la sección (ρ_i) descrita en el apartado 7.2.1. Nótese que para transformar el valor de s en unidades de m yr⁻¹ a unidades de cm yr⁻¹ debe utilizarse un factor 100:

$$s_i = \left(\frac{r_i}{\rho_i}\right) \times 100$$

- La incertidumbre de s se calcula como:

$$u(s_i) = s_i \sqrt{\left(\frac{u(r_i)}{r_i}\right)^2 + \left(\frac{u(\rho_i)}{\rho_i}\right)^2}$$

A-6. HOJA DE CÁLCULO FP

— Según el modelo de flujo periódico (PF), las tasas de acumulación másica (r) en cada sección se calculan según la ecuación 39 del Capítulo 7:

$$r_i = \frac{A(i)}{\Delta t_i C_i} \left(1 - e^{-\lambda t} \right)$$

El intervalo de tiempo Δt_i (tiempo de formación de cada sección) es la diferencia entre las edades de las capas superior e inferior a la sección de interés, es decir:

$$\Delta t_1 = t(2) - t(1)$$

- La incertidumbre del tiempo de formación de cada sección es:

$$u(\Delta t_1) = \sqrt{u^2(t(1)) + u^2(t(2))}$$

y la incertidumbre asociada a la tasa de acumulación másica para cada sección (r_i), despreciando la pequeña contribución del término exponencial:

$$u(r_i) = r_i \sqrt{\left(\frac{u(A(i))}{A(i)}\right)^2 + \left(\frac{u(\Delta t_i)}{\Delta t_i}\right)^2 + \left(\frac{u(C_i)}{C_i}\right)^2}$$

A-7. HOJA DE CÁLCULO CFCS

Para cada sección, el modelo requiere los valores de profundidad (z_i), profundidad másica media (m_i , g cm⁻²) y logaritmo neperiano de la actividad de ²¹⁰Pb_{ex} (ln C_i), como hicimos en la Hoja de cálculo CA.

Se construye un modelo de regresión y = a + bx, donde $y = \ln C_i y x = m_i$, cuyo coeficiente de correlación (R) debe ser altamente significativo (P ≤ 0.05). De la ecuación 42, el valor de la tasa de acumulación másica (r, g cm⁻² yr⁻¹) es:

$$r = \lambda/b$$

Calculamos la incertidumbre de r a partir de:

$$u(r) = r_{\sqrt{\left(\frac{u(\lambda)}{\lambda}\right)^2 + \left(\frac{u(b)}{b}\right)^2}}$$

En el ejemplo (regresión en función de la profundidad másica m_i), R = 0.97, b = -0.141 ± 0.010, r = 0.222 ± 0.016 g cm⁻² yr⁻¹.

Es posible estimar la tasa de acumulación sedimentaria (s, cm yr⁻¹) si en el modelo de regresión lineal previamente descrito se utiliza la relación entre la profundidad de la sección (z_i) y ln C_i, de donde:

$$s = \lambda/b$$

y la incertidumbre de s se obtiene entonces como sigue:

$$u(s) = s_{\sqrt{\left(\frac{u(\lambda)}{\lambda}\right)^2 + \left(\frac{u(b)}{b}\right)^2}}$$

En el ejemplo (regresión en función de la profundidad x_i), R = 0.96, b = -0.206 ± 0.016, s = 0.152 ± 0.012 cm yr⁻¹.

Como comentario final, observamos en la figura de esta hoja de cálculo que ilustra el modelo de regresión que, aunque el coeficiente de correlación R es altamente significativo, una sola recta de regresión no describe correctamente la disminución de ln C_i con la profundidad, debido a que los ritmos de acumulación registrados en este core son variables. Por lo anterior, este core debe ser fechado utilizando un modelo que permita tasas de acumulación variable como el CF, descrito previamente.



A-8. RESULTADOS

Finalmente ofrecemos los resultados de los cálculos descritos.

Hoja MASAS

Cádigo	z(i)	Zi	Δz_i	Δm_i	$\Delta m_i/S$	$u(\Delta m_i/S)$	m(i)	u(m(i))	m _i	u(m _i)
Coulgo	(cm)	(cm)	(cm)	(g)	(g	cm ⁻²)	(g c	cm^{-2})	(g ci	$m^{-2})$
Capa 0	0						0.00	0.00		
TEH 0-1		0.50	1	84.162	1.072	0.021			0.54	0.02
Capa 1	1						1.07	0.02		
ТЕН 1-2		1.50	1	76.436	0.973	0.019			1.56	0.05
Capa 2	2						2.04	0.04		
TEH 2-3		2.50	1	88.073	1.121	0.022			2.61	0.08
Capa 3	3						3.17	0.06		
TEH 3-4		3.50	1	136.069	1.732	0.035			4.03	0.12
Capa 4	4						4.90	0.10		
TEH 4-5		4.50	1	99.256	1.264	0.025			5.53	0.16
Capa 5	5						6.16	0.12		
ТЕН 5-6		5.50	1	89.176	1.135	0.023			6.73	0.19
Capa 6	6						7.30	0.15		
TEH 6-7		6.50	1	163.809	2.086	0.042			8.34	0.24
Capa 7	7						9.38	0.19		
TEH 7-8		7.50	1	95.119	1.211	0.024			9.99	0.28
Capa 8	8						10.59	0.21		
TEH 8-9		8.50	1	105.168	1.339	0.027			11.26	0.32
Capa 9	9						11.93	0.24		
TEH 9-10		9.50	1	172.739	2.199	0.044			13.03	0.37
Capa 10	10						14.13	0.28		
TEH 10-11		10.50	1	109.757	1.397	0.028			14.83	0.42
Capa 11	11						15.53	0.31		
TEH 11-12		11.50	1	100.547	1.280	0.026			16.17	0.46
Capa 12	12						16.81	0.34		
TEH 12-13		12.50	1	119.071	1.516	0.030			17.57	0.50
Capa 13	13						18.33	0.37		
TEH 12-14		13.50	1	114.389	1.456	0.029			19.06	0.54
Capa 14	14						19.78	0.40		
TEH 14-15		14.50	1	111.616	1.421	0.028			20.49	0.58
Capa 15	15						21.20	0.42		
TEH 15-16		15.50	1	113.372	1.443	0.029			21.93	0.62
Capa 16	16						22.65	0.45		
TEH 16-17		16.50	1	35.491	0.452	0.009			22.87	0.65
Capa 17	17						23.10	0.46		
ТЕН 17-18		17.50	1	49.514	0.630	0.013			23.41	0.66
Capa 18	18						23.73	0.47		

²¹⁰ Pb	u(²¹⁰ Pb)	²²⁶ Ra	u(²²⁶ Ra)	Ci	u(C _i)	C(i)	u(C(i))	ΔA_i	$u(\Delta A_i)$
(Bq	kg^{-1})	(Be	$q kg^{-1}$)	(Bq	kg^{-1})	(Bq	kg^{-1})	(Bo	q m ⁻²)
						100.1	1.0		
112.5	5.8	15.7	1.4	96.8	6.0			1037	67
						94.7	4.2		
108.4	5.7	15.7	1.4	92.7	5.9	00.7	1.0	902	60
102.4	5 4	15 7	1.4	867	5.6	89.7	4.0	072	65
102.4	5.4	13.7	1.4	80.7	5.0	87.2	39	912	05
103.4	5.4	15.7	1.4	87.7	5.6	07.2	5.9	1519	101
						82.4	3.8		
92.9	5.0	15.7	1.4	77.2	5.2			975	68
						74.0	3.6		
86.6	4.8	15.7	1.4	70.9	5.0			805	59
	•					62.7	3.2	1120	
70.3	3.9	15.7	1.4	54.6	4.1	44.0	26	1138	89
51.0	3.0	15 7	14	353	33	44.9	2.0	427	41
51.0	5.0	10.7	1.1	55.5	5.5	32.6	2.3	127	11
45.7	2.8	15.7	1.4	30.0	3.1			401	42
						28.9	2.1		
43.6	2.6	15.7	1.4	27.9	2.9			613	66
						25.9	2.0		
39.7	2.4	15.7	1.4	24.0	2.8			335	39
24.2	2.1	157	1.4	10 5	2.5	21.2	1.9	226	22
34.2	2.1	15.7	1.4	18.5	2.5	15.4	17	230	32
28.0	1.8	15.7	1.4	12.3	2.3	15.4	1.7	186	34
						10.2	1.5		
23.9	1.5	15.7	1.4	8.2	2.0			119	29
						6.5	1.4		
20.5	1.4	15.7	1.4	4.8	1.9			68	28
						2.4	1.0		
17.1	1.3								
14.4	1.0								
157	1.0								
	 ²¹⁰Pb (Bq 112.5 108.4 102.4 103.4 92.9 86.6 70.3 51.0 45.7 43.6 39.7 34.2 28.0 23.9 20.5 17.1 14.4 15.7 	210 Pb $u(^{210}$ Pb) (Bq kg ⁻¹)112.55.8108.45.7102.45.4103.45.492.95.086.64.870.33.951.03.045.72.843.62.639.72.434.22.128.01.823.91.520.51.417.11.314.41.015.71.0	210 Pb $u(^{210}$ Pb) 226 Ra (Bq kg ⁻¹) 226 Ra (Bq112.55.815.7108.45.715.7102.45.415.7103.45.415.792.95.015.786.64.815.770.33.915.745.72.815.743.62.615.739.72.415.728.01.815.723.91.515.717.11.314.415.71.0	2^{10} Pb $u(^{210}$ Pb) 2^{226} Ra $u(^{226}$ Ra)112.55.815.71.4108.45.715.71.4102.45.415.71.4103.45.415.71.492.95.015.71.486.64.815.71.470.33.915.71.443.62.615.71.439.72.415.71.434.22.115.71.423.91.515.71.417.11.315.71.415.71.415.71.4	2^{10} Pb $u^{(2^{10}$ Pb) 2^{25} Ra $u^{(2^{26}$ Ra) Ci (Bq kg ⁻¹) 112.5 5.8 15.7 1.4 96.8 108.4 5.7 15.7 1.4 92.7 102.4 5.4 15.7 1.4 92.7 102.4 5.4 15.7 1.4 86.7 103.4 5.4 15.7 1.4 87.7 92.9 5.0 15.7 1.4 87.7 92.9 5.0 15.7 1.4 70.9 70.3 3.9 15.7 1.4 70.9 70.3 3.9 15.7 1.4 35.3 45.7 2.8 15.7 1.4 30.0 43.6 2.6 15.7 1.4 27.9 39.7 2.4 15.7 1.4 18.5 28.0 1.8 15.7 1.4 82 20.5 1.4 15.7 1.4 8.2 20.5 1.4 15.7 1.4 8.2 20.5 1.4 15.7 1.4 4.8	2^{210} Pb $u(^{210}$ Pb) 2^{226} Ra $u(^{226}$ Ra) C_i $u(C_i)$ 112.5 5.8 15.7 1.4 96.8 6.0 108.4 5.7 15.7 1.4 92.7 5.9 102.4 5.4 15.7 1.4 86.7 5.6 103.4 5.4 15.7 1.4 86.7 5.6 92.9 5.0 15.7 1.4 87.7 5.6 92.9 5.0 15.7 1.4 70.9 5.0 70.3 3.9 15.7 1.4 70.9 5.0 70.3 3.9 15.7 1.4 30.0 3.1 51.0 3.0 15.7 1.4 30.0 3.1 43.6 2.6 15.7 1.4 24.0 2.8 34.2 2.1 15.7 1.4 18.5 2.5 28.0 1.8 15.7 1.4 8.2 2.0 20.5 1.4 15.7	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $

Hoja ACTIVIDADES

	²²⁶ Ra
Promedio	15.7
Desv. Estd.	1.4
Lím.Sup.	18.4



Hoja CA														
z(i)	Z	$\ln(C_i)$	t.	Año CA	ur(C _i)	$u(t_i)$	t(i)	u(t(i))	Δt	$u(\Delta t)$	S	u(s)	r	u(r)
(cm)	(cm)		(yr)	(A.D.)		(yr)	(yr)		(yı	r)	(cm y	/r ⁻¹)	(g cm ⁻	$^{-2} { m yr}^{-1}$
0							0.00	0.00						
	0.50	4.57	1.1	2004	0.0615	2.00			1.79	1.43	0.56	0.45	09.0	0.48
1							1.79	1.43						
	1.50	4.53	2.5	2002	0.0632	2.05			1.77	2.05	0.57	0.66	0.55	0.64
2							3.56	1.46						
	2.50	4.46	4.6	2000	0.0642	2.09			0.89	2.07	1.13	2.62	1.26	2.94
e							4.45	1.47						
	3.50	4.47	4.3	2001	0.0635	2.06			1.86	2.10	0.54	0.61	0.93	1.05
4							6.31	1.50						
	4.50	4.35	8.4	1996	0.0671	2.18			3.41	2.18	0.29	0.19	0.37	0.24
5							9.72	1.58						
	5.50	4.26	11.1	1994	0.0704	2.28			5.56	2.30	0.18	0.07	0.20	0.08
9							15.28	1.67						
	6.50	4.00	19.5	1985	0.0756	2.45			11.19	2.56	0.09	0.02	0.19	0.04
Г							26.47	1.94						
	7.50	3.56	33.5	1971	0.0933	3.02			9.61	2.98	0.10	0.03	0.13	0.04
8							36.08	2.25						
	8.50	3.40	38.7	1966	0.1037	3.35			3.78	3.28	0.27	0.23	0.36	0.31
6							39.86	2.38						
	9.50	3.33	41.0	1964	0.1051	3.39			3.58	3.46	0.28	0.27	0.61	0.59
10							43.44	2.51						
	10.50	3.18	45.9	1959	0.1149	3.71			6.60	3.81	0.15	0.09	0.21	0.12
11							50.04	2.86						
	11.50	2.92	54.2	1951	0.1352	4.36			10.74	4.65	0.09	0.04	0.12	0.05
12							60.78	3.67						
	12.50	2.51	67.3	1937	0.1834	5.90			13.08	6.16	0.08	0.04	0.12	0.05
13							73.86	4.95						
	13.50	2.10	80.4	1924	0.2471	7.94			15.16	9.12	0.07	0.04	0.10	0.06
14							89.02	7.66						
	14.50	1.56	97.7	1907	0.4081	13.10			17.27	10.08	0.06	0.03	0.08	0.05
15							106.28	6.55						

CA	
ບື	
Hoja	

Ē
5
\sim
\square
5
\cup
\sim
\sim
-
ų
2
\mathbf{H}
2
5
1
$\boldsymbol{\mathcal{O}}$

Regression Statistics								
Multiple R	0.965362645							
R Square	0.931925036							
Adjusted R ²	0.914906295							
Standard Error	0.034016497							
Observations	9							
				ANOVA				
	Df	SS	MS	F	Significance F			
Regression	1	0.0633626	0.063362562	54.758753	0.001778842			
Residual	4	0.0046285	0.001157122					
Total	5	0.0679911						
	Coefficients	Std Error	t Stat	P-value	Lower 95%	Upper 95%	Lower 95.0%	Upper 95.0%
Intercept	4.606468326	0.0263665	174.7094211	6.439E-09	4.533263307	4.679673345	4.53326331	4.679673345
X Variable 1	-0.047403412	0.0064059	-7.399915747	0.0017788	-0.065189152	-0.029617673	-0.06518915	-0.029617673
	° L	uC ₀						
	100.1	1.0						
			1.					
	z_i	$ln(C_i) \qquad \qquad m_i$	4.6	•		y = -0	.0474x + 4.6065	
	0.5	4.57 0.54	4.5	•	, , , ,	Ľ	$\chi^2 = 0.9319$	
	1.5	4.53 1.56	Ċ		* * *			
	2.5	4.46 2.61	ц 4.4	1		(4 4 4 7		
	3.5	4.47 4.03	4.3			•		
	4.5	4.35 5.53					•	
	5.5	4.26 6.73	4.2		-			
				0 1	2 3	4 5 6	5 7 8	
					m; ($({ m g~cm}^{-2})$		

z(i)	$\Delta A_{\rm i}$	$u(\Delta A_i)$	A(i)	u(A(i))	t(i)	Año	ur(A(i))	u(t(i))	Ľ	$u(r_i)$	P.	$u(\rho_i)$	š	u(s;)	r(i)	u(r(i))	p(i)	u(p(i))	s(i)	u(s(i))
(cm)	(Bq 1	n^{-2})	(Bq	m^{-2})	(yr)	(A.D.)		(yr)	(g cm ⁻²	yr^{-1})	(g m	³)	(cm yı	[-1]	(g cm ⁻²	yr^{-1})	(g m	-3)	(cm)	r ⁻¹)
0			9733	228	0.0	2005	0.0234	0.0							0.30	0.01	1.06	0.03	0.29	0.01
-	1037	67	8696	217	3.6	2001	0.0250	0.2	0.30	0.03	1.07	0.02	0.28	0.03	0.29	0.01	1.02	0.03	0.28	0.02
	902	60							0.28	0.04	0.97	0.02	0.28	0.04						
7			7794	209	7.1	1998	0.0268	0.3							0.27	0.01	1.05	0.04	0.26	0.02
	972	65							0.26	0.04	1.12	0.02	0.23	0.04						
б			6822	199	11.4	1993	0.0291	0.5							0.24	0.01	1.43	0.05	0.17	0.01
	1519	101							0.21	0.03	1.73	0.03	0.12	0.02						
4			5303	171	19.5	1985	0.0322	0.7							0.20	0.01	1.50	0.04	0.13	0.01
	975	68							0.19	0.04	1.26	0.03	0.15	0.03						
5			4328	157	26.0	1979	0.0362	0.9							0.18	0.01	1.20	0.04	0.15	0.01
	805	59							0.17	0.04	1.14	0.02	0.15	0.03						
9			3523	145	32.6	1972	0.0412	1.0							0.18	0.01	1.61	0.06	0.11	0.01
	1138	89							0.17	0.03	2.09	0.04	0.08	0.01						
٢			2385	115	45.1	1960	0.0481	1.4							0.17	0.01	1.65	0.04	0.10	0.01
	427	41							0.19	0.07	1.21	0.02	0.16	0.05						
8			1958	107	51.4	1953	0.0547	1.6							0.19	0.02	1.28	0.05	0.15	0.01
	401	42							0.18	0.06	1.34	0.03	0.14	0.05						
6			1557	98	58.8	1946	0.0632	1.9							0.17	0.02	1.77	0.07	0.09	0.01
	613	99							0.14	0.03	2.20	0.04	0.06	0.01						
10			944	73	74.8	1930	0.0777	2.4							0.11	0.01	1.80	0.04	0.06	0.01
	335	39							0.10	0.03	1.40	0.03	0.07	0.02						
11			609	62	88.9	1916	0.1020	3.2							0.09	0.01	1.34	0.04	0.07	0.01
	236	32							0.08	0.03	1.28	0.03	0.06	0.02						
12			373	53	104.6	1900	0.1423	4.5							0.08	0.01	1.40	0.05	0.05	0.01
 	186	34				- - - - - -		 	0.07	0.03	1.52	0.03	0.05	0.02	 	' 		 	- - - -	

Hoja CF

Hoja	CF																			
z(i) (cm)	ΔA _i (Bq	$u(\Delta A_i)$ $m^{-2})$	A(i) (Bq	u(A(i)) m ⁻²)	t(i) (yr)	Año (A.D.)	ur(A(i))	u(t(i)) (yr)	r _i (g cm ⁻	$u(r_i)$ ² yr ⁻¹)	ρ _i ι (g m ⁻³	ı(ρ _i))	s _i u (cm yr ⁻¹	(s _i) r((j) u g cm ⁻² y	(r(i)) /r ⁻¹)	p(i) (g m	u(p(i)) - ⁻³)	s(i) (cm y	u(s(i)) r ⁻¹)
13	119	29	187	40	126.8	1878	0.2166	6.9	0.04	0.03	1.46 (0.03 (0.03	0.0	06 (0.01	1.49	0.05	0.04	0.01
14	89	ð	68	28	159.3	1845	0.4085	13.1						0.	03 (0.02	1.44	0.04	0.02	0.01
15	00	07	0	0																
²¹⁰ Pb	flux (f) (Bq m ² yr ⁻	$^{-1}) = 30^{4}$	4 ± 8																
			Tase	ı de acum	ulación m	tásica (g cr	$n^{-2}yr^{-1})$						Tasa	t de acu	mulació	in sedim	entaria	(cm yr		
	0.00	0.05	0	10 (0.15	0.20	0.25	0.30	0.3	5	0.0	00	0.05	0.10		0.15	0.20	0	25	0.30
	5002				-		╞┴ <mark>┥</mark> ┃ ⊥┬ ┃ ●		F		2005			-			$\left \right _{\tau}$	† ⊥ 		TT-
	1985 -				1	Ⅰ _T					1985 -				•					
. –	- 390				•	Ŧ					1965 -			Ţ	Т	-				
	2				Ī	Ţ					2021			Ī	T	Ţ				
	1945 -				Ī						1945 -			Ī						
oñA	1925 -		ļ	Ī.						oŭA	1925 -		₹ t	_						
	- 5061	-	Ŧ								1905 -		Ŧ							
	-								•											

99

1845 -

Ī

1885 -

1865 -

Ī

1885 -

- 1865

1845 -
z(i)	$\Delta \mathbf{A}_{i}$	$u(\Delta A_i)$	A(i)	u(A(i))	t(i)	Año	ur(A(i))	u(t(i))	P.	$u(r_i)$	Δt	u∆t	$r_i(PF)$	$u(r_i)$	$s_i(PF)$	$u(s_i)$
(cm)	(Bq)	l m ⁻²)	(Bq	m ⁻²)	(yr)	(A.D.)		(yr)	(g n	1^{-3})	(yr)		(kg n	1 ³)	(cm y	r_1)
0			9733	228	0.00	2005	0.0234	1.06								
	1037	67							1.07	0.02	3.61	1.53	0.30	0.13	0.28	0.12
1			8696	217	3.61	2001	0.0250	1.10								
	902	60							0.97	0.02	3.51	1.58	0.28	0.13	0.29	0.13
7			7794	209	7.12	1998	0.0268	1.14								
	972	65							1.12	0.02	4.27	1.66	0.26	0.10	0.23	0.09
Э			6822	199	11.40	1993	0.0291	1.20								
	1519	101							1.73	0.03	8.08	1.75	0.21	0.05	0.12	0.03
4			5303	171	19.47	1985	0.0322	1.28								
	975	68							1.26	0.03	6.52	1.89	0.19	0.06	0.15	0.05
5			4328	157	25.99	1979	0.0362	1.39								
	805	59							1.14	0.02	6.60	2.07	0.17	0.06	0.15	0.05
9			3523	145	32.59	1972	0.0412	1.53								
	1138	89							2.09	0.04	12.51	2.31	0.17	0.03	0.08	0.02
7			2385	115	45.10	1960	0.0481	1.73								
	427	41							1.21	0.02	6.33	2.59	0.19	0.08	0.16	0.07
8			1958	107	51.43	1953	0.0547	1.93								
	401	42							1.34	0.03	7.35	2.91	0.18	0.08	0.14	0.06
6			1557	98	58.78	1946	0.0632	2.18								
	613	99							2.20	0.04	16.05	3.42	0.14	0.03	0.06	0.02
10			944	73	74.83	1930	0.0777	2.63								
	335	39							1.40	0.03	14.05	4.29	0.10	0.03	0.07	0.02
11			609	62	88.88	1916	0.1020	3.39								
	236	32							1.28	0.03	15.76	5.76	0.08	0.03	0.06	0.03
12			373	53	104.63	1900	0.1423	4.66								
	186	34							1.52	0.03	22.17	8.43	0.07	0.03	0.05	0.02
13			187	40	126.80	1878	0.2166	7.02								
	119	29							1.46	0.03	32.51	14.91	0.04	0.03	0.03	0.02
14			68	28	159.31	1845	0.4085	13.15								
	68	28							1.42	0.03						
15			0	0												

Hoja PF

Hoja CFCS

z _i (cm)	$m_i (g \text{ cm}^{-2})$	ln C _i
0.50	0.54	4.57
1.50	1.56	4.53
2.50	2.61	4.46
3.50	4.03	4.47
4.50	5.53	4.35
5.50	6.73	4.26
6.50	8.34	4.00
7.50	9.99	3.56
8.50	11.26	3.40
9.50	13.03	3.33
10.50	14.83	3.18
11.50	16.17	2.92
12.50	17.57	2.51
13.50	19.06	2.10
14.50	20.49	1.56



Tasa de acumulación másica promedio





Regresión en función de la profundidad másica m_i

Regression	n Statistics				
Multiple R	0.96891				
R ²	0.93879				
Adjusted R ²	0.93408				
Std Error	0.24536				
Observations	15				

				ANOVA				
	df	SS	MS	F	Significance F			
Regression	1	12.0038283	12.00382828	199.393	2.90198E-09			
Residual	13	0.78262554	0.060201965					
Total	14	12.7864538						
	Coefficients	Std Error	t Stat	P-value	Lower 95%	Upper 95%	Lower 95.0%	Upper 95.0%
Intercept	4.9701	0.11908034	41.73738866	3.1E-15	4.71284504	5.227359912	4.712845	5.22735991
X Variable 1	-0.14075	0.00996738	-14.12064566	2.9E-09	-0.162279034	-0.119212609	-0.162279	-0.1192126
r =	0.222	$g \text{ cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$						
u(r) =	0.016							

Regresión en función de la profundidad x_i

Regression Sta	tistics							
Multiple R	0.96313							
R ²	0.92761							
Adjusted R ²	0.92204							
Std Error	0.26683							
Observations	15							
				ANOVA				
	df	SS	MS	F	Significance F			
Regression	1	11.8608625	11.86086252	166.587	8.68073E-09			
Residual	13	0.92559129	0.07119933					
Total	14	12.7864538						
	Coefficients	Std Error	t Stat	P-value	Lower 95%	Upper 95%	Lower 95.0%	Upper 95.0%
Intercept	5.08994	0.13802195	36.87775376	1.5E-14	4.791761223	5.388117815	4.7917612	5.38811781
X Variable 1	-0.20582	0.01594626	-12.90684758	8.7E-09	-0.240265802	-0.171366186	-0.240266	-0.1713662
s =	0.152	cm yr ⁻¹						
u(s) =	0.012							

BIBLIOGRAFÍA

- [A-1] RUIZ-FERNÁNDEZ A.C., HILLAIRE-MARCEL C., DE VERNAL A., MACHAIN-CASTILLO M.L., VÁSQUEZ L., GHALEB B., ASPIAZU-FABIÁN J.A., PÁEZ-OSUNA F. Changes of coastal sedimentation in the Gulf of Tehuantepec, South Pacific Mexico, over the last 100 years from short-lived radionuclide measurements. Estuarine, Coastal and Shelf Science 82 (2009) 525–536.
- [A-2] DECAY DATA EVALUATION PROJECT (DDEP), LNE-LNHB/CEA-Table de radionucléides ²¹⁰Pb, Decay Data Evaluation Project (DDEP), Table retrieval from Pb-210, http://www.nucleide.org/DDEP_WG/DDEPdata.htm, updated 10th March 2010.
- [A-3] Appleby P.G. (2001) Chronostratigraphic techniques in recent sediments. In: Tracking environmental change using lake sediments. Volume 1: Basin analysis, coring and chronological techniques, Eds. W.M. Last, J.P: Smol, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 171–201.

GLOSARIO

No tenemos conocimiento de la existencia de un documento formal de síntesis de los diversos términos técnicos utilizados en radiocronología de sedimentos. El hecho es que existen, eso sí, publicaciones sobre el tema en castellano. Sin embargo, los términos utilizados son diversos y así lo hemos podido descubrir, no sin un cierto grado de humor, los autores de este documento durante nuestras discusiones. Si bien hemos llegado a un acuerdo sobre la mayor parte de ellos, tal y como los utilizamos en el texto, hemos creído conveniente comentar algunos de los términos utilizados. También queremos aclarar que, siempre que lo hemos considerado correcto, hemos utilizado términos incluidos utilizando el Diccionario de la Real Academia de la Lengua Española.

- Análisis, determinación y ensayo: durante el análisis de una muestra, se realiza la determinación del ²¹⁰Pb mediante un ensayo de laboratorio.
- Antropogénico: afectado o producido por el ser humano. Corresponde a la traducción de "anthropogenic".
- Cabestrante: también conocido como "winche" o malacate.
- Core y corer: en francés e italiano se utiliza el término "carotte" y "carota" respectivamente, pero este término no existe en castellano. Si bien la palabra "testigo" es ampliamente utilizada en algunos ámbitos técnicos y algunos investigadores utilizan el término "núcleo" como traducción de "core", no llegamos a un consenso sobre su uso. En consecuencia, decidimos utilizar el anglicismo "core" para referirnos a la columna de sedimento recolectada con un "corer".
- Desintegración: si bien el término decaimiento es muy utilizado, consideramos que el término desintegración describe mejor el proceso por el cual un radionúclido se transforma en otro, como en "Ley de la desintegración radiactiva".
- Fechado: se trata de la traducción estricta del término inglés "dating". Una "date" es una fecha y consideramos que en castellano es mejor que el término "datación".
- **Muestreo**: es el acto de tomar muestras del medio ambiente, si bien otras expresiones comunes como "recolección" o "toma" de muestras nos parece aceptable.
- Núclido: creemos que la mayor parte de los investigadores activos utilizan el término núclido, más parecido al termino inglés "nuclide", que el término nucleido, más parecido al termino francés "nucléide". También consideramos más correcto utilizar radionúclido que radioisótopo.
- ²¹⁰Pb de base: algunos autores utilizan la traducción ²¹⁰Pb soportado de "supported" en inglés. Sin embargo, la nomenclatura inglesa "base" ²¹⁰Pb y su traducción ²¹⁰Pb de base nos parece más descriptiva de la situación en la cual el ²²⁶Ra es la base a la cual tiende el ²¹⁰Pb hasta llegar al equilibrio radiactivo. En la misma línea de razonamiento, hemos considerado mejor utilizar ²¹⁰Pb en exceso (traducción de "excess" ²¹⁰Pb, mejor descripción que "unsupported" ²¹⁰Pb).
- Tasa de acumulación: hemos preferido el término tasa, si bien otros términos como ritmo o velocidad son aceptables.

COLABORADORES EN LA REDACCIÓN Y REVISIÓN

Alonso-Hernández, C.	Centro de Estudios Ambientales de Cienfuegos, Cuba
Betancourt Portela, J.M.	Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras, Colombia
de Oliveira Godoy, J.M.	Instituto de Radioprotección y Dosimetría, Comisión Nacional de Energía Nuclear, Brasil
Díaz-Asencio, M. (Editor)	Centro de Estudios Ambientales de Cienfuegos, Cuba
Espinosa Díaz, L. F.	Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras, Colombia
Frignani, M. (Revisor)	Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto di Scienze Marine, Italia
Garay Tinoco, J.	Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras, Colombia
Garcia-Orellana, J.	Universitat Autònoma de Barcelona, España
García-Tenorio, R. (Revisor)	Universidad de Sevilla, España
Mulsow, S.	Universidad Austral de Chile, Chile
Parra Lozano, J.P.	Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras, Colombia
Ruiz-Fernández, A.C. (Editor)	Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, Universidad Nacional Autónoma de México, México
Sanchez-Cabeza, J.A. (Editor)	Organismo Internacional de la Energía Atómica, Laboratorios del Medio Marino, Mónaco (Actualmente: Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, Universidad Nacional Autónoma de México, México)
Sericano, J. (Revisor)	Texas A&M University, Estados Unidos de América.

Taller de Expertos

INVEMAR, Santa Marta, Colombia, del 10 al 14 de Marzo de 2008.



Lugares donde se pueden encargar publicaciones del OIEA

En los siguientes países se pueden adquirir publicaciones del OIEA de los proveedores que figuran a continuación, o en las principales librerías locales. El pago se puede efectuar en moneda local o con bonos de la UNESCO.

ALEMANIA

UNO-Verlag, Vertriebs- und Verlags GmbH, Am Hofgarten 10, D-53113 Bonn Teléfono: + 49 228 94 90 20 • Fax: +49 228 94 90 20 ó +49 228 94 90 222 Correo-e: bestellung@uno-verlag.de • Sitio web: http://www.uno-verlag.de

AUSTRALIA

DA Information Services, 648 Whitehorse Road, MITCHAM 3132 Teléfono: +61 3 9210 7777 • Fax: +61 3 9210 7788 Correo-e: service@dadirect.com.au • Sitio web: http://www.dadirect.com.au

BÉLGICA

Jean de Lannoy, avenue du Roi 202, B-1190 Bruselas Teléfono: +32 2 538 43 08 • Fax: +32 2 538 08 41 Correo-e: jean.de.lannoy@infoboard.be • Sitio web: http://www.jean-de-lannoy.be

CANADÁ

Bernan Associates, 4501 Forbes Blvd, Suite 200, Lanham, MD 20706-4346, EE.UU. Teléfono: 1-800-865-3457 • Fax: 1-800-865-3450 Correo-e: customercare@bernan.com • Sitio web: http://www.bernan.com

Renouf Publishing Company Ltd., 1-5369 Canotek Rd., Ottawa, Ontario, K1J 9J3 Teléfono: +613 745 2665 • Fax: +613 745 7660 Correo-e: order.dept@renoufbooks.com • Sitio web: http://www.renoufbooks.com

CHINA

Publicaciones del OIEA en chino: China Nuclear Energy Industry Corporation, Sección de Traducción P.O. Box 2103, Beijing

ESLOVENIA

Cankarjeva Zalozba d.d., Kopitarjeva 2, SI-1512 Ljubljana Teléfono: +386 1 432 31 44 • Fax: +386 1 230 14 35 Correo-e: import.books@cankarjeva-z.si • Sitio web: http://www.cankarjeva-z.si/uvoz

ESPAÑA

Díaz de Santos, S.A., c/ Juan Bravo, 3A, E-28006 Madrid Teléfono: +34 91 781 94 80 • Fax: +34 91 575 55 63 Correo-e: compras@diazdesantos.es, carmela@diazdesantos.es, barcelona@diazdesantos.es, julio@diazdesantos.es Sitio web: http://www.diazdesantos.es

ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA

Bernan Associates, 4501 Forbes Blvd., Suite 200, Lanham, MD 20706-4346, EE.UU. Teléfono: 1-800-865-3457 • Fax: 1-800-865-3450 Correo-e: customercare@bernan.com • Sitio web: http://www.bernan.com

Renouf Publishing Company Ltd., 812 Proctor Ave., Ogdensburg, NY, 13669, EE.UU. Teléfono: +888 551 7470 (gratuito) • Fax: +888 568 8546 (gratuito) Correo-e: order.dept@renoufbooks.com • Sitio web: http://www.renoufbooks.com

FINLANDIA

Akateeminen Kirjakauppa, P.O. BOX 128 (Keskuskatu 1), FIN-00101 Helsinki Teléfono: +358 9 121 41 • Fax: +358 9 121 4450 Correo-e: akatilaus@akateeminen.com • Sitio web: http://www.akateeminen.com

FRANCIA

Form-Edit, 5, rue Janssen, P.O. Box 25, F-75921 París Cedex 19 Teléfono: +33 1 42 01 49 49 • Fax: +33 1 42 01 90 90 Correo-e: formedit@formedit.fr • Sitio web: http://www. formedit.fr

Lavoisier SAS, 145 rue de Provigny, 94236 Cachan Cedex Teléfono: + 33 1 47 40 67 02 • Fax +33 1 47 40 67 02 Correo-e: romuald.verrier@lavoisier.fr • Sitio web: http://www.lavoisier.fr

HUNGRÍA

Librotrade Ltd., Book Import, P.O. Box 126, H-1656 Budapest Teléfono: +36 1 257 7777 • Fax: +36 1 257 7472 • Correo-e: books@librotrade.hu

INDIA

Allied Publishers Group, 1st Floor, Dubash House, 15, J. N. Heredia Marg, Ballard Estate, Mumbai 400 001 Teléfono: +91 22 22617926/27 • Fax: +91 22 22617928 Correo-e: alliedpl@vsnl.com • Sitio web: http://www.alliedpublishers.com

Bookwell, 2/72, Nirankari Colony, Delhi 110009 Teléfono: +91 11 23268786, +91 11 23257264 • Fax: +91 11 23281315 Correo-e: bookwell@vsnl.net

ITALIA

Libreria Scientifica Dott. Lucio di Biasio "AEIOU", Via Coronelli 6, I-20146 Milán Teléfono: +39 02 48 95 45 52 ó 48 95 45 62 • Fax: +39 02 48 95 45 48 Correo-e: info@libreriaaeiou.eu • Sitio web: www.libreriaaeiou.eu

JAPÓN

Maruzen Company, Ltd., 13-6 Nihonbashi, 3 chome, Chuo-ku, Tokyo 103-0027 Teléfono: +81 3 3275 8582 • Fax: +81 3 3275 9072 Correo-e: journal@maruzen.co.jp • Sitio web: http://www.maruzen.co.jp

NACIONES UNIDAS

Dept. 1004, Room DC2-0853, First Avenue at 46th Street, Nueva York, N.Y. 10017, EE.UU. Teléfono (Naciones Unidas): +800 253-9646 ó +212 963-8302 • Fax: +212 963 -3489 Correo-e: publications@un.org • Sitio web: http://www.un.org

NUEVA ZELANDIA

DA Information Services, 648 Whitehorse Road, MITCHAM 3132, Australia Teléfono: +61 3 9210 7777 • Fax: +61 3 9210 7788 Correo-e: service@dadirect.com.au • Sitio web: http://www.dadirect.com.au

PAÍSES BAJOS

De Lindeboom Internationale Publicaties B.V., M.A. de Ruyterstraat 20A, NL-7482 BZ Haaksbergen Teléfono: +31 (0) 53 5740004 • Fax: +31 (0) 53 5729296 Correo-e: books@delindeboom.com • Sitio web: http://www.delindeboom.com

Martinus Nijhoff International, Koraalrood 50, P.O. Box 1853, 2700 CZ Zoetermeer Teléfono: +31 793 684 400 • Fax: +31 793 615 698 Correo-e: info@nijhoff.nl • Sitio web: http://www.nijhoff.nl

Swets and Zeitlinger b.v., P.O. Box 830, 2160 SZ Lisse Teléfono: +31 252 435 111 • Fax: +31 252 415 888 Correo-e: infoho@swets.nl • Sitio web: http://www.swets.nl

REINO UNIDO

The Stationery Office Ltd, International Sales Agency, P.O. Box 29, Norwich, NR3 1 GN Teléfono (pedidos) +44 870 600 5552 • (información): +44 207 873 8372 • Fax: +44 207 873 8203 Correo-e (pedidos): book.orders@tso.co.uk • (información): book.enquiries@tso.co.uk • Sitio web: http://www.tso.co.uk

Pedidos en línea DELTA Int. Book Wholesalers Ltd., 39 Alexandra Road, Addlestone, Surrey, KT15 2PQ Correo-e: info@profbooks.com • Sitio web: http://www.profbooks.com

Libros relacionados con el medio ambiente Earthprint Ltd., P.O. Box 119, Stevenage SG1 4TP Teléfono: +44 1438748111 • Fax: +44 1438748844 Correo-e: orders@earthprint.com • Sitio web: http://www.earthprint.com

REPÚBLICA CHECA

Suweco CZ, S.R.O., Klecakova 347, 180 21 Praga 9 Teléfono: +420 26603 5364 • Fax: +420 28482 1646 Correo-e: nakup@suweco.cz • Sitio web: http://www.suweco.cz

REPÚBLICA DE COREA

KINS Inc., Information Business Dept. Samho Bldg. 2nd Floor, 275-1 Yang Jae-dong SeoCho-G, Seúl 137-130 Teléfono: +02 589 1740 • Fax: +02 589 1746 • Sitio web: http://www.kins.re.kr

Los pedidos y las solicitudes de información también se pueden dirigir directamente a:

Dependencia de Mercadotecnia y Venta, Organismo Internacional de Energía Atómica

Centro Internacional de Viena, P.O. Box 100, 1400 Viena, Austria Teléfono: +43 1 2600 22529 (ó 22530) • Fax: +43 1 2600 29302 Correo-e: sales.publications@iaea.org • Sitio web: http://www.iaea.org/books

ORGANISMO INTERNACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA VIENA ISBN 978-92-0-325210-2