

R. 5333

I
71

UNIVERSIDAD DE SEVILLA



FACULTAD DE FISICA

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
SECRETARIA GENERAL

Queda registrada esta Tesis Doctoral
al folio 79 número 6 del libro
correspondiente.



Sevilla, 21 NOV. 1986

El Jefe del Negociado de Tesis,

Isabel González

ESTUDIOS SOBRE EL METODO DE FECHADO POR ^{210}Pb Y SU

APLICACION A SEDIMENTOS

Manuel García León

Director: Manuel García León
Profesor Titular de Física
Atómica, Molecular y Nuclear

~~*Rafael García-Tenorio*~~

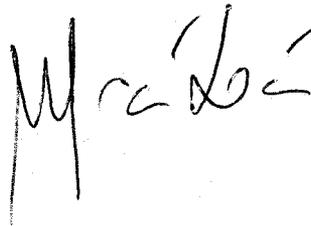
Memoria presentada por
Rafael García-Tenorio García-Balmas
para optar al grado de
Doctor en Ciencias Físicas

Manuel García León, Profesor Titular de Física Atómica, Molecular y Nuclear de la Facultad de Física de la Universidad de Sevilla;

CERTIFICA que la presente Memoria titulada "Estudios sobre el método de fechado por ^{210}Pb y su aplicación a sedimentos" ha sido realizada por Rafael García-Tenorio García-Balmaseda bajo mi dirección para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas.

Y para que conste, en cumplimiento de la legislación vigente, firmo el presente certificado.

En Sevilla a veintiuno de Noviembre de 1986

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. García León', with a stylized, cursive script.

Fdo. Manuel García León

INDICE

I.- Introducción.	1
II.- Datación por ^{210}Pb	3
III.- Sistemas experimentales y métodos.	22
III.1.- Determinación de ^{210}Pb por ^{210}Po	22
III.2.- Determinación de ^{226}Ra	66
III.3.- Modelos físico-matemáticos para la datación por ^{210}Pb	109
IV.- Aplicación a sedimentos lacustres y marinos.	139
IV.1.- Fechado de sedimentos.	139
IV.2.- Aplicación del método al estudio de la dispersión de metales pesados en el medio ambiente	196
V.- Problemática del método asociada al comportamiento ambiental del ^{210}Pb	212
V.1.- Estudio de la forma de asociación del $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ a la materia.	213
V.2.- Estudio de la influencia de la acidificación en el fechado de sedimentos	255
VI.- Conclusiones.	269
Referencias	272
Apéndices.	276

INTRODUCCION

El método de fechado por ^{210}Pb es una de las herramientas más útiles para el estudio de la evolución temporal de algunos sistemas naturales durante los últimos 150 años. Esta afirmación es especialmente significativa para el caso de los sedimentos formados en los sistemas acuosos.

La semivida del ^{210}Pb , $T_{1/2} = 22,3$ años, lo hace especialmente útil en ese intervalo temporal, donde compite con suficiente ventaja con el método más tradicional del ^{14}C , $T_{1/2} = 5730$ a.

Desde 1984 nuestro Departamento ha estado interesado en el desarrollo de este método, dentro de la línea de trabajo de medida de bajas tasas de actividad. La colaboración con el Dr. Farid El-Daoushy del Instituto de Física de la Universidad de Uppsala, Suecia, ha potenciado esencialmente nuestro trabajo. Fruto del mismo es esta Memoria que presentamos.

Una descripción pormenorizada del método de fechado por ^{210}Pb , aplicado a sedimentos, se presenta en la Sección II. Como se dirá en esta memoria, la determinación del ^{210}Pb útil para fechar, requiere la del ^{210}Po , su descendiente, y la del ^{226}Ra , su antecesor, en las muestras de sedimentos. Los métodos útiles para tales medidas se encuentran en la Sección III, donde estudiamos tanto los sistemas de detección para ^{210}Po y ^{226}Ra , como los métodos radioquímicos para su separación de las muestras. En esta misma Sección describimos y, en cierto modo, ampliamos, los modelos físico matemáticos necesarios para la aplicación del método de fechado.

La sección IV la dedicamos a la aplicación del método total a tres grupos de muestras procedentes de tres sedimentos distintos, los cuales son fechados. Además, estudiamos la evolución temporal de algunos metales pesados en unos 12 sedimentos distintos, usando el ^{210}Pb como referencia de tiempo.

La aplicación real del método del ^{210}Pb no está exenta de problemas. Muchas de ellas surgen del propio comportamiento ambiental del ^{210}Pb o, hablando en terminos generales, de su geoquímica. Abordamos parte de esta problemática en la Sección V, con lo que contribuimos a esclarecer algunas incógnitas que desde la introducción de este método permanecían oscuras.

La Sección VI nos sirve para recopilar algunas de las conclusiones más relevantes de nuestro estudio

DATAACION POR ²¹⁰Pb

Los sedimentos formados en los sistemas acuosos han sido, y son en la actualidad, una fuente de estudio intenso. Su propia formación nos permite obtener una vista histórica de la evolución que estos sistemas naturales han sufrido en el tiempo al preservar, en las diferentes capas que lo forman, una gran cantidad de información sobre los fenómenos que han ocurrido en ellos.

Aunque los primeros estudios fueron realizados en sedimentos laminados, en los que fácilmente se podía realizar una correspondencia temporal con las diversas profundidades del sedimento (Blo 82), la extensión de este tipo de estudios a todo tipo de sedimentos hizo que surgiera inevitablemente la necesidad de desarrollar métodos físicos, geológicos o biológicos para su fechado.

Desde un primer momento, las técnicas de fechado por isótopos radiactivos se convirtieron en las más importantes técnicas para el establecimiento de cronologías. Tanto el fechado por ¹⁴C como por U/Th se

convirtieron en métodos muy utilizados para estudiar las edades de capas muy antiguas de sedimentos.

A partir de los años 70 cobra auge una nueva técnica de fechado: el fechado por ²¹⁰Pb. El rango temporal en que es válido su aplicación es de 150 años lo que la convierten en una técnica fundamental para el fechado de las capas más superiores del sedimento. En estas capas es, precisamente, donde se conserva toda la información acerca de la influencia del gran

incremento que la actividad humana e industrial ha experimentado en el último siglo. Esta técnica, por otra parte, alcanza más valor en cuanto las otras técnicas más convencionales, indicadas anteriormente, no son válidas (o si lo son, el margen de error es considerable) en este rango temporal.

Los sedimentos que van a ser objeto de estudio se han ido formando por la deposición temporal de materia orgánica, e inorgánica, procedentes de las zonas terrestres circundantes al sistema acuoso, o de otras zonas del mismo, y por material depositado de origen atmosférico. Atendiendo a éstos factores, el ^{210}Pb presente en los sedimentos tiene fundamentalmente dos orígenes: una primera fracción, que denominaremos ^{210}Pb en equilibrio, provendrá en su gran mayoría de la materia acumulada de zonas circundantes donde se ha formado por la desintegración de su progenitor, el ^{226}Ra , presente también en ésta, y por lo tanto, la variación de su actividad con el tiempo estará gobernada por la semivida del ^{226}Ra que es de 1600 ± 7 años. Una segunda fracción, que denominaremos ^{210}Pb en exceso, procede fundamentalmente del ^{210}Pb presente en la atmósfera. Esta fracción no se encuentra en equilibrio secular con sus progenitores, y, por lo tanto, la variación de su actividad con el tiempo está gobernada por la propia semivida del ^{210}Pb que es de 22.3 ± 0.2 años.

Es precisamente la determinación del valor de esta última fracción de ^{210}Pb en las diferentes capas del sedimento

lo que nos permitirá su fechado en el intervalo de aproximadamente 150 años, intervalo en el que el ^{210}Pb en exceso es distinto de cero. Este fechado se basa en el estudio del

decrecimiento que las concentraciones de esta fracción experimenta con la profundidad del sedimento. Así, si se supone que el valor del ^{210}Pb en exceso en una capa del sedimento en el momento de su formación es $A(0)$, para conocer la edad de la capa basta con determinar ahora el valor de esta fracción, $A(t)$. El tiempo pasado entre la formación de esa capa y la medida del ^{210}Pb en exceso, existente en ella vendrá dada por la ley de desintegración:

$$A(t) = A(0) e^{-\lambda t} \Rightarrow t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{A(0)}{A(t)} \quad (\text{II.1})$$

donde

$$\lambda = \frac{\ln 2}{22.3} \text{ años}^{-1}$$

La incorporación del ^{210}Pb a la atmósfera se realiza de dos formas fundamentalmente. Una pequeña fracción, menor del 1% del total (Kri 78), tiene un origen artificial proveniente de la reacción $^{208}\text{Pb}(2n, \gamma)^{210}\text{Pb}$, que se produce en explosiones nucleares en el que el ^{208}Pb ha sido utilizado como material de construcción del ingenio nuclear. La gran mayoría, sin embargo, resulta de la desintegración del ^{222}Rn presente en la atmósfera. Este, al ser un gas inerte, escapa de la superficie terrestre donde se ha formado a partir de la desintegración de su progenitor el ^{226}Ra . (Este fenómeno de escape, se produce debido a la energía de colisión que los átomos de ^{222}Rn reciben en la desintegración del ^{226}Ra , ya que la difusión del ^{222}Rn dentro de las fases sólidas de suelos y rocas es despreciable).

El ^{222}Rn que posee una semivida de 3.8 días decae, a través de una serie de radionúclidos de vida muy corta (Figura II.1), a ^{210}Pb . Este pasa de la atmósfera a la superficie terrestre, o a los sistemas acuosos, en un intervalo de tiempo mucho más corto que su semivida. Concretamente se ha determinado que el tiempo

de residencia del ^{210}Pb en la atmósfera es de 5 a 10 días (Tur 77). Este trasvase se produce generalmente por precipitación atmosférica como propone Krinaswhamy (Kri 78), el cual, por otra parte, encuentra una correlación positiva entre la concentración de ^{210}Pb en algunas zonas con el volumen de las precipitaciones.

Una vez que el ^{210}Pb atmosférico se deposita en medios acuosos (lagos, ríos, mares, etc) pasa posteriormente a depositarse en los sedimentos en el fondo de éstos. La rapidez de esta deposición ha sido estimada por Schell (Sch 74) que calculó que el tiempo de residencia del ^{210}Pb en los sistemas acuosos es del orden de semanas. La deposición de este radionúclido se produce por efectos de adsorción a las partículas en suspensión en estos sistemas y en especial, se cree, a la materia orgánica. En este sentido, Kharkar et al. (Kri 74), estudiando muestras de suelos de zonas forestales, observaron que el ^{210}Pb era retenido, o se encontraba en mayor proporción, en las capas de suelo ricas en materia orgánica. También Robbins y Eddington (Rob 77) midieron el ^{210}Pb en unas 20 muestras de sedimentos obtenidos en un mismo lago y observaron que el valor del ^{210}Pb en exceso, en ellos, no era constante, y que la distribución del mismo tendía a seguir la distribución de la materia orgánica presente en los sedimentos.

Es de reseñar, que una proporción del ^{210}Pb perteneciente a la fracción ^{210}Pb en exceso, puede no tener un origen directamente atmosférico. Por ejemplo: el ^{210}Pb atmosférico depositado en la superficie continental y que posteriormente, por procesos de erosión, puede formar parte de los sedimentos depositados en el sistema estudiado, o el ^{210}Pb presente "in situ" en la superficie continental, pero que es arrastrado hasta

los sedimentos y separado de su progenitor por efectos de disolución, son algunos casos.

La determinación del ^{210}Pb en exceso se realiza mediante la medida del ^{210}Pb total existente en cada capa del sedimento y la estimación del ^{210}Pb en equilibrio presente en ella, pue en ese caso :

$$^{210}\text{Pb en exceso} = ^{210}\text{Pb total} - ^{210}\text{Pb en equilibrio}$$

Por ello, un objetivo fundamental de esta memoria es el mostrar el desarrollo de la serie de técnicas físicas, químicas y matemáticas necesarias para la determinación del ^{210}Pb total y el ^{210}Pb en equilibrio existente en cada capa del sedimento.

El ^{210}Pb es un elemento perteneciente a la serie del ^{238}U (Figura II.1), que decae vía emisión beta ($E_{\text{max}} = 0.017 \text{ MeV}, 80.2\%$ y $E_{\text{max}} = 0.063 \text{ MeV}, 17\%$). Adicionalmente, se observa una emisión gamma de $E_{\gamma} = 0.046 \text{ MeV}$ con una intensidad del 4.05%. Las bajas energías de las emisiones β y de la emisión γ junto a la baja intensidad de esta última, hace difícil la determinación del ^{210}Pb total presente en los sedimentos.

Damos cuenta, a continuación, de las distintas técnicas que se usan para la medida de ^{210}Pb .

Gaegler et al. (Gae 76) y Cuthall et al. (Cus 83) han determinado el ^{210}Pb total en sedimentos y en filtros de aire, midiendo su emisión gamma con detectores de Ge(Li) o HPGe. Sin embargo, la baja eficiencia de estos detectores a estas energías, unido a la baja intensidad de la emisión, hacen necesario utilizar mucha masa de muestra y largos tiempos de medida. Por otra parte, se hace necesario una buena calibración del

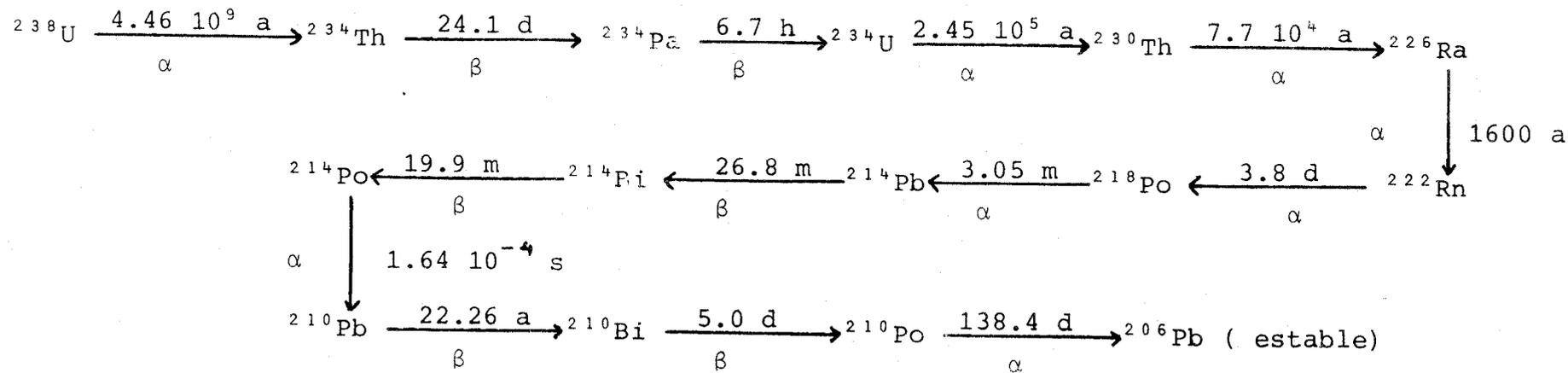


FIGURA II.1.- Esquema de desintegración de la familia del Uranio.

espectrómetro frente a los efectos de la autoabsorción de la radiación gamma. Ello es un problema delicado y no fácil de resolver con éxito. Consecuencia final de todo esto, es una incertidumbre grande en las medidas.

Recientemente (Bla 85) ha sido publicado un método de medición de ^{210}Pb por espectrometría gamma que obvia la necesidad de una calibración previa del sistema de detección y de la aplicación de correcciones por autoabsorción. Esto hace que disminuyan notablemente las fuentes de incertidumbre en la medida.

Este método se basa en la realización de dos medidas: una primera medida de la muestra y una segunda medida de la misma muestra a la que se le ha añadido una cantidad conocida de ^{210}Pb .

Para lograr una buena homogeneización, el ^{210}Pb añadido es primeramente absorbido en una resina de intercambio iónico que se seca y se mezcla con la muestra. Conocida la eficiencia total de medida del ^{210}Pb añadido, es posible deducir, a partir de la primera medición, la actividad de la muestra.

Con este método se consigue mayor exactitud en la medida, pero es un método destructivo. Esto unido al hecho de la necesidad de asumir que el ^{210}Pb añadido es absorbido en un 100% por la resina, hace que este método no sea el más apropiado para la medida de ^{210}Pb , aunque presente la ventaja de su aparente sencillez.

El camino que se abre con estas técnicas es muy interesante y aún abierto a muchos estudios. No obstante, debido a los problemas asociados a tales métodos, en general, hoy, se prefiere

la medida indirecta del ^{210}Pb .

Los métodos utilizados para su determinación indirecta son la medición del ^{210}Bi , emisor beta, ($E_{\text{max}}=1.17\text{ MeV}$, $T_{1/2}=5\text{ días}$) (Pen 76) o la medida de la emisión alfa del ^{210}Po ($E_{\alpha}=5.305\text{ MeV}$, $T_{1/2}=134.8\text{ días}$) (Win 81, Dao 81, Dao 84, Bru 74, Smi 80, Rob 75).

Para determinar ^{210}Pb a partir de ^{210}Bi , se aísla el ^{210}Pb y se espera un cierto tiempo hasta que el ^{210}Bi alcanza el equilibrio secular con su progenitor. Para ello, el ^{210}Pb es aislado de las muestras por extracción selectiva y coprecipitación. En general se requieren dos separaciones para asegurar una buena pureza radioquímica (buena descontaminación de otras emisores beta) para su recuento. El rendimiento químico del proceso es determinado gravimétricamente, y las muestras medidas en detectores beta de bajo fondo. Es necesario una larga duración de la medida en su conjunto, pues es necesario realizar varias medidas de la muestra durante el crecimiento del ^{210}Bi , para observar la posible existencia de contaminación.

Presenta sin embargo más ventajas y simplicidad la medida de ^{210}Pb a través del ^{210}Po , descendiente del ^{210}Bi . Una vez medido el ^{210}Po presente en los sedimentos, la determinación de ^{210}Pb es inmediata pues se ha comprobado (Eak 77) que, excepto en la capas superiores del sedimento en estudio (el ^{210}Po tarda aproximadamente 2 años en alcanzar e equilibrio secular con el ^{210}Pb), existe este equilibrio entre ambos, lo que implica que la movilidad del primero respecto a segundo es nula.

Normalmente, el ^{210}Po se determina por espectrometría alfa, aunque hay que destacar el trabajo de Robbins (Rob 75) que midió la emisión alfa del ^{210}Po utilizando contadores proporcionales de bajo fondo. La necesidad, sin embargo, de calibración del sistema, y tener que suponer que el rendimiento químico total del proceso químico es del 100% (debido a la imposibilidad de usar trazador), hace desaconsejable esta técnica.

La utilización de la espectrometría alfa para la medida de ^{210}Po , por otra parte, exige la necesidad de aplicar a las muestras una serie de procesos químicos para su aislamiento y deposición para formar fuentes de espesor másico despreciable. En efecto, las partículas alfa tienen poco poder de penetración, y, si la muestra que medimos es gruesa, perderán parte de su energía en su trayectoria hacia el detector. En consecuencia, el pico alfa en el espectro se verá ensanchado y, por lo tanto, la resolución del espectro, entendida como la anchura del pico alfa a mitad de su altura, aumentará. La espectrometría alfa presenta una serie de ventajas que la hacen un método muy apropiado para la determinación de ^{210}Po :

a) Los detectores de barrera de superficie de silicio (utilizados para la realización de esta espectrometría) presentan muy bajo fondo en las zonas de energía del ^{210}Po (l.c.p.h.) y alta eficiencia de detección.

b) Dado que la respuesta del detector es proporcional a la energía de la partícula incidente, se puede usar un trazador, generalmente isótopo del ^{210}Po y no presente en las muestras naturales, para la determinación del rendimiento químico en la preparación de la muestra delgada.

y c) Se evitan problemas de determinación de actividades ficticias por la presencia de contaminantes en la muestra.

Teniendo en cuenta todos los diferentes métodos de determinación del ^{210}Pb que se encuentran resumidos en la Tabla II.1, elegimos el método de determinación del ^{210}Pb total a través de la medida de ^{210}Po por espectrometría alfa, para su desarrollo y aplicación a sedimentos en nuestro laboratorio. En la sección III de esta memoria se detallarán las técnicas físicas, químicas y matemáticas desarrolladas para la realización de este tipo de medidas.

Para la estimación de la fracción de ^{210}Pb que hemos denominado ^{210}Pb en equilibrio, pueden usarse básicamente dos métodos

1) Medición del ^{210}Pb total, por una de las técnicas detalladas anteriormente, hasta profundidades del sedimento en el que la concentración de este radionúclido sea constante, y partir de las hipótesis de que :

a) El valor obtenido en esa zona de constancia, es el valor de ^{210}Pb en equilibrio en ella.

y b) Este valor de ^{210}Pb en equilibrio puede hacerse extensivo para todo el sedimento.

En otras palabras, se supone que obtenemos esta zona de constancia en las concentraciones de ^{210}Pb debido a que las edades correspondientes a la formación de esas capas son lo suficientemente elevadas para que el ^{210}Pb en exceso, que tiene una semivida de 22.3 ± 0.2 años, sea nulo en ellas. En ese caso

Método de medida	Sistema de detección	Ventajas del método	Inconvenientes	Refer.
Determinación directa por espectrometría γ	- Ge (Li)	- No química.	- Poca exactitud.	(Cus 83)
	- HPGe	- Simplicidad.	- Gran cantidad de materia.	(Gae 76)
Determinación por espectrometría γ (adición standard)	- Ge (Li)	- Poca química.	- Gran cantidad de materia.	(Bla 85)
	- HPGe	- Buena precisión en la medida.	- Hipótesis 100% asimilación standard.	
Medida de ^{210}Bi	- Contador de bajo fondo		- Posibilidad contaminación.	
			- Tiempo elevado de medida.	(Pen 76)
Medida de ^{210}Po	- Contador proporcional.		- No uso de trazador	(Rob 75)
			- Necesidad calibración	
Medida de ^{210}Po por espectrometría α	- Detectores de barrera	- Uso trazador.	- Uso química	(Has 77)
		- No contaminación.		
		- Bajo fondo		(Dao 81)

TABLA II.1.- Resumen de los métodos de determinación de ^{210}Pb en sedimentos.



$$^{210}\text{Pb total} = ^{210}\text{Pb en equilibrio}$$

2) El segundo método se basa en suponer la existencia de equilibrio secular entre el ^{210}Pb en equilibrio y el ^{226}Ra , su progenitor, en cada una de las capas en que hemos subdividido el sedimento. Encontrando pues, la actividad de ^{226}Ra se tiene la de ^{210}Pb en equilibrio.

Generalmente es el primero de estos dos métodos el que ha tenido más aplicación. No obstante, el hecho, o la posibilidad de que la concentración de los progenitores de ^{210}Pb varíe con la profundidad en el sedimento objeto de estudio, puede llevar consigo que no exista zona de valor constante de ^{210}Pb , o, de existir, que se observe en una zona que no corresponda al comienzo de la zona donde el ^{210}Pb en exceso es nulo. (Un claro ejemplo puede observarse en (Dao 78)).

Como comentario final cabe añadir que aunque la zona de ^{210}Pb total constante quede perfectamente determinada, puede no ser correcto asumir que tal valor es constante para todo el sedimento.

Puede pensarse pues, que la mejor manera de conocer tanto los valores como las posibles variaciones del ^{210}Pb en equilibrio en un sedimento, es mediante la determinación, a diversas profundidades, de las concentraciones de ^{226}Ra . Ahora bien, con la determinación de ^{226}Ra no quedan solventados todos los problemas, debido a la posibilidad de parcial desequilibrio entre él y la fracción ^{210}Pb en equilibrio (debido a disolución de uno de ellos o escape de ^{222}Rn en tiempos recientes, etc). Por ello, haremos, en nuestras aplicaciones un uso conjunto de ambos

métodos de determinación del ^{210}Pb en equilibrio pues nos permitirá la elección de los valores de esta fracción a las diversas profundidades del sedimento con mayor fiabilidad.

Para la aplicación del segundo método de estimación de la fracción ^{210}Pb en equilibrio, es necesario la determinación del ^{226}Ra como hemos indicado. El ^{226}Ra es un emisor alfa (4.601 MeV, (5.5%) y 4.784 MeV (94,5%)) (Koc 82) con un periodo de semidesintegración de 1600 ± 7 años, y que en un 3.3% de estas emisiones decae a un estado excitado del ^{222}Rn , que en nanosegundos y mediante una emisión gamma de 186.2 keV decae a su estado fundamental. Teniendo en cuenta las características de sus emisiones podría pensarse que su determinación es relativamente sencilla en muestras ambientales, bien por espectrometría alfa, o bien por espectrometría gamma midiendo la radiación gamma producida en su desintegración. Ahora bien, el hecho de que los métodos convencionales de preparación de muestras para espectrometría alfa por electrodeposición (para preparación de muestras delgadas) no puedan ser utilizados para el ^{226}Ra (Hal 84, Ten 86a), y que la emisión gamma producida en la desintegración del ^{226}Ra coincida en energía con la emisión gamma producida en la desintegración del ^{235}U , elemento también presente en las muestras ambientales, hace que su determinación sea mucho más complicada.

Hasta ahora no hay muchos métodos en la literatura para la determinación de ^{226}Ra a través de la medida directa de sus emisiones alfa

con detectores de barrera de superficie de silicio. Hay que destacar, en este campo, el trabajo de Koide et al. (Koi 76) en el que se expone un método radioquímico para la extracción y aislamiento de Radio y su posterior electrodeposición. No obstante la complicación de este método químico, y que la electrodeposición final se realiza sobre soportes de platino, hace que el método sea tedioso y caro y, por lo tanto, inviable en muchos laboratorios.

Se han realizado, también, algunos intentos para la determinación de ^{226}Ra en muestras ambientales por la medición de la emisión gamma de 186.2 keV que se produce en su desintegración, con detectores de HPGe ó Ge(Li). Un ejemplo se encuentra en Parc 82. En este trabajo se intenta separar la contribución de ^{226}Ra de la de ^{235}U (emisión gamma de 183.7 keV en un 54%), mediante tratamiento matemáticos de los espectros con resultados satisfactorios. Sin embargo, para ello es necesario poseer sistemas de detección con alta resolución. Con un sistema convencional, solo se pueden obtener resultados mediante un cálculo previo del ^{235}U presente en la muestra por espectrometría alfa.

Por todas estas razones, en general, la determinación de ^{226}Ra en muestras ambientales se realiza a través de medidas indirectas, tales como las que explicamos a continuación.

TECNICA DE CRECIMIENTO DE LA ACTIVIDAD ALFA.

Es un método que ha sido utilizado en nuestro laboratorio con éxito para la medida de ^{226}Ra y ^{224}Ra en aguas (Mor 85, Mor 86). Se basa en la coprecipitación selectiva del Radio presente en una muestra con Bario, y su posterior medida con un

detector proporcional o con detectores de $SZn(Ag)$. Tras la separación química, se realizan medidas de la actividad alfa de las muestras a lo largo del tiempo, lo que permite determinar la actividad de cada uno de los isótopos ^{226}Ra y ^{224}Ra .

La calibración del sistema de detección para estas medidas se ha realizado aplicando a muestras de agua destilada, a las que se le había anadido una cantidad conocida de ^{226}Ra , el método de coprecipitación antes citado, y obteniendo una curva del rendimiento de detección frente al espesor másico de la muestra.

Dos hipótesis son las que pueden hacer que este método sea criticable. Es necesario suponer que en todas las muestras el rendimiento químico es, dentro de los márgenes de error de nuestra calibración, igual al de las muestras patrón y que la posible interferencia de otros emisores alfa es nula.

A pesar de ello, la validez de este método ha sido mostrada en nuestro laboratorio para diferentes tipos de muestras de agua (potable, de pantanos, de lluvia, etc). Resultados menos satisfactorios han sido obtenidos al aplicar este método a aguas de río, por la existencia en ellas de materia en suspensión.

También una modificación de este método, ha sido puesta a punto en nuestro laboratorio para su aplicación a sedimentos, basado en una previa extracción del Radio presente en ellos por disolución en ácido clorhídrico concentrado y cuya validez ha sido comprobada al medir muestras con actividad de ^{226}Ra conocida. No obstante, y debido sobre todo al proceso previo de disolución en HCl , resulta necesario la elección de un trazador que nos permita calcular el rendimiento químico del proceso. La elección del trazador más apropiado (emisor beta preferentemente

para la no interferencia de la medida de ^{226}Ra) y su influencia en las mediciones está siendo actualmente objeto de estudio.

MEDIDA INDIRECTA POR ESPECTROMETRIA GAMMA.

La mayoría de los descendientes del ^{226}Ra (Figura II.1) decaen a través de emisión alfa o beta a una serie de estados excitados de sus descendientes que rápidamente decaen a su estado fundamental mediante emisiones gamma. Entendemos por medida indirecta de ^{226}Ra , por espectrometría gamma, la determinación de este radionúclido mediante la medida de algunas de estas emisiones gamma.

Las emisiones más utilizadas para estas medidas son las de 1120.3 keV (15%) y 1764.8 keV (15.8%) producidas después del decaimiento del ^{214}Bi a estados excitados del ^{214}Po , pues no presentan interferencias de otras emisiones naturales y son las de mayor intensidad.

Dentro de las técnicas de medidas indirectas de ^{226}Ra en muestras ambientales y, en especial, en sedimentos, es la que en un principio parece más fácil de realizar, por poderse medir las muestras en un espectrómetro gamma sin necesidad de pretratamiento de las mismas.

No obstante, y debido a que las posibles emisiones a medir son las producidas por descendientes del ^{222}Rn , es necesario introducir las muestras en un recipiente cerrado durante unos 30 días para asegurar la existencia de equilibrio secular entre estos radionúclidos y el ^{226}Ra .

Una vez medida la muestra, el único problema que subsiste entonces es la conversión del número de cuentas en actividad para lo que es necesario proceder a la calibración del sistema de detección (Ge(Li) o HPGe) para la geometría en que están siendo medidas las muestras. Esta calibración puede realizarse añadiendo diferentes patrones a una capa del sedimento en estudio y procediendo, en la misma geometría de recuento, a la medición de la muestra.

En este caso los cálculos son mucho más fáciles de realizar que para el ^{210}Pb , pues al ser las emisiones gamma mucho más energéticas, no es tan importante el problema de la autoabsorción.

Sin embargo, además de necesitarse un detector de HPGe o Ge(Li), las limitaciones de este método vienen impuestas por la baja eficiencia de estos detectores a altos valores de la energía . A esto ha de añadirse

la baja intensidad de las emisiones a detectar (15% en cada caso) y los altos valores de fondo obtenidos en la zona del espectro de medida, pues el ^{222}Rn y, por lo tanto, sus descendientes se encuentran presentes en el medio ambiente. Esto hace que para que pueda ser notada o diferenciada claramente la contribución de estas emisiones provenientes de la muestra, sea necesaria una cantidad de materia muy elevada y que, por lo tanto, en la mayoría de los casos, la limitación de la cantidad de materia colectada para el fechado de los sedimentos impida la utilización de esta técnica.

TECNICA DE EMANACION GASEOSA.

Esta técnica se basa en la determinación de ^{226}Ra a través de la medida de su descendiente el ^{222}Rn con una cámara de ionización.

El ^{222}Rn es un gas noble descendiente del ^{226}Ra con una semivida de 3.8 días. De manera que, en un sistema cerrado, alcanza el equilibrio secular con su progenitor en aproximadamente un mes.

Aunque la describiremos con detalle más adelante, podemos decir que la técnica se fundamenta en dejar crecer el ^{222}Rn a partir del ^{226}Ra . Esto ha de hacerse naturalmente en un recipiente cerrado, y, una vez pasado un mes, el ^{222}Rn producido se pasa junto con N_2 a una cámara de ionización para su medida.

La calibración en eficiencias de la cámara de ionización se realiza midiendo cantidades conocidas de ^{222}Rn . Este ha sido producido en soluciones patrón de ^{226}Ra en agua destilada que, una vez pasado un mes, se procesan de la misma forma que las muestras reales.

Esta técnica de determinación de ^{226}Ra ha sido la utilizada por nosotros. Las características de la medida realizada así como la interpretación de los resultados obtenidos, serán explicados con detalle en la próxima sección.

Una vez determinados los valores de ^{210}Pb total y ^{210}Pb en equilibrio en las diferentes capas en que se ha subdividido el sedimento por las técnicas ya resenadas, puede pensarse que ateniendonos al concepto físico en que se fundamenta el fechado de sedimentos por este método, éste sería inmediato. Sin

embargo, en general, la interpretación de los datos obtenidos (y en especial en los primeros centímetros) debe realizarse con precaución. Esto es debido al hecho de que la región cercana a la superficie se suele caracterizar por intensas interacciones biológicas, químicas y físicas, que pueden resultar en la desaparición de la distribución original de los isótopos radiactivos y en especial en nuestro caso el ^{210}Pb .

SECCION III

SISTEMAS EXPERIMENTALES Y METODOS

III.1.- Determinación de ^{210}Pb por ^{210}Po

Como se ha indicado en la sección anterior, la determinación del ^{210}Pb total existente en los sedimentos se ha realizado a partir de la determinación de su descendiente el ^{210}Po , presente en éstos, por espectrometría alfa.

La espectrometría alfa con detectores de semiconductor ha mostrado ser una valiosa herramienta en los estudios de radiactividad ambiental ya que de un espectro alfa se pueden obtener fundamentalmente dos datos: la presencia de un emisor alfa, mediante la identificación de la energía de las partículas que emite, y la cantidad del mismo, a través del cálculo del área neta del pico alfa observado.

Para la obtención de un buen espectro alfa es clave el método de preparación de la muestra a medir. En efecto, las partículas alfa tienen poco poder de penetración. Si la muestra que medimos es gruesa, las partículas alfa perderán parte de su energía en la propia muestra. En consecuencia, el pico alfa en el espectro se verá ensanchado y, por tanto, la resolución del espectro alfa, entendida como la anchura del pico a mitad de su altura, aumentará. En otras palabras, el espectro se deteriora.

Por ello un punto fundamental a desarrollar para la determinación de ^{210}Po en los sedimentos, será un método químico de extracción y aislamiento de ^{210}Po que permita obtener muestras finales suficientemente delgadas para su medida por espectrometría alfa.

Nuestro sistema de detección por espectrometría alfa consta de los siguientes elementos :

a) Una fuente de tensión.

b) Un detector de barrera de superficie de silicio, de 450 mm de superficie activa

c) Una cámara de detección

d) Una bomba de vacío.

e) Un preamplificador sensible a carga.

f) Un amplificador lineal.

y g) Un analizador multicanal.

El detector de barrera de superficie de silicio se encuentra situado en el interior de la cámara de detección, la cual es de acero. En el interior de esta cámara opaca se encuentra un soporte sobre el que se sitúa la muestra a medir y cuya distancia al detector puede ser fijada por la existencia de una regleta milimetrada en el interior. La posición del soporte es variable.

En esta cámara de detección es necesario, además, realizar el vacío, lo que conseguimos con una bomba de vacío rotatoria. Así se evita la degradación en energía de las partículas alfa emitidas por la fuente por el choque con las moléculas de aire

antes de su llegada al detector. Según esto, podría pensarse que es necesario realizar un vacío lo más alto posible para que esta degradación fuera mínima. Sin embargo, si el vacío es muy elevado, se puede producir la contaminación del detector por la llegada de núcleos de retroceso producidos en la fuente. Por otra parte, Aggarwall (Agg 75) estudió la influencia del valor del vacío en la forma y resolución de los espectros con vacíos entre 10^{-1} y 10^{-4} torr, no observando apreciables cambios en los espectros obtenidos. Por ello nosotros trabajamos con vacíos en el orden de 10^{-1} a 10^{-2} torr obtenidos con una simple bomba rotatoria lo que nos permite obtener resultados satisfactorios.

Los detectores de barrera de silicio son detectores semiconductores de unión p-n, de forma que su polarización por una fuente de tensión produce en él una zona libre de carga donde la llegada de las partículas alfa producen una liberación de pares electrón-hueco que son colectados en sus electrodos (Ten 83). El impulso de carga producido por estos pares electrón-hueco pasa al preamplificador a través de un cable de baja capacidad, siendo el número de pares electrón-hueco formados y, por tanto, el tamaño de impulso de carga producido, proporcional a la energía de la partícula alfa incidente.

El preamplificador tiene como misiones fundamentales acoplar la señal de salida de detector con el resto de nuestro sistema electrónico y, sobre todo, transformar los impulsos de carga procedentes del detector en impulsos de voltaje. La altura de los impulsos de salida del preamplificador es proporcional a la cantidad de carga contenida en el impulso procedente del detector y decrece exponencialmente hacia cero para poder aceptar otra señal.

La salida del preamplificador va conectada a la entrada de un amplificador lineal de bajo nivel de ruido. Este amplifica el impulso de voltaje procedente del preamplificador y le da una forma gaussiana para que sea más fácilmente medible.

Por último, los impulsos, debidamente amplificados, pasan a un analizador multicanal, el cual los clasifica, en función de su amplitud, en canales sucesivos de la memoria. Nosotros disponemos de un analizador multicanal que tiene a posibilidad de trabajar con 512, 1024 o 2048 canales con una capacidad de 10 impulsos por canal.

Un esquema completo de nuestro sistema de detección se muestra en la Figura III.1 y un espectro característico obtenido con este sistema en la Figura III.2. Este espectro, corresponde a la medida de una muestra de ^{239}Pu y ^{241}Am realizada por el método de electrodeposición de Halstadius (Hall 84, Ten 86a). La pequeña asimetría observada en los picos de estos espectros, es producida por la pérdida parcial de energía que algunas partículas alfa experimentan por absorción en la propia fuente de emisión o en la muy delgada ventana de entrada del detector (Ten 83).

Los parámetros que han de ser fijados en un sistema de detección como el anteriormente reseñado, son: la ganancia del amplificador y la de conversión analógico-digital del analizador multicanal, la tensión de polarización y la distancia fuente-detector.

Estos parámetros se fijan buscando que la eficiencia de detección sea máxima y, a la vez, la resolución en energías del espectrometro sea la mejor posible. Desde luego, esta elección no debe crear problemas ni en la estabilidad del espectrómetro ni

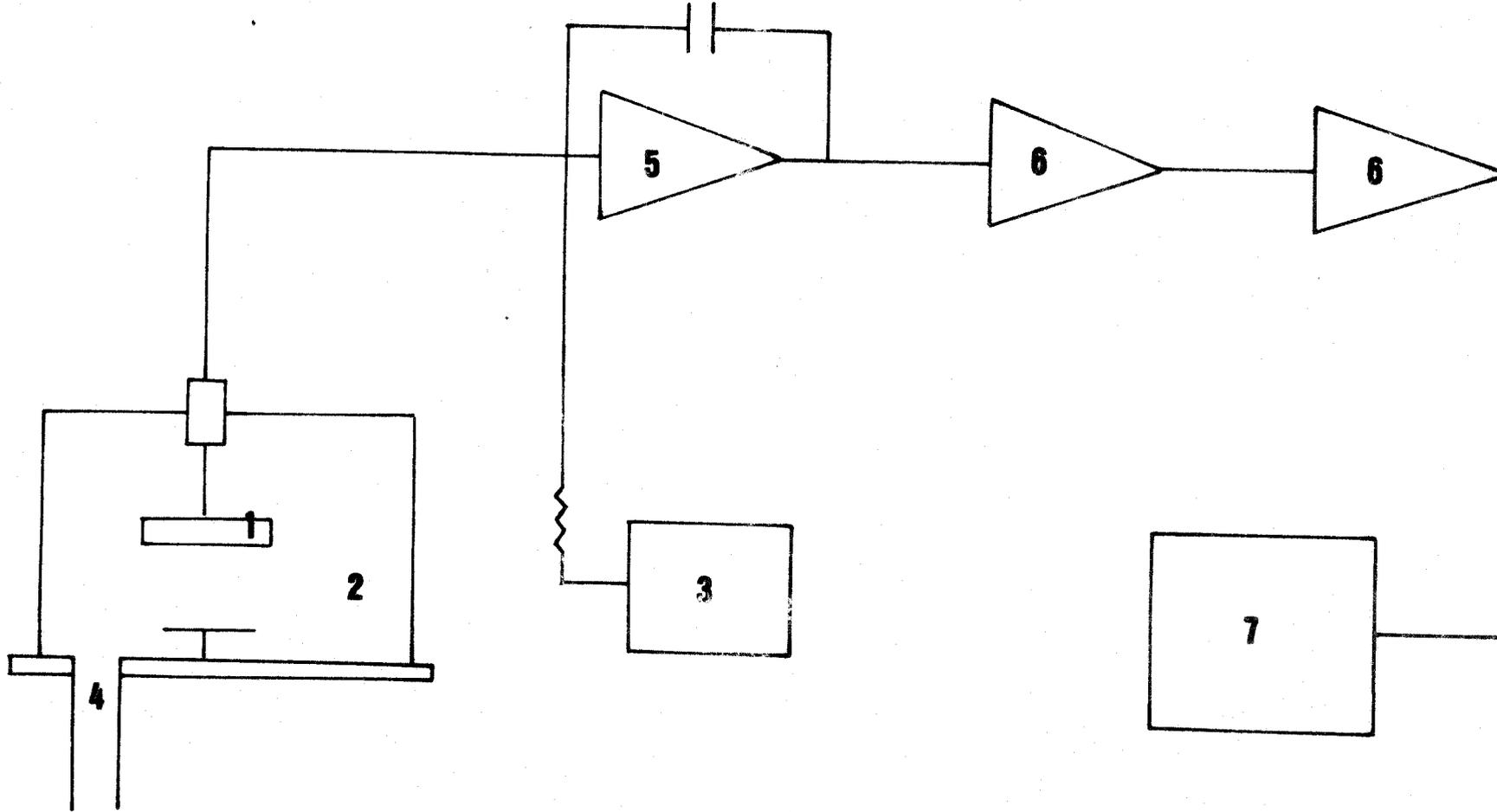


FIGURA III.1.- Esquema representativo del sistema de espectrometría alfa. Consta de: Un detector de barrera de silicio 2) Una cámara de detección 3) Una fuente de tensión 4) Una bomba de vacío conectada a la cámara de ionización 5) Un preamplificador sensible a carga 6) Un amplificador lineal y 7) Un analizador multicanal.

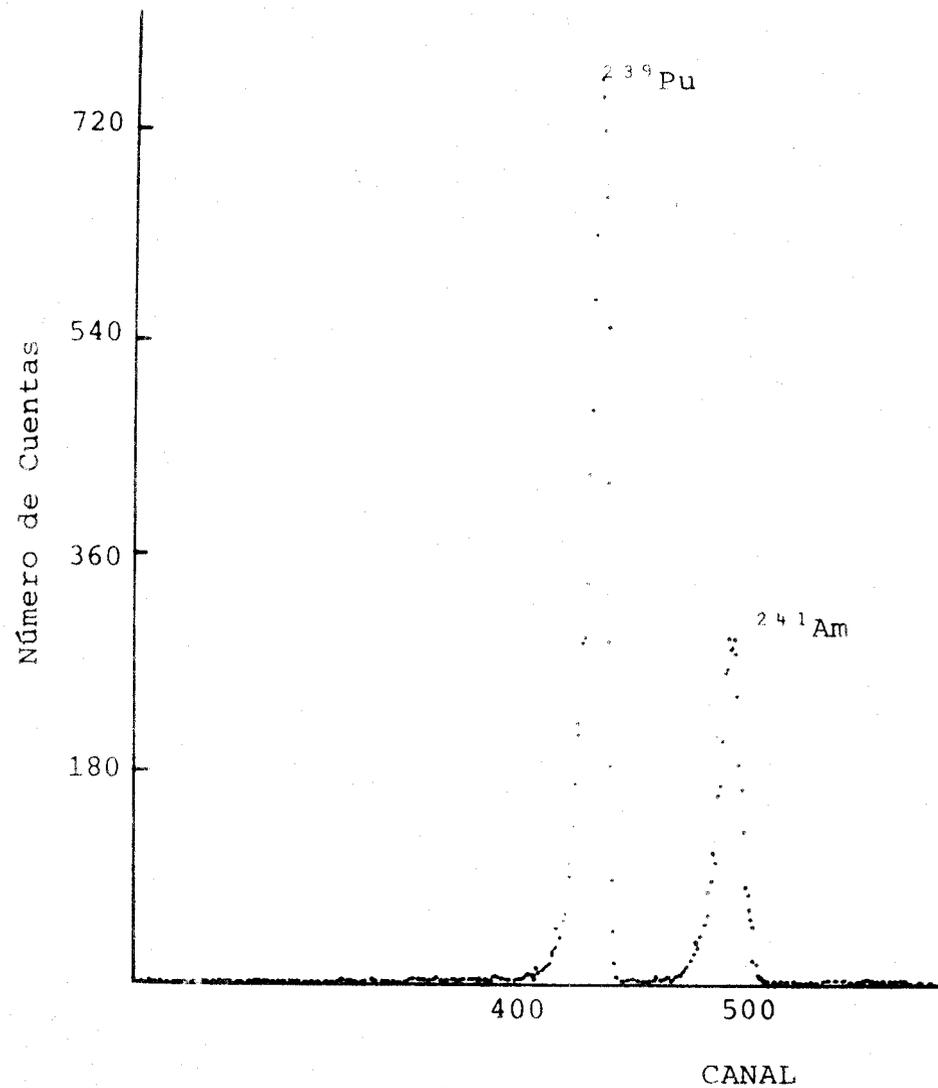


FIGURA III.2.- Espectro α característico de una muestra ^{239}Pu y ^{241}Am electrodepositada, medida en el sistema de espectrometría alfa.

en la duración del detector.

Siguiendo estos criterios, para la ganancia de amplificación tomamos en nuestro equipo un valor de 64 y el espectro alfa se distribuyó en 2048 canales de nuestro analizador muticanal. En estas condiciones, podemos trabajar con un valor de energía por canal mínimo (keV/canal) y observar, dentro de los últimos 1024 canales la zona de energía de 4 a 7 MeV. En este rango se encuentran la mayoría de los emisores alfa de interés y, en especial, los que serán estudiados en esta sección.

El buen funcionamiento de nuestro sistema de amplificación y de análisis de impulsos se observa en la Figura III.3. En ella se muestra la relación existente entre la ganancia de amplificación G y la posición del máximo de un determinado pico de un espectro alfa tomado con un detector de 450 mm^2 polarizado con 0 V, recta (1) y con 50 V, recta (2). También presentamos el mismo estudio hecho con un detector de 50 mm^2 y tensión de polarización 50 V, recta (3). Esta relación es lineal y su pendiente depende de tipo de detector utilizado y, para el mismo detector, depende del voltaje a que se somete.

El efecto de cambio de la pendiente en la recta ganancia-canal, con el voltaje aplicado, es observado más claramente en la Figura III.4, donde se muestra la influencia de la tensión aplicada al detector en la posición del pico de ^{239}Pu para una amplificación dada ($G=32$) y trabajando con el analizador multicanal en 1024 canales. La curva 1 da los resultados obtenidos con el detector de 50 mm de superficie activa y la curva 2 los resultados obtenidos con el detector de 450 mm. Como se observa, la posición del máximo crece rápidamente para

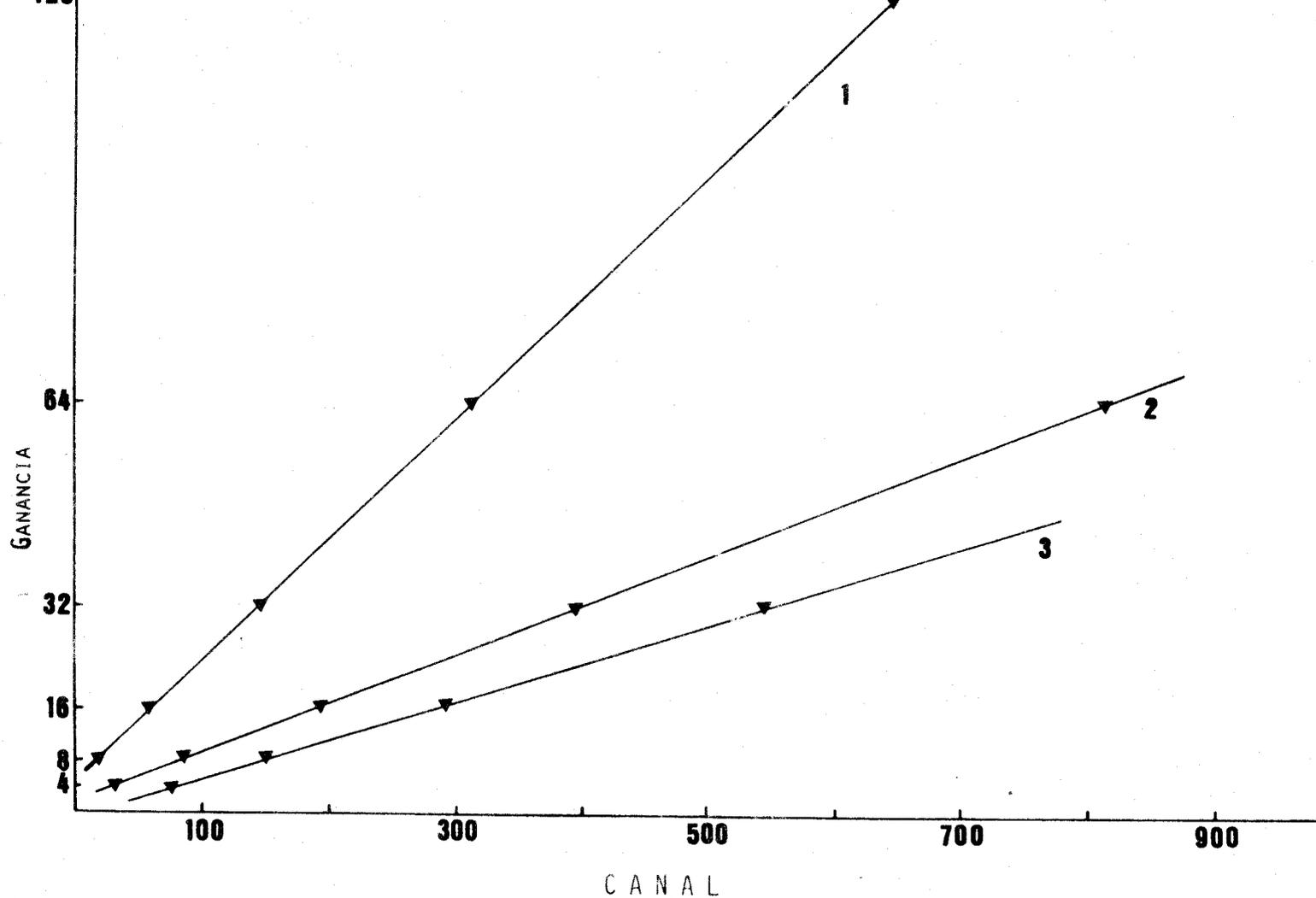


FIGURA III.3.- Representación de la variación de la posición del máximo del pico correspondiente a las emisiones del ^{239}Pu , en función de la ganancia de amplificación aplicada a nuestro sistema de espectrometría alfa, a) para un detector de 450 mm^2 , con voltaje aplicado 0 V (1), b) para el mismo detector con voltaje aplicado 0 V (2), y c) para un detector de 50 mm^2 con voltaje aplicado 50 V (3).

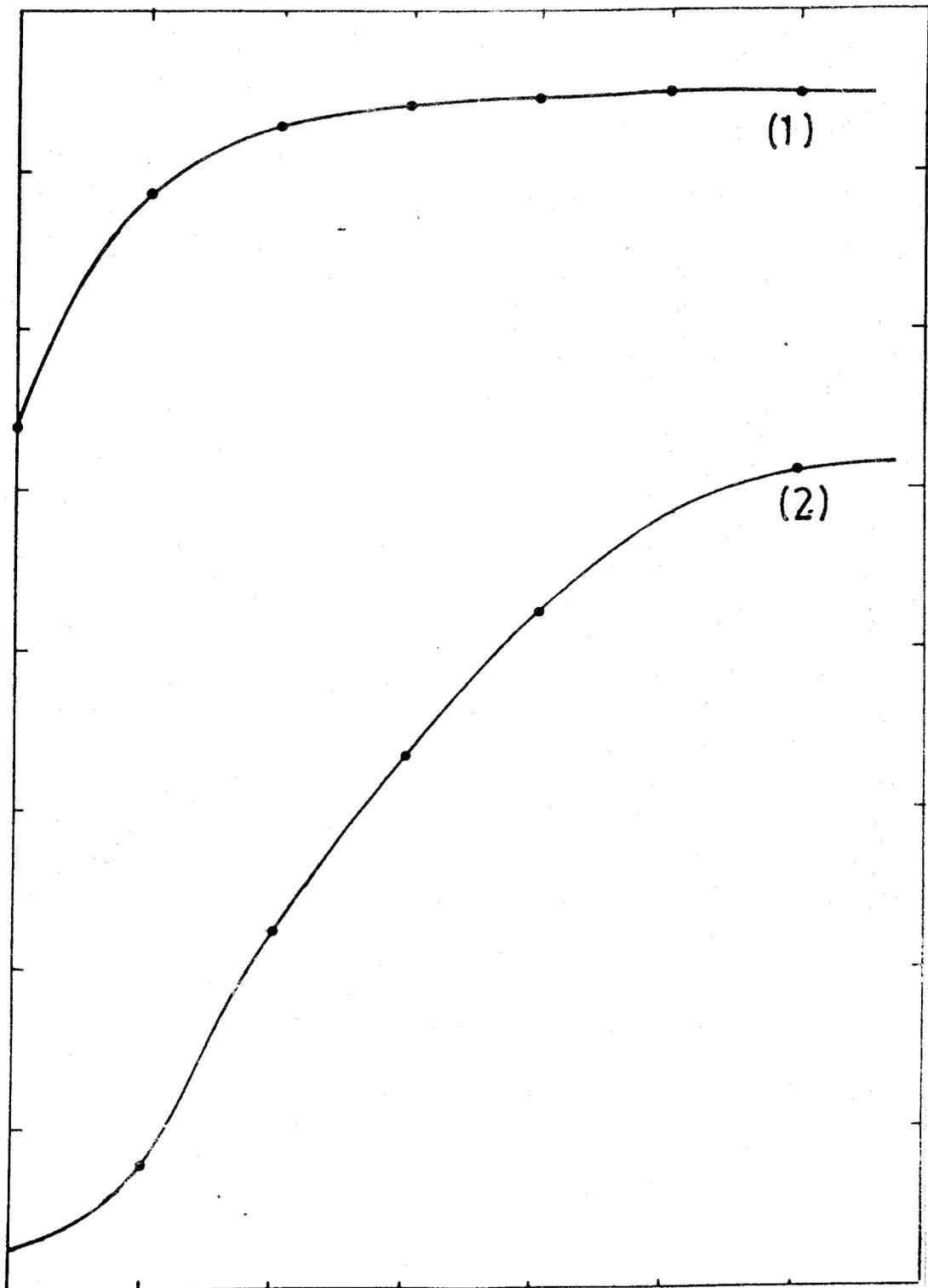


FIGURA III.4.- Representación de la variación de la posición del máximo del pico correspondiente a las emisiones del ^{239}Pu , en función del voltaje aplicado al detector a) Para un detector de 450 mm^2 ,b) para un detector de 50 mm^2 .

tensiones bajas, estabilizándose para las más altas.

Esta diferencia en la posición del máximo del pico con la tensión aplicada, o, lo que es lo mismo, la diferencia de altura de los impulsos que llegan al analizador multicanal, se produce en la formación del impulso de carga en el detector. El fenómeno que ocurre es debido a una incompleta recolección de los pares electrón-hueco formados, a bajos valores del voltaje, y a la posibilidad de que la zona de detección del semiconductor no sea lo suficientemente ancha, debido a la baja tensión aplicada, para que las partículas alfa dejen toda su energía en ella.

Si el voltaje aplicado al detector no es suficientemente alto, se produce una recombinación de parte de los portadores de carga, por lo que el tamaño del impulso producido es menor.

Conforme aumentamos la tensión aplicada al detector, la velocidad de los portadores de carga aumenta y la recombinación disminuye. Así, los impulsos aumentan de tamaño hasta llegar a una tensión tal en que la recombinación es prácticamente inexistente. A partir de esta tensión no se produce una variación apreciable de los máximos cuando se la vuelve a aumentar. La estabilidad de los espectros obtenidos es imprescindible, sobre todo para medidas de radiactividad ambiental en el que los tiempos de recuento serán muy elevados.

Por ello, y para el detector de 450 mm^2 , elegimos una tensión de polarización de 50 V. Un valor superior de la tensión lleva consigo un mayor riesgo de rotura del detector y no mejora significativamente la resolución de los picos.

En cuanto a la distancia fuente-detector hemos realizado un estudio de su influencia en la eficiencia de recuento y en la resolución del espectro alfa.

El valor de la eficiencia, ϵ , para este sistema de detección viene dada por la expresión :

$$\epsilon = \frac{N - F}{A \times P} \quad (\text{III.1})$$

donde N es el número de cuentas por minuto detectadas al medir la radiactividad de la fuente, F es el número de cuentas por minuto producida por la radiación de fondo, A la actividad de la fuente en desintegraciones por minuto y P la probabilidad de que, al producirse una desintegración, se emita la partícula que se está contando.

El valor de la eficiencia ϵ se puede considerar también que es igual a :

$$\epsilon = R_d \times G \quad (\text{III.2})$$

donde R_d es la eficiencia intrínseca del detector, es decir, la relación entre el número de partículas detectadas y el número de partículas que atraviesan la ventana de detector, y $G = \frac{\Omega}{4\pi}$ es la corrección por geometría, donde Ω es el valor del ángulo sólido con que el detector "es visto" desde la muestra. En la expresión (III.2) no se incluyen efectos de absorción que se suponen mínimos por el vacío en la cámara y la buena calidad de la muestra preparada.

Son varios los fenómenos que pueden hacer que la eficiencia intrínseca sea inferior a 1, es decir que partículas que lleguen al detector no sean contadas. Apilamiento de impulsos, de forma

que se cuente la llegada de una sola partícula cuando llegan dos o más al detector, defectos en los semiconductores, etc, son algunos de ellos.

En nuestro sistema de detección podemos realizar una determinación de la eficiencia intrínseca, midiendo experimentalmente el valor de la eficiencia ϵ , para una muestra de actividad conocida, a diferentes distancias del detector y calculando teóricamente el valor de la corrección por geometría G para cada una de estas distancias.

El valor del factor de geometría G, puede ser calculado en función de tres parámetros (Figura III.5) donde :

$$R_f \rightarrow \text{radio de la fuente} \quad R_v \rightarrow \text{radio del detector}$$

$$h = \text{distancia fuente-detector}$$

o, más concretamente, en función de dos relaciones entre estos tres parámetros

$$\lambda = \frac{R_f}{R_v} \quad \text{y} \quad \delta = \frac{h}{R_v} \quad (\text{III.3})$$

En nuestro caso particular, como el estudio se ha realizado con un detector de 450 mm² de superficie y la plancheta utilizada tiene dos centímetros de diámetro, el valor de $\lambda = 0.83$. Existen unas tablas (CET 73) que nos fijan el valor de G en función de los valores de λ y δ .

Concretamente en la Tabla III.1, mostramos los valores de $G(0.83, \delta)$ para diversos valores de la distancia muestra-detector. Conocidos estos valores, podemos determinar la eficiencia intrínseca del detector ya que para ello lo único que tenemos que

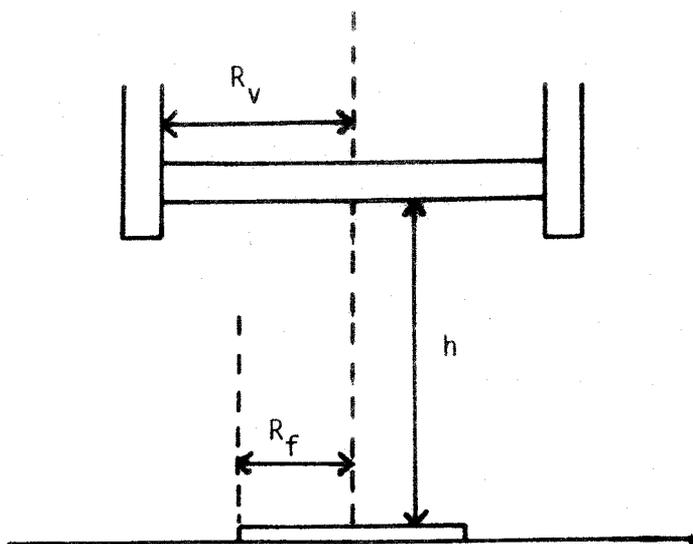


FIGURA III.5.- Esquema explicativo de las magnitudes utilizadas para el cálculo de los valores teóricos del factor G, en nuestro sistema experimental.

h (mm)	δ	$G\left(\frac{\Omega}{4\pi}\right)$
2	0.167	0.3768
4	0.333	0.2905
5	0.417	0.2577
6	0.500	0.2298
7	0.583	0.2061
9	0.750	0.1677
11	0.917	0.1368
13	1.083	0.1136
15	1.250	0.0952

TABLA III.1.- Valores deducidos teóricamente del factor G para nuestro sistema experimental, a diversos valores de la distancia fuente-detector.

realizar son unas mediciones experimentales de la eficiencia ϵ , y aplicar la ecuación III.1.

Para la realización de estas medidas de eficiencia total, hemos utilizado muestras realizadas por nosotros por el método de evaporación de soluciones patrón (Ten 86a), en el que el rendimiento químico podemos considerar que es del 100% y cuya actividad se encuentra distribuida por toda la superficie de la plancheta.

En la Figura III.6 se refleja en línea discontinua el valor del factor G de corrección por geometría para nuestro detector a diversas distancias fuente-detector y con pequeños triángulos los valores experimentales obtenidos para la eficiencia de detección ϵ . Los errores estadísticos de estas medidas son en general del 1.5% y no se han representado por claridad de la figura.

De la observación de estos datos, se deduce que el valor de la eficiencia intrínseca del detector es aproximadamente 1 ya que los valores teóricos de G y los valores experimentales de ϵ , coinciden. También se ve, observando los resultados expuestos en la Figura III.6, que, para distancias pequeñas entre la fuente y el detector, los valores experimentales de la eficiencia de detección son ligeramente superiores a los valores teóricos del factor G. Eso tiene su explicación en el hecho de que a distancias cortas hay que tener en cuenta el fenómeno de retrodispersión.

Debido fundamentalmente al vacío que se realiza en el interior de la cámara de detección, la distancia entre la fuente emisora y el detector no influirá en la posición de los picos en el espectro, pues las partículas alfa en su recorrido hacia el

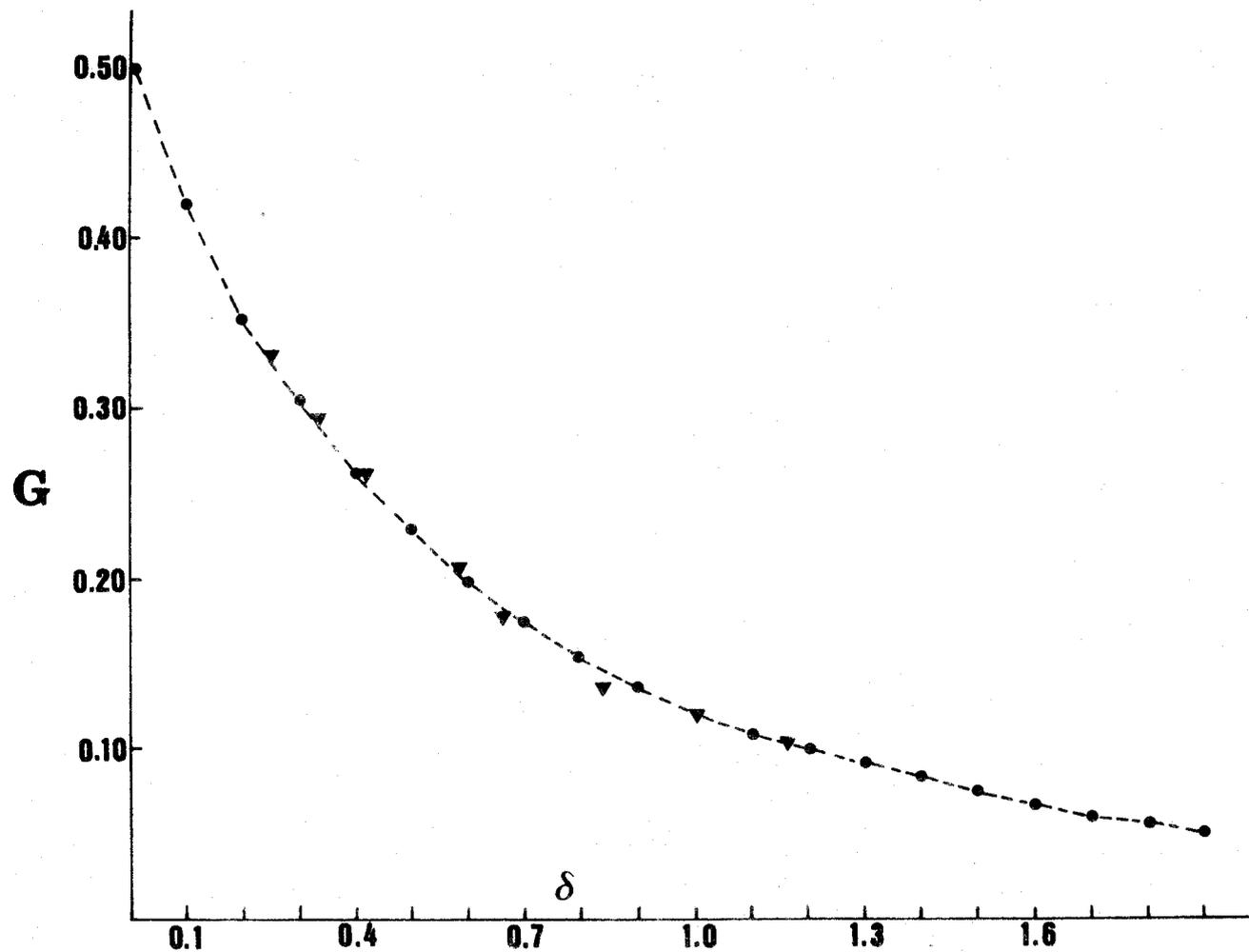


FIGURA III.6.- Representación de los valores teóricos de G () y de los valores experimentales de (), en función de la distancia muestra - detector

detector no pierden apreciablemente energía y llegan con toda su energía a la zona de detección. Sin embargo, es obvio que si influirá en la eficiencia de detección por razón del ángulo sólido.

Para la medida de muestras ambientales es interesante trabajar con un alto valor de ϵ . Por ello elegimos como distancia de trabajo $h=5$ mm. En esta posición $\epsilon=(25.8\pm 0.4)\%$ que es un valor adecuado para este tipo de medidas. Desde luego, podríamos aumentar ϵ acercando más la muestra al detector, pero esto presenta algunos inconvenientes. Si la distancia fuente detector es pequeña, frente a las dimensiones transversales de la fuente y el detector, se contarán muchas partículas con trayectoria bastante inclinada, que, por tanto, tienen un recorrido más largo dentro del espesor de la fuente y a través de la fina ventana de entrada al detector, llegando a la zona sensible del detector con menos energía. Esto da lugar a un aumento de la anchura o resolución del pico. Además, para cortas distancias ya no es tan despreciable la probabilidad de que lleguen al detector partículas alfa retrodispersadas en el soporte, lo que desfigura y aumenta la resolución de los picos del espectro por poseer estas partículas menos energía.

Este hecho se ve en la Figura III.7 donde se muestran los espectros obtenidos para una muestra mezcla de $^{239}\text{Pu}+^{241}\text{Am}$, situada a una distancia de $h=3$ mm (A) y $h=14$ mm (B). Se observó que al acercar la muestra al detector, aumenta la tasa de recuento pero también la anchura de los picos.

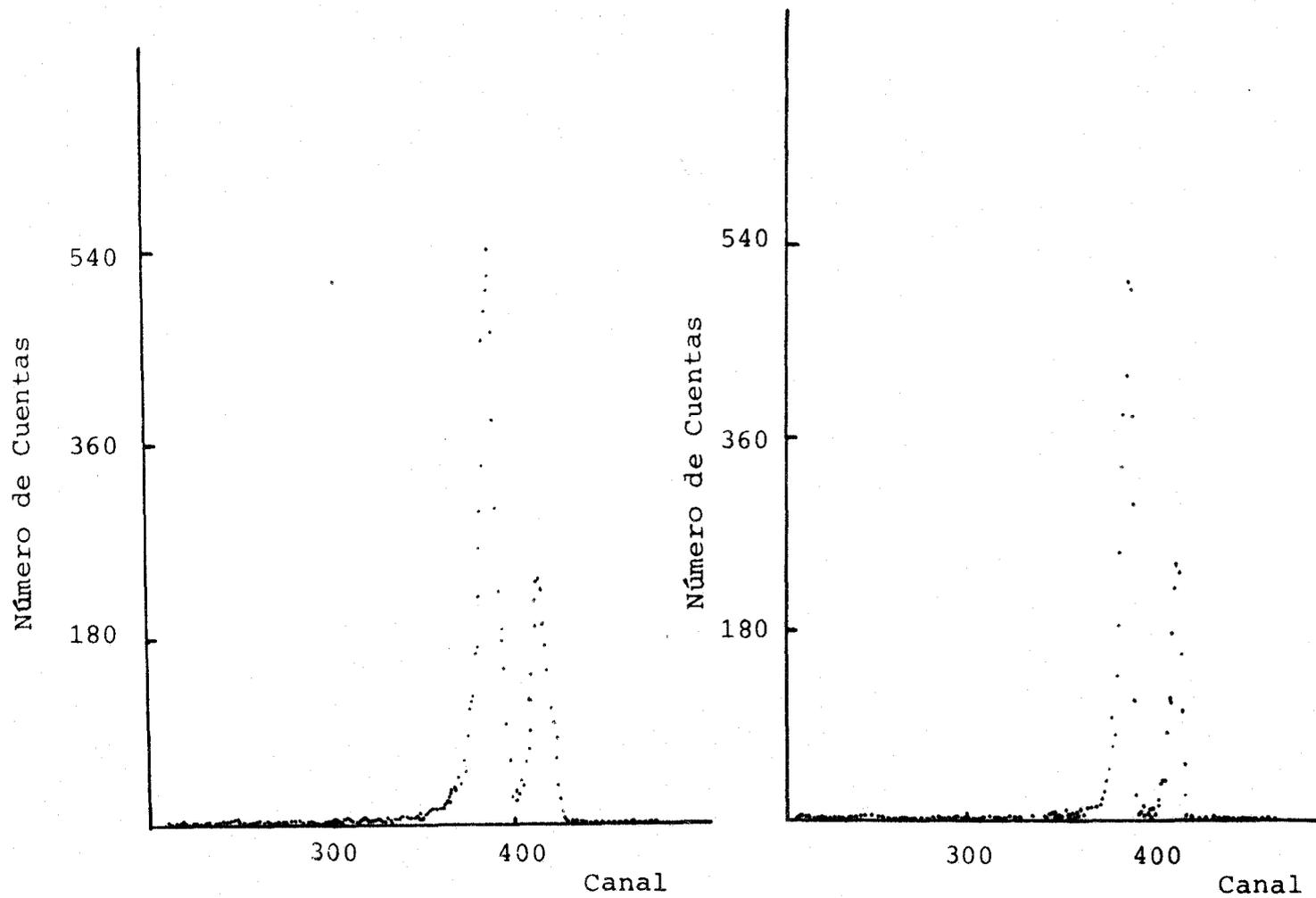


FIGURA III.7.- Espectro alfa obtenidos al medir una muestra electrodepositada de ^{239}Pu y ^{241}Am a) a una distancia fuente-detector de $h=3$ mm , b) a una distancia fuente-detector de $h=15$ mm.



Cuando se necesitan hacer medidas con mejor resolución se puede colocar la muestra a unos 15 mm del detector. El valor de la resolución mejora de un 5 a un 10%, respecto del valor con $h=5$ mm, dependiendo del tipo de muestra que se esté midiendo. Obviamente ϵ disminuye y alcanza un valor de $(9.5 \pm 0.1)\%$, pero para este tipo de medidas, generalmente de alta o media actividad, no es necesario que ϵ sea muy alto.

Tra la puesta a punto del sistema de medida, necesitamos un método de aislamiento de ^{210}Po para su medida.

Son varios los procedimientos químicos existentes en la literatura para el aislamiento y formación de muestras delgadas de este radionúclido, estando todos ellos basados en su parte final en la propiedad que presenta el Polonio de depositarse o fijarse espontáneamente (sin ningún tipo de inducción) sobre plata, en medio HCl 2N, lo que permite la obtención de muestras con muy buena calidad espectrométrica. Entre ellos caben destacar los desarrollados por Flynn (Fly 68), Hasanen (Has 77) y Eakins (Eak 77).

La discriminación de los impulsos en función de la energía de la partícula incidente en los sistemas de espectrometría alfa, permite el uso en estos métodos de un trazador, generalmente isótopo del ^{210}Po , que permite determinar el rendimiento químico del proceso, es decir el % de Po-210 que, presente en la muestra, ha sido extraído de ella y depositada para su medición. Este trazador que, en nuestro caso, será ^{208}Po (posee una semivida de 2.92 años, y una emisión alfa de 5.116 MeV de energía, totalmente diferenciable de la emisión alfa de 5.305 MeV del ^{210}Po , además de ser un elemento artificial no presente en muestras naturales

), es añadido en una cantidad conocida a la muestra previamente a su tratamiento químico . La posterior medida del depósito nos permitirá conocer el porcentaje de ^{210}Po recuperado finalmente con respecto al añadido y, por tanto, conocer que porcentaje de ^{210}Po presumiblemente presente en la muestra, ha sido depositado en el soporte de medida. Determinada la actividad de ^{210}Po presente en este soporte y conocido el porcentaje de ^{210}Po de la muestra presente en él, es inmediato el conocimiento de la actividad de este radionúclido presente en la muestra. Obviamente, el mejor método químico será el que permita obtener mayores rendimientos químicos (lo que implica más actividad de ^{210}Po depositado en el soporte y por lo tanto necesidad de menos tiempo de recuento) junto con una mejor resolución en los espectros.

El método de Flynn se fundamenta en el tratamiento de la muestra con HNO_3 y 40% HF para la liberación de Polonio y su posterior deposición sobre planchetas de plata en un medio HCl 2N, durante 1 hora a 85-90°C. Es un método rápido, pero que presenta el inconveniente de que en el tratamiento químico se produce una disolución pero no una eliminación de la materia orgánica y que el Polonio no es separado de numerosos iones interferentes. Esto hace que el proceso de deposición o fijación del Po en los soportes de plata se realice en presencia de estos iones interferentes y de la materia en disolución lo que puede influir tanto en el rendimiento químico de deposición como en la resolución de los picos alfa obtenidos.

De hecho algunos autores (Smi 80) (Smi 84) indican la obtención de bajos y erráticos rendimientos químicos (5-70 %) al aplicar este método.

El método de Hasanen, por contra, se basa en un tratamiento de la muestra con HNO_3 y HCl a la temperatura de ebullición del primero, con lo que se logra una eliminación de la materia orgánica (este proceso se llama calcinación húmeda) y una posterior deposición del Polonio en este medio. Con ello, se evita un excesivo espesor de la muestra final. Sin embargo, aunque los rendimientos químicos obtenidos pueden considerarse óptimos ($> 80\%$),

la resolución de los espectros no es buena, pues el nítrico presente en la solución final ataca al soporte de plata en el proceso de deposición final del Polonio con lo que el espectro se degrada.

De entre los métodos encontrados en la literatura, es el método desarrollado por Eakins, el que ofrece mayores garantías. Se basa fundamentalmente en la propiedad que presenta el Po de ser volátil (100%) a temperaturas superiores a 450°C , cuando se encuentra en forma de cloruro. Por ello, el método químico comienza con un pretratamiento de la muestra para convertir todo el Po presente en ella en forma de cloruro de Polonio. Posteriormente se procede a una destilación de la muestra o, lo que es lo mismo, a una volatilización del Polonio y a su posterior condensación en un dispositivo del que hablaremos posteriormente, y finalmente a su deposición espontánea sobre planchetas de plata en un medio HCl 2N.

Este método químico ha sido utilizado en nuestro laboratorio para el fechado de algunos de los sedimentos estudiados y para corroborar la bondad de los resultados de un nuevo método químico desarrollado. Es por ello por lo que procedemos a su descripción más detallada.

El método consta de las siguientes etapas:

1) Pesada la muestra, la cual ha sido previamente secada, se procede a la adición del trazador y de aproximadamente 15 ml de HCl concentrado por gramo de la muestra. Este proceso se realiza en el matraz (A) mostrado en la Figura III.8.

Si al añadir el HCl se produce efervescencia, se continúa añadiendo ácido hasta que esta efervescencia cese. Esto es necesario para eliminar los carbonatos en la muestra que pueden impedir la posterior volatilización del Po.

2) Se seca la muestra a 105°C , procediéndose, posteriormente, al acople del matraz con el dispositivo (B) mostrado en la misma Figura III.8, donde previamente se ha introducido, en la posición indicada, lana de vidrio. El dispositivo completo (A+B) es introducido en un horno a 550°C , de forma que la parte A esté en su interior y la parte B se encuentre parcialmente fuera (en especial la zona donde se encuentra la lana de vidrio) tal y como se muestra también en la Figura III.8.

A estas temperaturas se produce la liberación por volatilización del Po y de la materia orgánica presente en la muestra tratada, que posteriormente se condensan en la lana de vidrio y en las paredes del tubo B que se encuentran fuera del

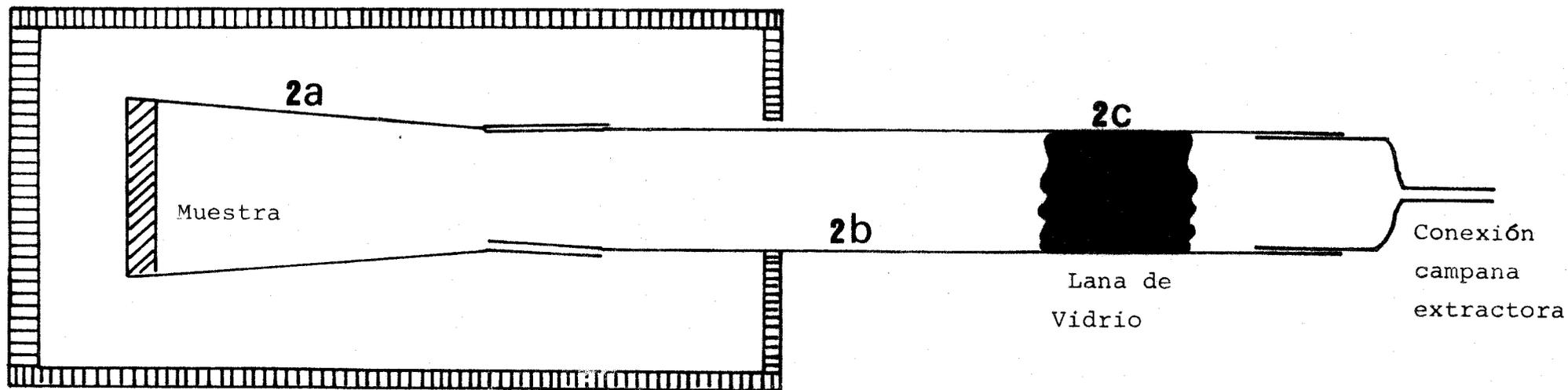


FIGURA III.8.- Sistema experimental utilizado para la destilación de Polonio. Está formado por un matraz de 50 ml de volumen, donde se trata previamente la muestra (2A) y un tubo de destilación de aproximadamente 30 cm de longitud (2B) que se acopla al matraz. Lana de vidrio es situada en la posición 2C para la colección o condensación del Polonio volatilizado.

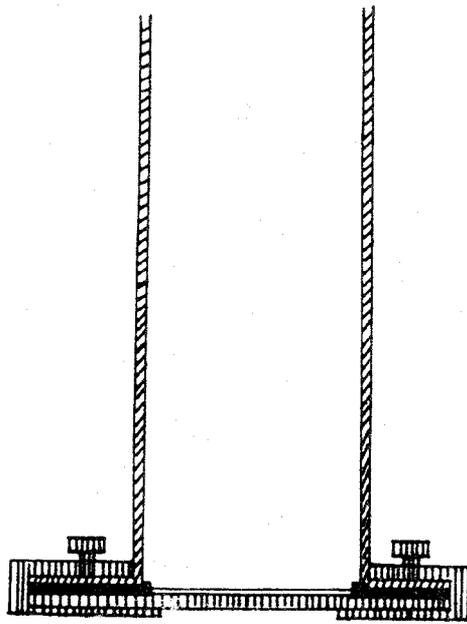
horno a bastante menor temperatura.

3) Finalizado el proceso de destilación, y debido a la gran cantidad de materia orgánica que se destila conjuntamente con el Polonio, es necesario eliminar ésta. Para ello, la lana de vidrio, así como el dispositivo B son introducidos en un vaso de precipitado de 2 litros de volumen, procediéndose a la realización de una calcinación húmeda de la muestra con 150 ml de HNO_3 , hasta la total desaparición de la materia orgánica. Una vez finalizada la calcinación, la solución resultante es filtrada, utilizando un filtro de pequeña porosidad, y es evaporada a casi sequedad (≈ 1 ml).

4) Posteriormente se añaden 20 ml de HCl concentrado y se procede de nuevo a su evaporación. Como el punto de ebullición del ácido nítrico ($\approx 80^\circ\text{C}$) es menor que el del ácido clorhídrico ($\approx 110^\circ\text{C}$) nos aseguramos con este proceso la total eliminación del primero. La evaporación se produce hasta casi sequedad.

Esta etapa se realiza, porque como indicamos en el método de Hasanen la presencia de HNO_3 en la disolución puede atacar al soporte de plata en el proceso posterior de autodeposición del Polonio en este soporte.

5) Por último se añaden 40-50 ml de HCl 2N, y se filtra la solución resultante (donde se encuentra el Po en disolución) sobre una célula de deposición tal como la mostrada en la Figura III.9. Esta célula, con plancheta de plata en su interior, es introducida en un baño a $85-90^\circ\text{C}$ durante 3 horas, produciéndose en esas condiciones la deposición espontánea del Po sobre la plancheta. Para favorecer este proceso, se hace pasar mediante un capilar una pequeña corriente de aire por la solución, lo que



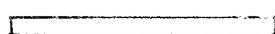
-  Plancheta de Plata
-  Vidrio
-  Junta de Teflón
-  Acero Inoxidable

FIGURA III.9.- Célula electrolítica utilizada para la autodeposición de Polonio. Está construida en acero inoxidable y cristal de cuarzo, y es sometida a descontaminación después de cada análisis.

provoca el movimiento de ésta durante el proceso e impide al menos parcialmente, la posible deposición de algunas partículas que se encuentran en suspensión.

Una vez finalizado el proceso de deposición, se elimina la solución presente en el interior de la célula, se desmonta ésta y se lava el soporte de plata con agua destilada. Una vez secado éste a baja temperatura para impedir la volatilización del Po, se encuentra en disposición de ser medido en nuestro sistema de espectrometría alfa.

Este método ha sido aplicado por nosotros a muestras de sedimentos que previamente habían sido medidos por el mismo método por el Dr. Farid El-Daoushy de la Universidad de Uppsala. Los resultados obtenidos son mostrados en la Tabla III.2.

Tres objetivos se persiguieron con la realización de estas muestras : el dominio de este método químico de determinación de ^{210}Po , el observar los rendimientos químicos obtenidos en su aplicación y el comprobar la reproducibilidad de este método químico al comparar los resultados obtenidos con los del Dr. Farid El-Daoushy. Este último punto es fundamental para validar la hipótesis de igualdad de comportamiento en el proceso radioquímico del trazador y del radionúclido a medir.

En los resultados obtenidos se observa una gran concordancia con los del Dr. El-Daoushy, así como rendimientos químicos en el rango de 80 a 95%, lo que le convierte, bajo nuestro punto de vista en el método más seguro y práctico de los reseñados.

^{210}Po en la muestra (pCi/g)	^{210}Po determinado (pCi/g)	Rendimiento (%)
6.97 ± 0.36	7.15 ± 0.38	90
5.45 ± 0.30	5.40 ± 0.32	83.5
5.45 ± 0.30	5.28 ± 0.32	91
3.98 ± 0.25	4.10 ± 0.27	86
2.68 ± 0.28	2.43 ± 0.23	96.5

TABLA III.2.- Resultados obtenidos en la aplicación del método de Eakins a muestras de sedimentos de actividad conocida.

Sin embargo este método presenta algunos inconvenientes:

a) Es un método que utiliza grandes cantidades de ácidos fuertes y que además posee procesos críticos de evaporación que exigen una total vigilancia en su realización (Los procesos de evaporación en este caso son bastante críticos, pues es necesario evitar la evaporación a sequedad de las soluciones por la tendencia del Polonio a adsorberse en las paredes de los vasos de precipitado).

b) El proceso de calcinación húmeda que se produce en este método, puede ser tedioso y, generalmente, no se elimina totalmente la materia orgánica, por lo que una pequeña fracción de ésta se encontrará en la solución de HCl 2N a depositar, haciendo que el espesor de las muestras obtenidas sea, en algunos casos, considerable. Esto hace que la resolución de los espectros obtenidos no sea la deseada y, en particular, que se produzca una interferencia entre el pico del trazador y el pico del ^{210}Po .

Debido a estos problemas hemos preferido, en nuestro laboratorio, poner a punto un nuevo método químico que, basado en la volatilidad del cloruro de Po, supere los problemas antedichos.

Este método químico resumidamente se basa en una calcinación húmeda de la muestra, seguida de una extracción del ^{210}Po por coprecipitación con Fe^{3+} , destilación del precipitado (acondicionado previamente en medio HCl) a 450°C y deposición espontánea sobre soportes de plata. A continuación explicamos más detalladamente este método original explicando las razones por las que se recurre al uso de cada una de las etapas que lo

componen.

Teniendo en cuenta la experiencia acumulada, y los problemas que la calcinación producía después de la destilación de la muestra, pensamos que el primer paso fundamental, una vez secada y pesada la muestra a tratar y anadida una cantidad conocida de trazador, era la eliminación de la materia orgánica. Esta eliminación debe realizarse, por la alta volatilidad del Po, a través de una calcinación húmeda de la muestra. Dicha calcinación la hemos ensayado de tres formas distintas: con HNO_3 concentrado, con una mezcla de HCl y HNO_3 concentrados y con una mezcla de H_2SO_4 y HNO_3 concentrados. Esta última forma es la que se nos ha mostrado más eficaz por lo que fué la elegida.

La calcinación húmeda con $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ es además muy rápida (1 hora). Para su realización se procede a la adición previa del sulfúrico, agitando la muestra y, posteriormente, se añade el nítrico. Si se produjera la adición conjunta de ambos ácidos la calcinación duraría más. Esto es debido a la propiedad que posee el ácido sulfúrico de secuestrar las moléculas de agua presentes en la muestra, de forma que su adición previa hace que el posterior ataque del ácido nítrico sea más efectivo.

Se observó que con 5ml de H_2SO_4 y aproximadamente 20 ml de HNO_3 era suficiente para el tratamiento de unos 2 gramos de la muestra. La cantidad de HNO_3 era añadida por partes (2 o 3) y su volumen puede sufrir ligeras alteraciones según el sedimento a tratar y como evolucione la oxidación.

Después de realizar la oxidación, el Polonio se encontrará en forma de sulfato de Po presumiblemente. No obstante, para favorecer aún más su formación, y unificar el estado y la forma de la solución, se somete a la muestra a un calentamiento a 100-110°C, con lo que conseguimos la eliminación de todo el nítrico remanente en la muestra, pues el punto de ebullición del H₂SO₄ es superior a 400°C.

No conocemos la volatilidad del sulfato de Po, aunque por los estudios realizados por Eakins no debe ser muy elevada (Eak 77). Es precisamente por ello por lo que es necesario la transformación de este sulfato de Polonio en cloruro de Polonio cuya volatilidad es perfectamente conocida como se ha indicado con anterioridad.

Previamente a esta transformación, se procede a la disolución del sulfato de Polonio. Según Han (75) el sulfato de Po es muy soluble en HCl diluido. Por ello se añade a la muestra 40 ml de HCl 1N y se procede (después de agitar y calentar la muestra hasta la aparición de los primeros humos de HCl) a su centrifugación. El sobrenadante, donde se encuentra el Po, es guardado y la fase sólida es nuevamente tratada con HCl 1N como medida de precaución y sometida de nuevo a centrifugación. Los sobrenadantes se unen y el precipitado es desechado.

Tras este paso tenemos una solución HCl 1N en la que se encuentra disuelto el sulfato de Polonio. Para eliminar el sulfúrico existente también en la solución y para eliminar numerosas sustancias interferentes que también se han disuelto en esta etapa, se procede al aislamiento del Po, mediante su conversión en hidróxido, aplicando el método de coprecipitación

con hierro (Fe^{3+}) (Lie 83).

Para ello se usa el mismo Fe presente en el sedimento que sigue la misma trayectoria que el Po a lo largo del proceso hasta ahora explicado. Efectivamente, el Fe, en la calcinación húmeda, pasa a convertirse en sulfato de hierro que es también muy soluble en HCl 1N. Así, se procede directamente a la adición de amoníaco concentrado a la muestra hasta producir el cambio de pH de ácido a básico, observándose la precipitación del hidróxido de hierro.

Hay que resaltar que el proceso de adición de amoníaco concentrado a la solución de HCl 1N es un proceso exotérmico, por lo que a la vez que se produce la precipitación, se obtienen temperaturas mayores de 60°C . Es por lo tanto necesario dejar enfriar la muestra durante unos minutos, a la vez que se produce la decantación del precipitado.

Posteriormente se procede a agitar la muestra para su homogeneización y se realiza una nueva centrifugación eliminando el sobrenadante. En el precipitado tenemos el Po en forma de hidróxido.

Este precipitado es introducido en el matraz que ya se mostró en la Figura III.8. Para su posterior transformación en cloruro de Polonio, basta simplemente proceder a su disolución en HCl 2N, dejando secar la muestra posteriormente. Una vez seca la muestra, se realiza su destilación durante 30 minutos a $450\text{--}500^{\circ}\text{C}$. El resultado de esta destilación indica la ausencia de materia orgánica, por lo que limpiando el tubo de destilación y la lana de vidrio con HCl 2N, logramos la disolución del Polonio. Esta disolución es filtrada y, posteriormente, es

introducida en la célula de deposición mostrada ya en la Figura III.9 donde se produce la deposición espontánea del polonio, en un baño de agua a 85-90°C durante dos horas. Este tiempo de deposición es suficiente como hemos comprobado, con lo que se gana tiempo respecto del método de Eakins donde la deposición dura 3 horas.

Terminado este proceso, la plancheta es lavada con agua destilada y dejada secar.

Un esquema gráfico de este método químico de extracción y aislamiento de ^{210}Po , puesto a punto y desarrollado en nuestro laboratorio es mostrado en la Figura III.10.

Para comprobar la bondad de este método, lo aplicamos a alicuotas de muestras correspondientes a diversas profundidades de un sedimento lacustre, que anteriormente habían sido tratadas con el método de Eakins en el laboratorio de ^{210}Pb del Instituto de Física de la Universidad de Uppsala. Los resultados obtenidos en la determinación del ^{210}Pb en esas muestras por ambos métodos, así como los rendimientos químicos obtenidos en cada una de las muestras por el nuevo método químico son indicados en la Tabla III.3.

Del conjunto de resultados obtenidos se puede concluir que hay una buena concordancia del nuevo método químico con el método de Eakins y por otra parte que los rendimientos químicos del 80 al 90% son comparables a los obtenidos aplicando el método de Eakins.

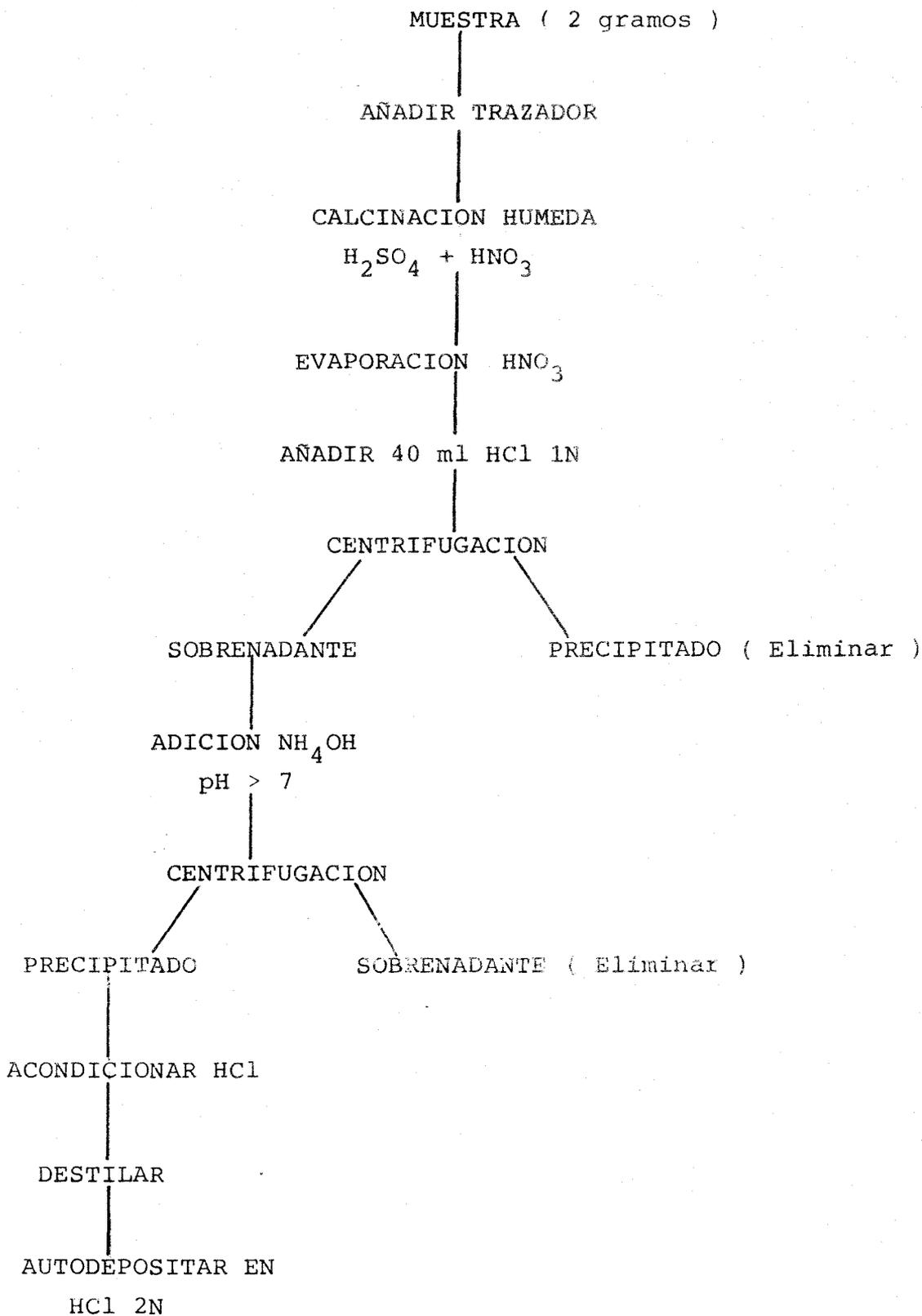


FIGURA III.10.- Diagrama de flujo del nuevo sistema químico de extracción y aislamiento del Polonio, mediante la calcinación húmeda con $H_2SO_4 + HNO_3$

MUESTRA	^{210}Pb Eakins (pCi/g)	^{210}Pb nuevo método (pCi/g)	Rendimiento
15-20 cm	8.65 ± 0.71	8.32 ± 0.50	81%
20-25 cm	7.16 ± 0.58	6.71 ± 0.41	80%
20-25 cm	7.16 ± 0.58	6.75 ± 0.41	90.5%
30-35 cm	6.07 ± 0.50	6.21 ± 0.38	82%
60-65 cm	3.98 ± 0.33	3.56 ± 0.28	84%
70-75 cm	-----	3.31 ± 0.19	77%
80-85 cm	3.16 ± 0.26	3.09 ± 0.20	85%
100-105 cm	2.41 ± 0.20	2.19 ± 0.18	80%

TABLA III.3.- Resultados obtenidos en la aplicación del método de calcinación húmeda en muestras de sedimentos cuya actividad había sido determinada previamente por el método de Eakins.

Es de reseñar que las actividades de ^{210}Pb indicadas en la Tabla III.3 se encuentran normalizadas al año 1977 (año en que se realizaron las medidas por el método de Eakins) y que la fuente más importante de error en estas medidas fué la estadística de recuento.

Por otra parte, respecto del método de Eakins, así como los desarrollados por Flynn y Hasanen , podemos decir que el método original desarrollado en esta tesis presenta las siguientes ventajas:

a) Es un método de duración mucho más corta que el método de Eakins.

b) Utiliza menos cantidad de ácidos fuertes que el método de Eakins. Además, no hay procesos largos de filtración y evaporación que, en el método de Eakins exigen una continua vigilancia de la muestra. Por otra parte no es necesario la utilización de HF.

3) Con respecto al método de Flynn presenta también la ventaja de que el proceso de deposición espontánea sobre soportes de Polonio puede ser modificado fácilmente por un proceso de electrodeposición sobre planchetas de acero inoxidable lo que hace más barato el coste de cada análisis.

4) El método químico desarrollado es un método no cerrado, en el sentido de que paralelamente podemos realizar la determinación de otros emisores alfa naturales. Efectivamente, si hacemos una revisión total del método, observamos que la trayectoria que sigue el Po, hasta el proceso de destilación, es seguida por los actínidos, entre ellos los naturales que pueden

ser los detectables por la cantidad en gramos usada en la muestra. Estos actínidos no se volatilizan en el proceso de destilación, por lo que permanecen en las cenizas resultantes. Estas cenizas, como hemos comprobado, pueden ser disueltas en un medio ácido, y esta solución tratada por medios convencionales de separación de Uranio y Thorio. Esto hace compatible la aplicación a un mismo sedimento del método de fechado por ^{210}Pb y la medida de emisores naturales.

y 5) Se obtienen muy buenas resoluciones en los espectros (30-35 keV). En las Figuras III.11 y III.12 se muestran los espectros obtenidos por este nuevo método y el método de Eakins. Se observa la mejor resolución obtenida con el nuevo método, y el hecho de que, con su uso, la cola de baja energía del pico de ^{210}Po interfiere en muy pequeña medida en el pico de ^{208}Po .

Como una nueva comprobación de la eficiencia del proceso de calcinación utilizado, también se ha procedido a observar si algo de Po permanecía en la materia inorgánica no soluble en HCl 1N y que es eliminada en el nuevo método químico.

Este precipitado fué tratado aplicando un procedimiento químico cuyas etapas brevemente son:

- 1) Ataque del precipitado con HCl concentrado.
- 2) Evaporación de la solución obtenida.
- 3) Destilación.
- 4) Deposición sobre soportes de plata.

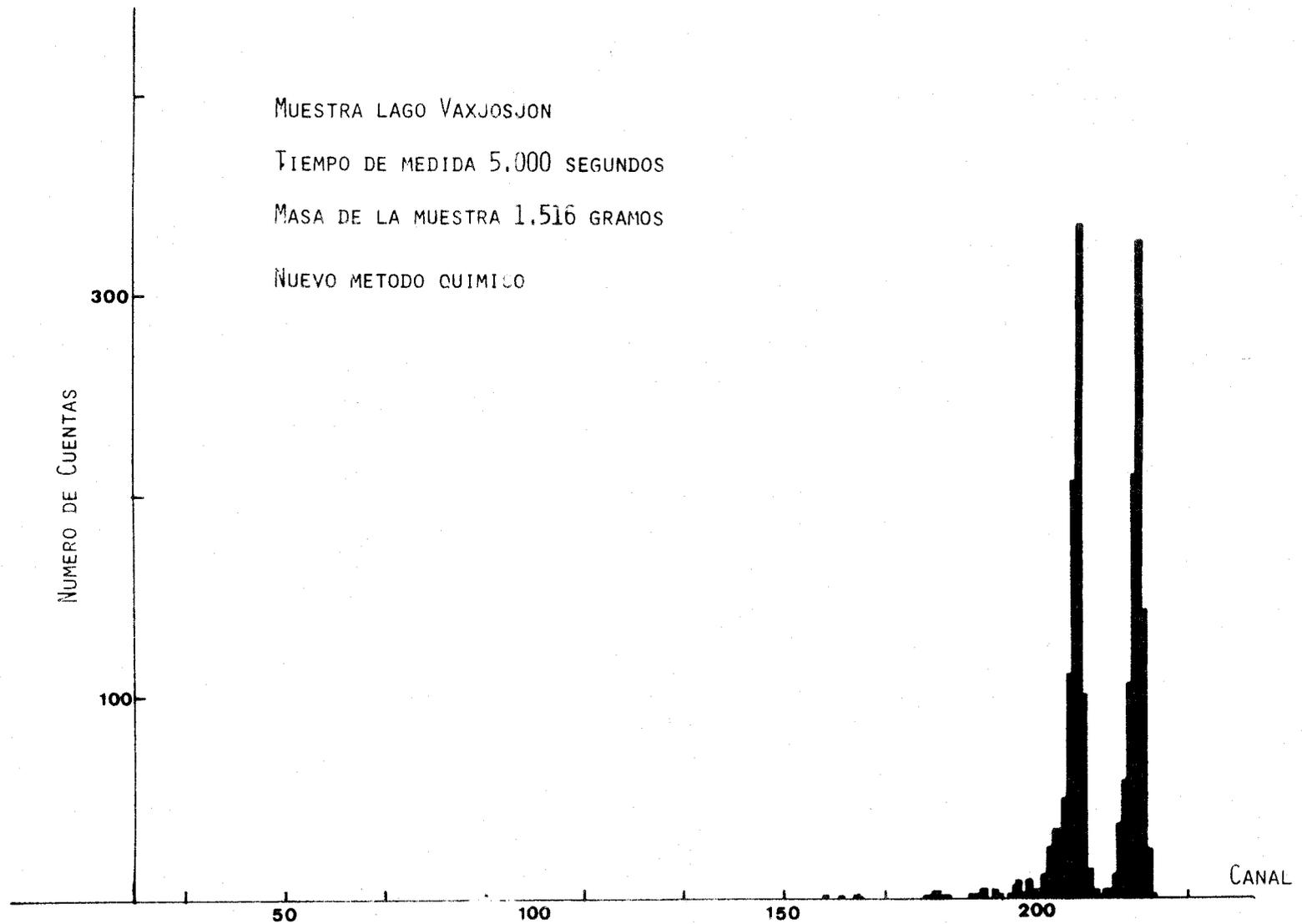


FIGURA III.11.- Espectro alfa de una muestra de sedimento, tratada por el método de calcinación húmeda.

MUESTRA LAGO KRAGEHOLMSSJON

TIEMPO DE MEDIDA 10.000 SEGUNDOS

MASA DE LA MUESTRA 1.002 GRAMOS

METODO DE EAKINS

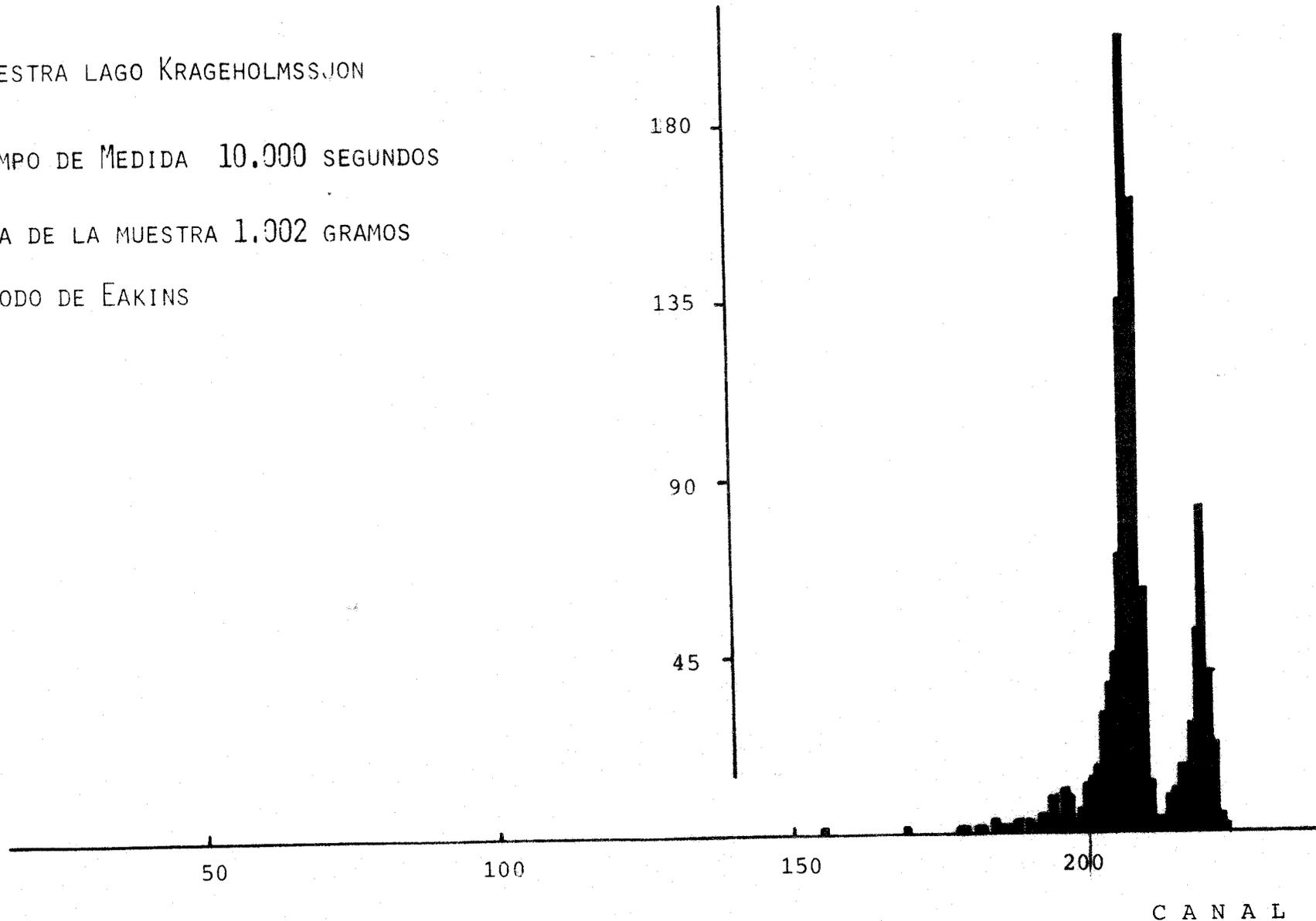


FIGURA III.12.- Espectro alfa de una muestra de sedimento, tratada por el método de Eakins.

Los resultados obtenidos en la aplicación de este proceso son mostrados en la Tabla III.4.

De ella se puede deducir la mínima proporción de Po en este precipitado lo que conlleva la confirmación de la bondad del método. No obstante es de destacar que en los sedimentos marinos esta actividad es ligeramente superior a la obtenida en los sedimentos lacustres.

El nuevo método químico no es sólo aplicable a sedimentos. Con ligeras modificaciones puede ser aplicado a otro tipo de muestras naturales, como vegetales. A continuación mostramos los resultados obtenidos en su aplicación a turbas (Tabla III.5).

Las turbas, obviamente, están compuestas en gran proporción por materia orgánica. Por ello, el proceso de calcinación toma más importancia. Aplicando el nuevo método de calcinación húmeda, la eliminación de la materia orgánica es muy rápida y el resultado es una solución cristalina que después de la disolución en HCl 1N no presenta materia insoluble por lo que resulta indiferente someterla a procesos de centrifugación. Ahora bien, la cantidad de hierro existente en la muestra es prácticamente nula, lo que hace que éste no sea suficiente para producir la coprecipitación. Es necesario por lo tanto añadir portador de hierro (2 ml de una solución de Fe, 10 mg/ml).

Los rendimientos obtenidos en las muestras realizadas muestran resultados incluso superiores a los obtenidos en la aplicación del método a sedimentos, y las resoluciones obtenidas son similares.

MUESTRA	% de actividad remanente
Sedimento Lacustre	No detectable
Sedimento Lacustre	< 2 %
Sedimento Marino	(5 ± 1) %
Sedimento Marino	(6 ± 2) %
Sedimento Lacustre	No detectable
Sedimento Lacustre	(1 ± 1) %

TABLA III.4.- Resultados obtenidos en el estudio de las concentraciones de ^{210}Po existentes en los precipitados que son eliminados en el método de calcinación húmeda.

Muestra	^{210}Pb Eakins (pCi/g)	^{210}Pb nuevo método (pCi/g)	Rendimiento
Pe-1	4.24 ± 0.43	3.72 ± 0.39	88%
Pe-1b	4.24 ± 0.43	3.89 ± 0.36	95.5%
Pe-2	2.34 ± 0.35	2.42 ± 0.29	91%
Pe-2b	2.34 ± 0.35	2.19 ± 0.28	86%
Pe-3	0.54 ± 0.21	0.68 ± 0.10	90%

TABLA III.5.- Resultados de ^{210}Po obtenidos en la aplicación del método de calcinación húmeda a turbas, que habían sido previamente medidas por el método de Eakins.

En general, los espectros del Po extraído de los sedimentos, y obtenidos con nuestro espectrómetro alfa, muestran una buena separación entre los picos del trazador, ^{208}Po , y el ^{210}Po mismo. Esto es especialmente cierto cuando se usa nuestro método químico. No obstante, es necesario, en la mayoría de los casos, aplicar correcciones para la determinación de la actividad de Po presente en la muestra, por el solapamiento de la cola de baja energía del pico de ^{208}Po con el pico de ^{210}Po .

Para la realización de estas correcciones y la determinación de la actividad específica de ^{210}Po en las muestras de sedimentos, hemos realizado un programa denominado CAPAS, en lenguaje BASIC, adaptado a un microordenador APPLE II y a un microordenador OLIVETTI M20 que realiza las siguientes funciones:

1) Lectura del espectro a tratar, bien por la introducción manual de los datos, o bien por la lectura del espectro de un fichero, a que había sido previamente trasvasado desde el analizador multicanal.

2) Corrección de las áreas de los picos de ^{208}Po y ^{210}Po , mediante el cálculo del valor de la cola de baja energía del ^{210}Po que se solapa con el pico de ^{208}Po .

3) Corrección posterior del área de ^{210}Po por su desintegración en el intervalo de tiempo que ha transcurrido entre la fecha de destilación de la muestra (momento en que se rompe el equilibrio secular entre el ^{210}Pb y el ^{210}Po) y la fecha de medición de la muestra.

4) Corrección del área de ^{208}Po por la disminución de la actividad que ha sufrido la solución trazadora entre la fecha de calibración de ésta y la fecha de medida de la muestra.

5) Cálculo de la razón entre el área de ^{210}Po y el área de ^{208}Po , y determinación de la actividad específica de la muestra.

6) Cálculo del error en la estimación de esa actividad, teniendo en cuenta los errores debidos a la estadística de recuento, a la estimación de las colas de baja energía, el error en la calibración del trazador y el error de volumen cometido al añadir dicho trazador. El error en la pesada de la muestra no se considera, pues es despreciable comparado con las otras fuentes de error.

Para la realización de las correcciones por la presencia de la cola de ^{210}Po en el pico de ^{208}Po , el programa procede de la siguiente manera:

a) Una vez leído el espectro, procede a la fijación de los dos máximos que aparecen en él (correspondientes a los picos de ^{208}Po y ^{210}Po). Posteriormente el programa determina la posición del mínimo M entre esos dos máximos y , conocido su valor, calcula el número de canales entre él y el último canal distinto de cero (N) (Figura III.13).

b) Fijado ese intervalo de canales, L, realiza la descomposición del espectro a partir del canal N, en cinco partes, siendo las cuatro primeras de igual anchura, L.

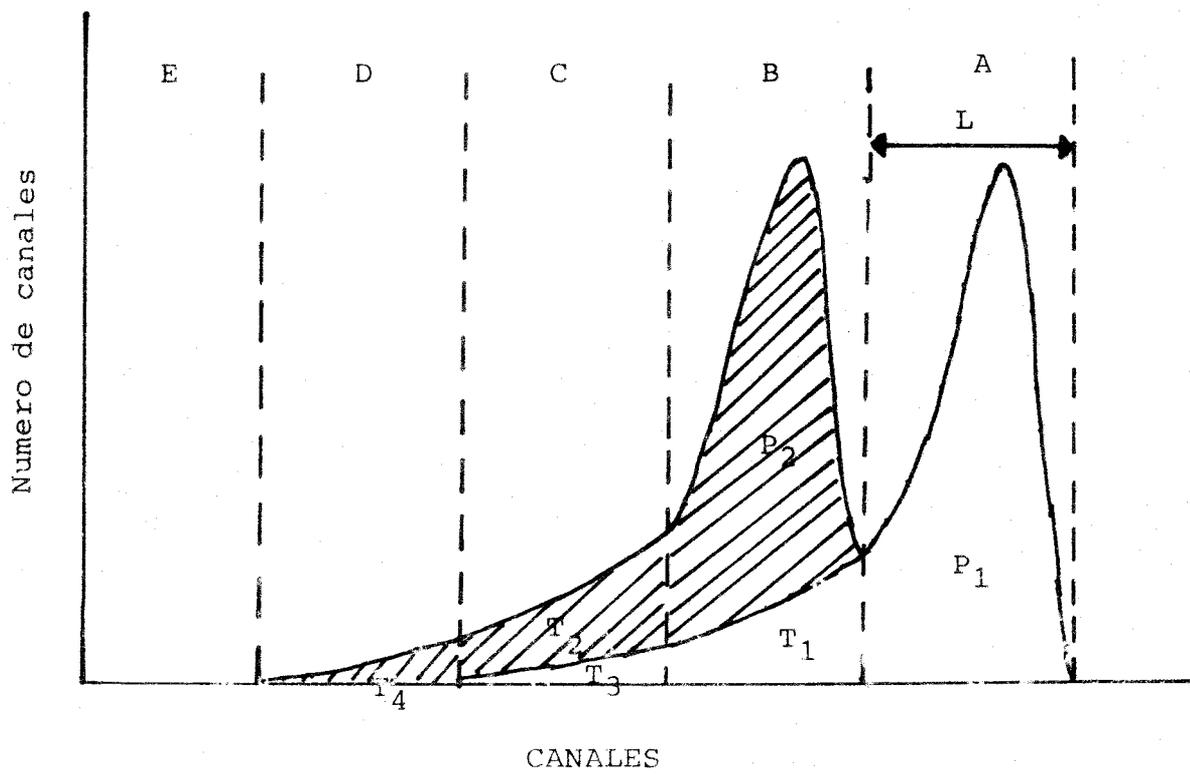


FIGURA III.13.- Diagrama utilizado para la explicación del programa CAPAS.

c) Posteriormente calcula el número total de cuentas en cada uno de ellos (P_1 , P_2+T_1 , T_2+T_3 , T_4) (Figura III.13) donde $P_1+T_1+T_2$ es el área del pico de ^{208}Po , y $P_2+T_1+T_3$ el área del pico de ^{210}Po .

Es necesario pues determinar los valores de T_1 , T_2 , P_2 y T_3 para el conocimiento de las áreas de ambos radionúclidos.

Para este cálculo se realizan las siguientes hipótesis:

i) Igualdad de forma de los picos de ^{208}Po y ^{210}Po . Esta hipótesis es bien tradicional en el análisis matemático de los espectros alfa, donde del hecho de la independencia de la resolución con la energía se concluye la igualdad en la forma de los picos alfa. Si, además, consideramos que ambos son emisores alfa monoenergéticos con más razón se justifica la hipótesis.

ii) El número de cuentas en la zona E de la Figura III.13 tiende a cero.

De la hipótesis primera, se puede deducir que:

$$\frac{P_2}{T_4} = \frac{P_1}{T_3} \quad \text{y} \quad \frac{P_2}{T_2} = \frac{P_1}{T_1} \quad (\alpha)$$

Teniendo en cuenta que nosotros lo que podemos determinar a partir de los espectros es :

$$A = P_1, \quad B = P_2 + T_1, \quad C = T_2 + T_3 \quad \text{y} \quad D = T_4$$

y realizando una serie de operaciones algebraicas, de (α) y (b) podemos obtener la ecuación :

$$T_3^2 - CT_3^2 + DBT_3 - AD^2 = 0$$

El programa resuelve esta ecuación y, a partir del resultado obtenido para T_3 determina el valor de T_2 , T_1 y P_2 , con lo que se conoce el área de los picos. (En general, la solución de una ecuación de tercer grado tiene una única raíz real).

Conocidas estas áreas, el valor de la actividad específica (pCi/g) de ^{210}Pb , viene dada por la expresión:

$$A_{^{210}\text{Pb}} \text{ (pCi/g)} = R e^{(\lambda_{210} \cdot t - \lambda_{208} \cdot t')} \cdot \frac{K L}{M}$$

donde R es la razón entre el área de ^{210}Po y el área de ^{208}Po , t el tiempo transcurrido entre la destilación de la muestra y la medida, t' el tiempo transcurrido entre la calibración del trazador y la medida de la muestra, K la actividad del trazador utilizado (pCi/ml), L el número de ml de trazador añadido a la muestra y M el número de gramos de ésta tratados.

Para el cálculo del error asignado a la actividad, se emplea la teoría de propagación de errores, considerando para este cálculo las incertidumbres asociadas a las áreas de los picos, el error estimado en la calibración del trazador y la incertidumbre en el volumen añadido del mismo.

III.2.- DETERMINACION DE ^{226}Ra .

Como fué indicado en la sección anterior, entre las diversas técnicas susceptibles para la determinación de ^{226}Ra en muestras ambientales, elegimos la técnica de emanación gaseosa.

El sistema experimental de medida utilizado para la aplicación de esta técnica es una cámara de ionización gaseosa. Basicamente, una cámara de ionización es un recinto cerrado, lleno de un gas aislante, en el que se aplica un campo eléctrico.

Cuando una partícula cargada, en nuestro caso partículas alfa procedentes de la desintegración del ^{222}Rn o de algunos de sus descendientes, se mueve en el interior de la cámara, transfiere practicamente toda su energía por ionización. Los pares ión-electrón formados comienzan a desplazarse a causa del campo eléctrico aplicado entre los electrodos dirigiendose los electrones hacia el ánodo y los iones positivos hacia el cátodo, con lo que aparece un pulso que puede ser contado.

Muy diferentes formas pueden tener estas cámaras de ionización, dependiendo de la muestra a medir. En nuestro caso, la cámara utilizada está formada por un cilindro de acero inoxidable de 150mm de diámetro y 250 mm de longitud, con una varilla de acero inoxidable, también, de 2 mm de diámetro y de similar longitud al cilindro en su interior. Al aplicar un campo eléctrico mediante una fuente de tensión, la varilla actúa como ánodo y las paredes del cilindro como cátodo. El ^{222}Rn , al ser

un gas, es introducido conjuntamente con el gas de recuento mediante un sistema que será detallado con posterioridad.

El conjunto del sistema experimental que ha sido utilizado es mostrado en la Figura III.14. Los pulsos producidos por la colección de electrones en el ánodo son conducidos a un preamplificador situado muy cerca de este conector. Una vez preamplificados estos impulsos, son conducidos a un amplificador lineal (que amplifica y da forma gaussiana a éstos) y a una unidad de discriminación de pulsos . Por último, los impulsos amplificados y no discriminados son contados en una simple escala. La discriminación de los pulsos se realiza para la reducción notable del fondo de este sistema de medida y para asegurar que la medida realizada es correcta como ya explicaremos con más detalle.

La característica fundamental de una cámara de ionización, es que en un rango de voltaje aplicado,

el valor del número y tamaño de los pulsos producidos es constante. Es decir, existe en la relación recuento-diferencia de potencial aplicado, una zona de " plateau " o de constancia, en la cual, por otra parte, interesa realizar las medidas para que pequeñas oscilaciones en el potencial aplicado no afecten el número y la amplitud de los impulsos formados. En particular, el campo eléctrico entre los conductores debe ser lo suficientemente elevado para evitar el fenómeno de recombinación de electrones. Pero a su vez debe evitarse que los electrones primarios formados puedan adquirir tal energía que produzcan la ionización de más átomos, provocando una ionización secundaria. La determinación de esta zona de " plateau " se ha realizado introduciendo en la

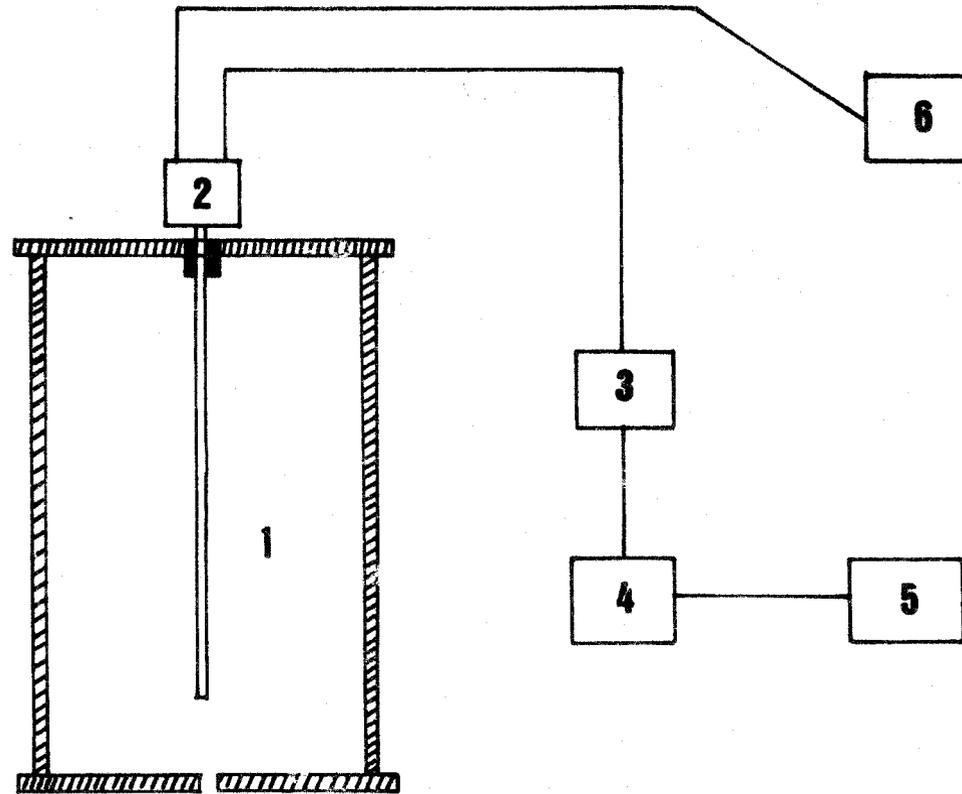


FIGURA III.14.- Esquema del sistema de medida utilizado para la determinación de ^{226}Ra en sedimentos por la técnica de emanación gaseosa. Consta de: 1) Una cámara de ionización cilíndrica 2) Un preamplificador sensible a carga 3) Un amplificador lineal 4) Un discriminador de pulsos 5) Una escala de conteo y 6) Una fuente de tensión.

cámara una muestra de ^{222}Rn de alta actividad y estudiando el ritmo de recuento en función del voltaje aplicado.

Uno de los problemas más importantes en el recuento con cámaras de ionización es la captura de electrones liberados en la ionización, por moléculas neutras del gas de recuento. Ello conduce a la aparición de iones negativos que empeoran las características de los impulsos que aparecen en la cámara. Como consecuencia de ello se produce una disminución de la ganancia gaseosa, una baja del ritmo de recuento y, por último, la disminución o, incluso, desaparición del " plateau ". Este efecto es muy frecuente en gases de gran afinidad electrónica como, por ejemplo, el O_2 .

Para evitar esa posibilidad ha de hacerse una elección adecuada del gas de llenado. Desde ese punto de vista, el N_2 parece un gas muy adecuado por su fácil obtención y buenas características para el recuento. Por ello, lo hemos elegido como gas de llenado.

Adicionalmente para evitar que en la cámara se introduzcan impurezas, bien provenientes de la muestra o presentes en el mismo gas de llenado, previo a éste se realiza una limpieza del gas.

El sistema de limpieza es mostrado esquemáticamente en la figura III.15. La muestra, que ha estado guardada en un recipiente hermético durante más de 20 días, para que el ^{222}Rn alcance el equilibrio secular con su progenitor, el ^{226}Ra , es instalada en el sistema de limpiado (1). Sin abrir las válvulas se procede a realizar el vacío en todo el sistema, incluida la cámara de ionización hasta alcanzar valores cercanos a 10^{-1} mm de

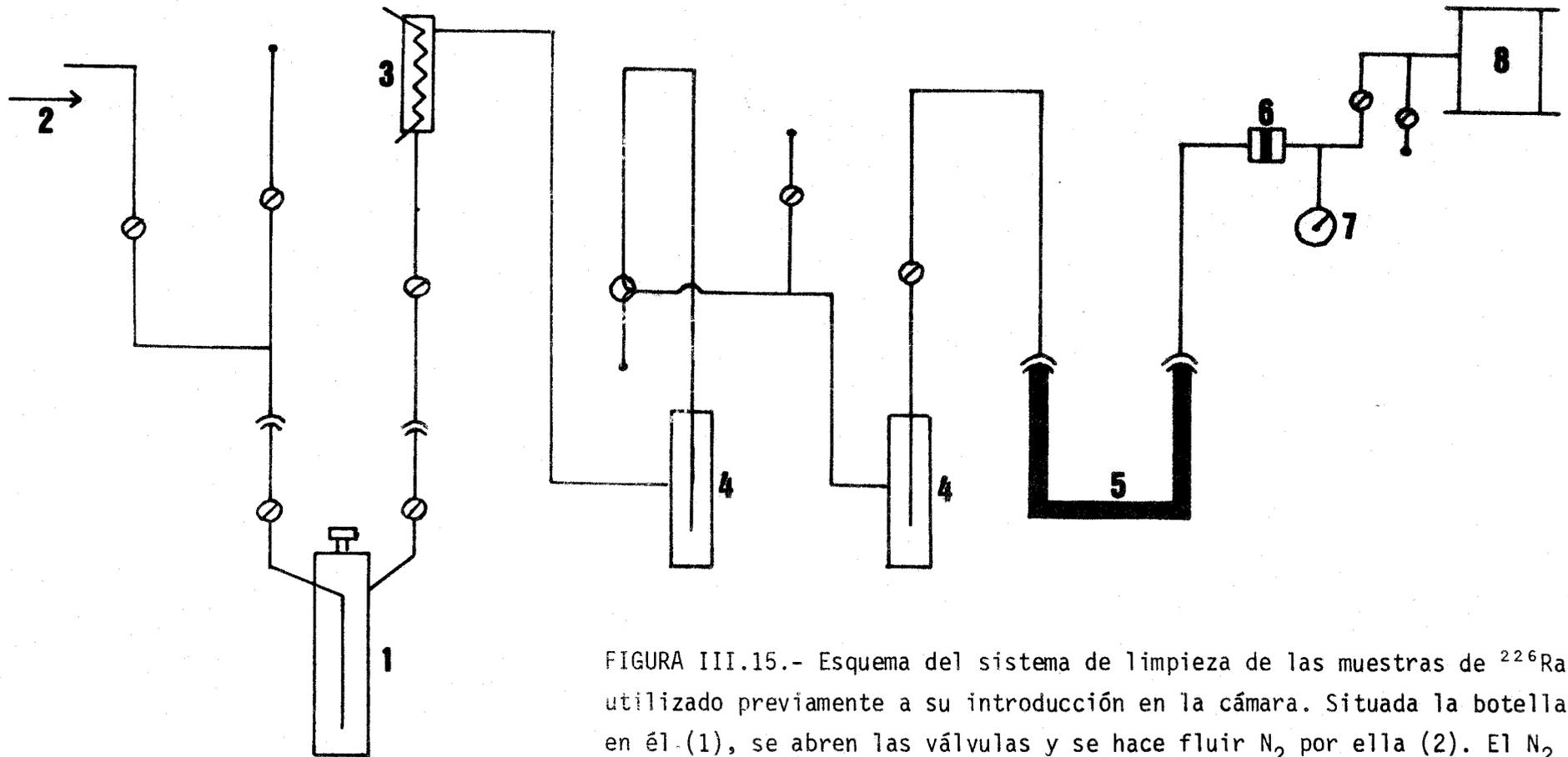


FIGURA III.15.- Esquema del sistema de limpieza de las muestras de ^{226}Ra , utilizado previamente a su introducción en la cámara. Situada la botella en él (1), se abren las válvulas y se hace fluir N_2 por ella (2). El N_2 y el ^{222}Rn liberado, pasa por un sistema de enfriado (3), por dos trampas frías (4) y por un horno de calcio (5) para la eliminación de impurezas y vapor de agua, antes de su entrada en la cámara (8). La muestra pasa también antes de la entrada en la cámara por un filtro de pequeña porosidad (6). La presión alcanzada en el interior de esta cámara es medida con un manómetro (7).

Hg.

Una vez alcanzado ese vacío se procede a abrir las válvulas del bote y se hace fluir N_2 por la muestra. Tanto el N_2 como el ^{222}Rn formado tienden a ir hacia la cámara pasando previamente por un sistema de enfriamiento (3) en el que se pretende eliminar, por condensación, la cantidad de vapor de agua que vaya con la solución gaseosa. Mientras se produce el paso de N_2 por la botella donde se encuentra la muestra, ésta es sometida a un calentamiento leve ($50^\circ C$) para favorecer el escape de ^{222}Rn , y por lo tanto alguna cantidad de vapor de agua puede acompañar a la solución gaseosa.

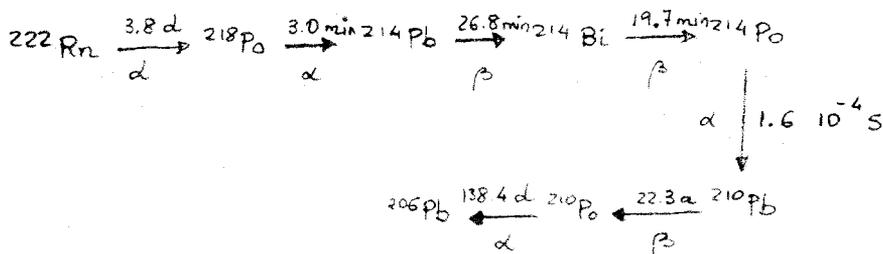
Una vez pasado el sistema de enfriamiento, y para asegurar la total eliminación del vapor de agua, la mezcla de ^{222}Rn y N_2 pasa por dos trampas frías (4) (parte del sistema sometido por la acción de nitrógeno líquido a muy bajas temperaturas). El vapor que acompaña todavía a la muestra, sufre la condensación en estas trampas. Por último y para eliminar la mayoría de impurezas electronegativas la mezcla gaseosa pasa por un dispositivo relleno de calcio metálico (5) sometido a $350^\circ C$. Este calcio reacciona con las posibles impurezas presentes en la solución (O_2, Cl_2, etc) y produce el limpiado final de la muestra.

A causa de las elevadas temperaturas usadas, algo de Ca puede acompañar en suspensión al gas de llenado. Para evitar que se introduzca en la cámara se hace pasar el gas por un filtro de porosidad muy pequeña (6). El gas filtrado se pasa a la cámara de ionización.

El llenado de la cámara se realiza con un flujo de N_2 sobre la muestra tal que el proceso de llenado dure aproximadamente 15 minutos y se considera finalizado cuando el valor de la presión del gas en la cámara es de 1 atmósfera. La duración del proceso de llenado tiene que ser elevada para asegurar no solo la total liberación del ^{222}Rn de la muestra, sino sobre todo para poder permitir actuar con eficacia al conjunto del sistema utilizado para el limpiado de la solución. Un llenado de la cámara muy rápido impide principalmente la actuación y reacción del calcio metálico con las impurezas electronegativas y hace que el recuento pueda no ser correcto.

Una vez introducida la muestra en el interior de la cámara de ionización, es conveniente dejar pasar tres horas hasta el comienzo de la medición. Este lapsus de tiempo es necesario en un principio (posteriormente veremos que con la elección realizada de las variables del sistema experimental, esta espera puede ser parcialmente obviada) para asegurar el establecimiento del equilibrio secular entre el ^{222}Rn y dos de sus descendientes, también emisores alfa, el ^{218}Po ($T_{1/2} = 3.05$ min, $E = 6.002$ MeV) y el ^{214}Po ($T_{1/2} = 1.64 \cdot 10^{-4}$ s, $E = 7.687$ MeV).

Efectivamente si observamos la cadena de desintegración del ^{222}Rn :



se comprueba que si se procediera a la medida de las muestras (tanto muestras patrón como reales) después de su introducción en

la cámara de ionización, el resultado obtenido durante las tres primeras horas no sería constante por el crecimiento que experimenta el ^{218}Po y el ^{214}Po , y por lo tanto difícilmente interpretable. Es necesario esperar pues, 3 horas para el establecimiento del equilibrio secular entre estos tres radionúclidos y proceder a su medida en conjunto.

Por último, ha de tenerse en cuenta que estos radionúclidos decaen a ^{210}Pb . Este elemento posee un alto periodo de semidesintegración, 22.26 años, por lo que en un proceso normal de medida la influencia del ^{210}Po , hijo del ^{210}Pb y emisor alfa (que alcanza a su vez el equilibrio secular con su progenitor en aproximadamente 2 años) se puede considerar despreciable. Sin embargo, sobre todo cuando se utilicen para la calibración y determinación de la eficiencia de recuento muestras patrón de alta actividad, debe evitarse que el tiempo de permanencia de éstas en el interior de la cámara de ionización sea muy elevado. Efectivamente, si la muestra de alta actividad es dejada un tiempo considerable en el interior de la cámara de ionización, se facilita la formación de gran cantidad de ^{210}Pb , que es difícil de eliminar cuando se produce la evacuación del gas presente en el interior de la cámara, pues tiende a depositarse en las paredes de ésta. Este ^{210}Pb dará lugar posteriormente a la aparición de actividades significativas de ^{210}Po y a la contaminación del sistema de medida. Como hemos indicado, las muestras naturales causan una contaminación totalmente despreciable, pero son precisamente estas mediciones las que se pueden ver afectadas por una contaminación previa de la cámara al haber medido una fuente patrón. Esto hace indispensable el control rutinario y riguroso del fondo en la cámara de

ionización.

Una vez conocidas las características principales del sistema experimental y los condicionantes de las mediciones, se procedió a su calibración, es decir a la determinación de los valores de las variables de este sistema más idóneas para la realización de mediciones, y a la determinación de la eficiencia de detección. Obviamente los valores más idóneos de las cuatro variables que posee este sistema (voltaje aplicado a la cámara, ganancia de amplificación y nivel superior e inferior de la unidad de discriminación) serán aquellos en los que el valor de la eficiencia sea superior, siempre y cuando el valor de fondo, en esas condiciones, permita la medición y determinación de actividades con suficiente exactitud.

Es precisamente esta última razón la que obliga al uso del discriminador de pulsos en función de su tamaño.

Para proceder a su calibración , se introdujo en la cámara una solución gaseosa de ^{222}Rn de actividad conocida 4763 ± 180 d.p.m. Esta solución gaseosa fué formada a partir de una solución líquida patrón de ^{226}Ra facilitada por Amersham, introduciendo algunos ml de ella en un recipiente hermético. La muestra fué guardada durante aproximadamente 30 días para asegurar el equilibrio secular entre el ^{222}Rn y el ^{226}Ra y, posteriormente, la solución gaseosa de ^{222}Rn formada fué introducida en la cámara de ionización en un proceso de llenado que duró 25 minutos. Después de esperar 3 horas se procedió a la medición de la muestra en intervalos de 1 minuto para la mayoría de las combinaciones de los valores de las variables que son citadas a continuación :

$$V = 1, 1.5, 2, 3 \text{ y } 4 \text{ KV (Voltaje)}$$

$$G_a = 200, 400 \quad (\text{Ganancia de amplificación})$$

$$LLD = 0.5, 1, 2, 3 \text{ V (Limite inferior discriminación)}$$

$$ULD = 4, 5, 6, 7, 8, 10 \text{ V (Limite superior discriminación)}$$

Los valores de estas dos últimas variables fueron escogidas a partir de un estudio previo del fondo de la cámara y a la comprobación experimental de que los pulsos producidos por las emisiones alfa del ^{222}Rn , o de sus descendientes, tenían un tamaño entre 0 y 10 voltios para todos los valores de la ganancia de amplificación y de voltaje indicados. Es necesario decir que el sistema contará aquellos impulsos que, después de ser amplificados, tengan un tamaño U tal que verifiquen :

$$LLD < U < ULD \quad (\text{III.4})$$

La mayoría de los resultados obtenidos (en c.p.m) en la medición del patrón anteriormente indicado, para las diversas combinaciones de las variables, así como estudios sobre la estabilidad de recuento en algunos casos particulares, son compendiados en las Tablas III.6, III.7, III.8 y III.9 .

La primera conclusión que se obtiene de estos resultados es que en el rango de voltaje probado (1-4 KV), la cámara actúa realmente como una cámara de ionización. Basta para ello observar las figuras III.16, III.17 y III.18, donde se muestra para valores fijados de los niveles de discriminación, la constancia del ritmo de recuento cuando el voltaje es variado en el rango anteriormente indicado. Además, el funcionamiento de este sistema como cámara de ionización puede ser comprobado, obteniendo a partir de los datos mostrados en las Tablas

Voltaje 1 kV

	ULD = 4	ULD = 5	ULD = 6	ULD = 7	ULD = 8
LLD = 1	1512	2580	4920	5920	6689

	ULD = 4	ULD = 5	ULD = 6	ULD = 7	ULD = 8
LLD = 2	991	1952	4416	5370	6323

	ULD = 6	ULD = 8	ULD = 10
LLD = 0.5	5269	6935	6848

	ULD = 6	ULD = 8	ULD = 10
LLD = 3	3908	5750	5744

Voltaje 1.5 kV

	ULD = 4	ULD = 5	ULD = 6	ULD = 7	ULD = 8
LLD = 1	1424	2493	4840	5782	6731

	ULD = 4	ULD = 5	ULD = 6	ULD = 7	ULD = 8
LLD = 2	1000	1976	4381	5445	6186

	ULD = 6	ULD = 8	ULD = 10
LLD = 0.5	5102	7175	7208

	ULD = 6	ULD = 8	ULD = 10
LLD = 3	3944	5951	5816

Tabla III.6.- Resultados obtenidos en la calibración de la cámara de ionización con muestra patrón a) para un valor del voltaje de 1kV y b) para un valor del voltaje de 1.5 kV. La calibración se realiza con ganancia de amplificación 400 y diversas combinaciones de los límites de discriminación.

Voltaje 2 kv

	ULD = 4	ULD = 6	ULD = 7	ULD = 8
LLD = 1	1490	5195	6059	6636

	ULD = 4	ULD = 6	ULD = 7	ULD = 8
LLD = 2	1049	4628	5406	6173

	ULD = 6	ULD = 8
LLD = 0.5	5474	7069

Voltaje 3 kv

	ULD = 4	ULD = 6	LD = 7	ULD = 8
LLD = 1	1512	4956	5901	6326

	ULD = 4	ULD = 6	ULD = 7	ULD = 8
LLD = 2	991	4516	5422	6312

	ULD = 6	ULD = 8	ULD = 10
LLD = 3	3986	5682	5709

	ULD = 6	ULD = 8
LLD = 0.5	5379	7022

LA III.7.- Resultados obtenidos en la calibración de la cámara de ionización con muestra patrón a) para un valor del voltaje de 2 kv y b) para un valor del voltaje de 3 kv. La calibración se realiza con ganancia de amplificación 400 y diversas combinaciones de los límites de discriminación.

	ULD = 4	ULD = 5	ULD = 6	ULD = 7	ULD = 8
LLD = 1	1489	2390	4702	5841	6565

	ULD = 4	ULD = 5	ULD = 6	ULD = 7	ULD = 8
LLD = 2	981	1975	4350	5363	6297

	ULD = 6	ULD = 8	ULD = 10
LLD = 3	3832	5690	5807

	ULD = 6	ULD = 8
LLD = 0.5	5058	6909

Tabla III.8.- Resultados obtenidos en la calibración de la cámara de ionización con la muestra patrón para un voltaje de 4 kV. La calibración se realiza con una ganancia de amplificación 400 y diversas combinaciones de los límites de discriminación.

TIEMPO	CUENTAS
1 minuto	4473
1 minuto	4537
1 minuto	4485
1 minuto	4579
1 minuto	4461
1 minuto	4520
1 minuto	4484
1 minuto	4571

TABLA III.9.- Comprobación de la constancia del contaje en la cámara con unas condiciones definidas ($G_a = 400$, $V = 1.5$ kV, LLD= 2 y ULD = 6).

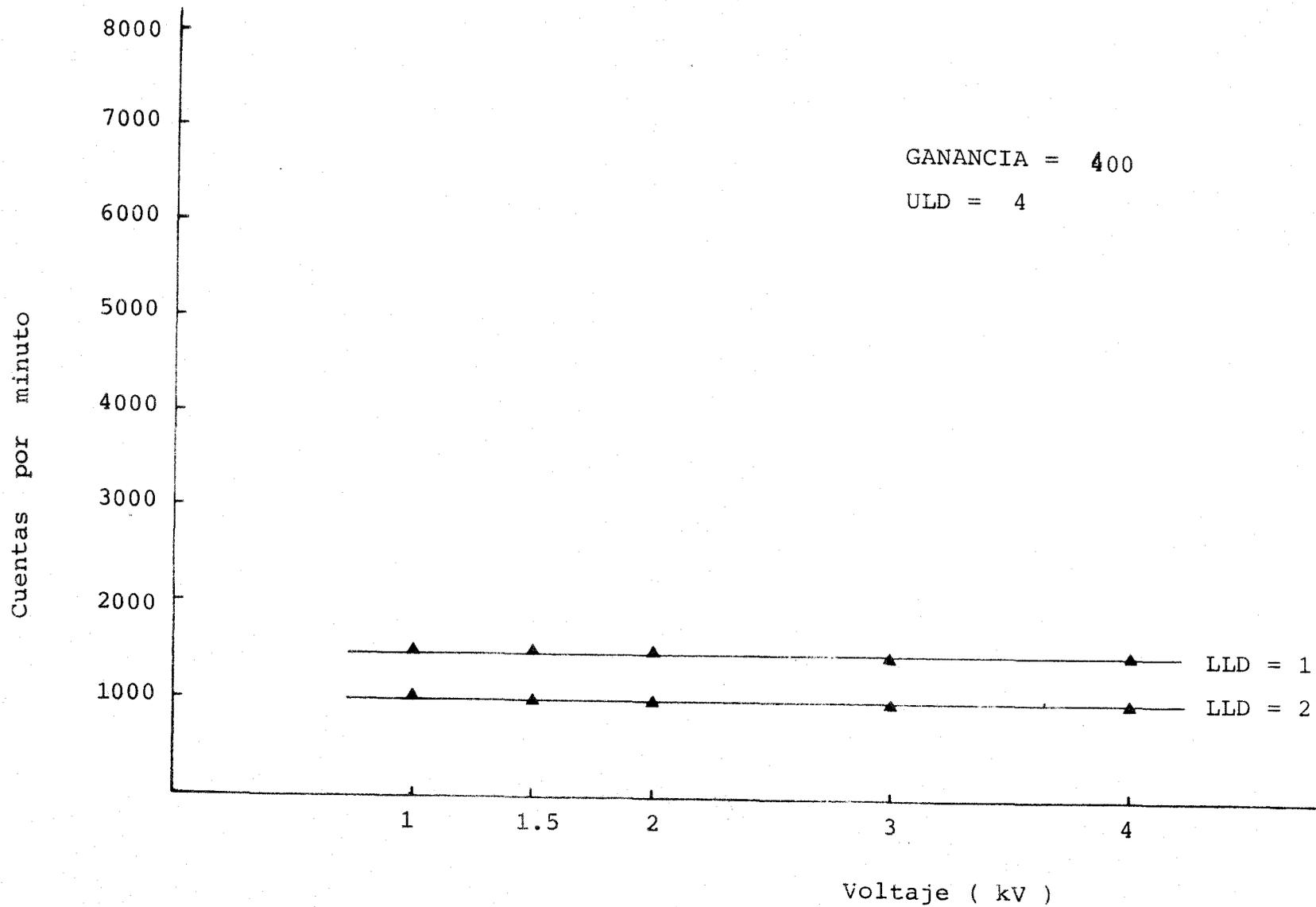


FIGURA III.16.- Representación del conteo realizado de la muestra patrón en la cámara de ionización con $G_a = 400$ y $ULD = 4$, en función del voltaje.



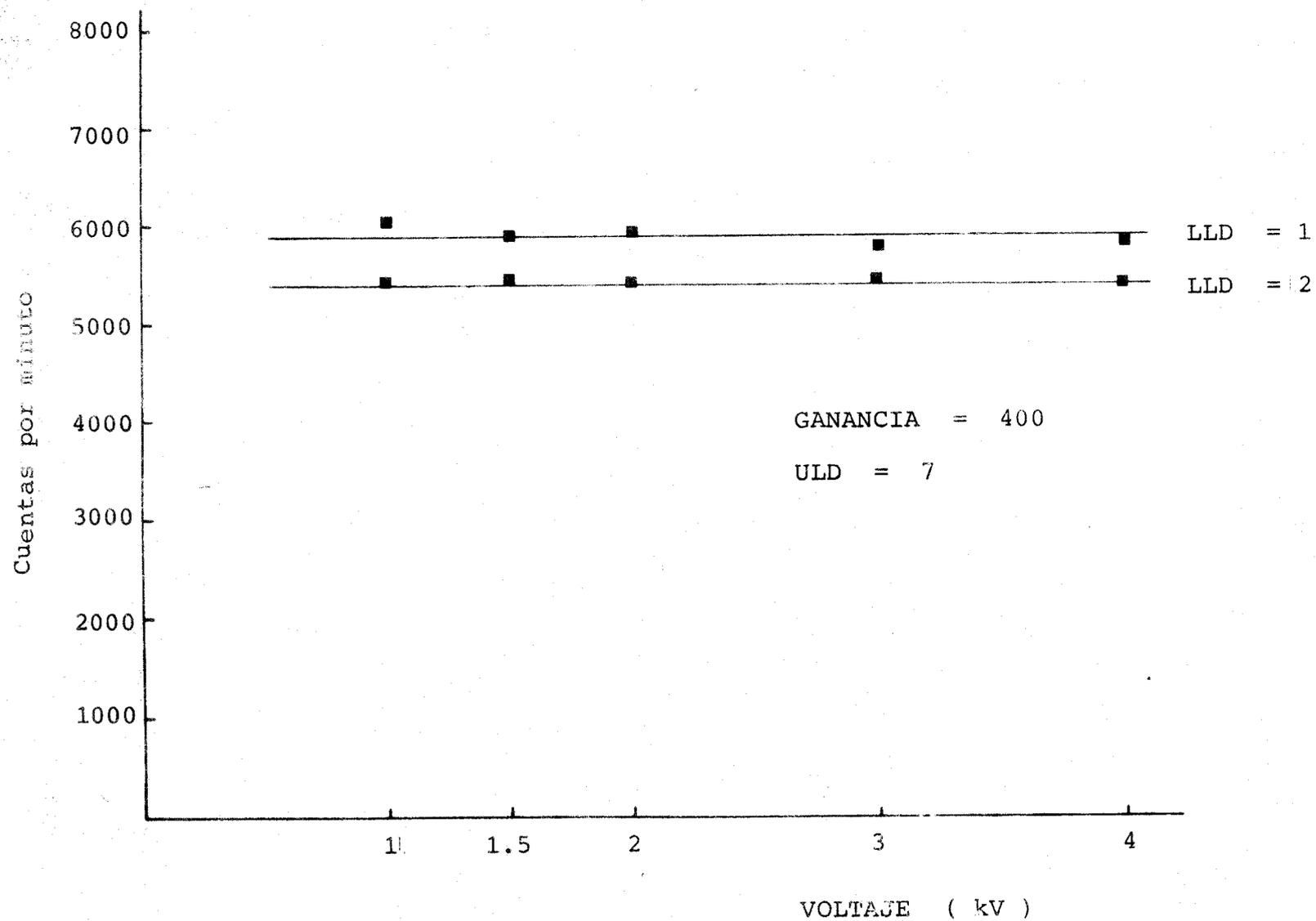


FIGURA III.17.- Representación del contaje realizado de la muestra patrón en la cámara de ionización con $G_a = 400$ y $ULD = 7$, en función del voltaje.

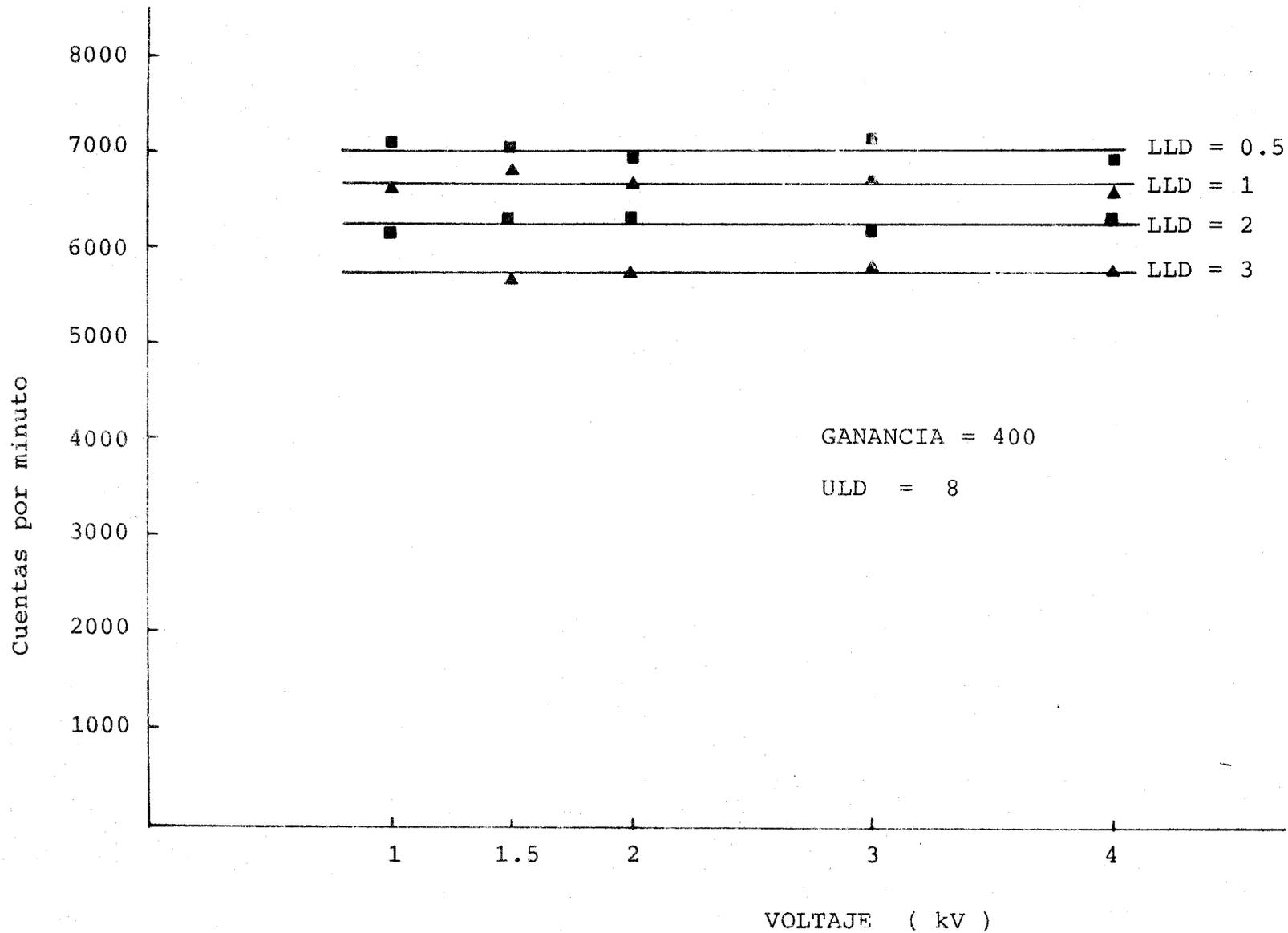


FIGURA III.18.- Representación del contaje realizado de la muestra patrón en la cámara de ionización con $G_a = 400$ y $ULD = 8$, en función del voltaje.

III.6, III.7 y III.8, las distribuciones de pulsos (para una ganancia de amplificación 400) a los diferentes valores del voltaje, los cuales son mostrados en las Figuras III.19 y III.20. Se observa como el voltaje aplicado afecta en una insignificante medida el tamaño de los pulsos, tal y como era esperado en un comportamiento ideal.

Parece idóneo, pues, trabajar, para obtener una buena estabilidad en el ritmo de recuento, así como la máxima eficiencia de éste, en un rango de voltaje de 1.5 a 3 KV, ganancia de amplificación 400, un nivel inferior de discriminación (LLD) tan bajo como 0.5 V y un nivel superior de discriminación (ULD) tan alto como 10 V. No obstante, como expresamos anteriormente, algunas limitaciones a estos valores de los niveles de discriminación vendrán impuestas por el estudio de fondo.

Las más importantes fuentes que pueden contribuir al fondo de nuestro sistema experimental son tres : a) Fondo natural o producido por rayos cósmicos b) Fondo debido a la contaminación anterior del sistema, y c) Fondo debido a ruido en el sistema electrónico o ruido en la cámara de ionización.

Debido a que las partículas alfa poseen una muy alta ionización específica que excede en gran medida a la mayoría de las producidas por las componentes de los rayos cósmicos, una buena determinación de éstos puede ser realizada mediante la elección de un voltaje apropiado y la fijación de un pequeño valor en el límite inferior de discriminación. No obstante, pueden aparecer en la misma cámara trazas de ionización similares a las de las partículas alfa, debido a diversos fenómenos.

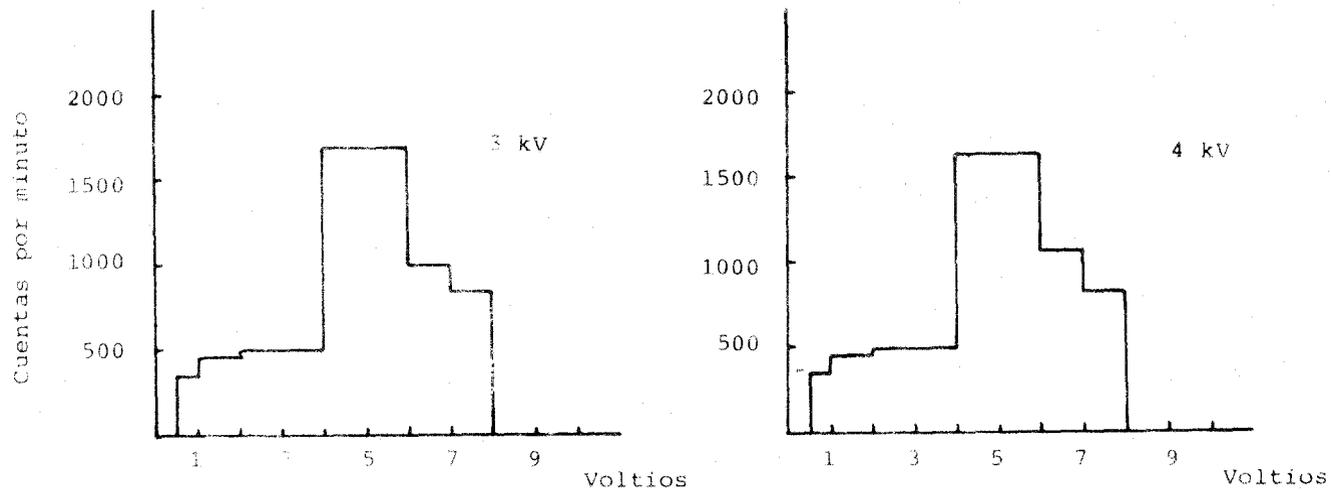
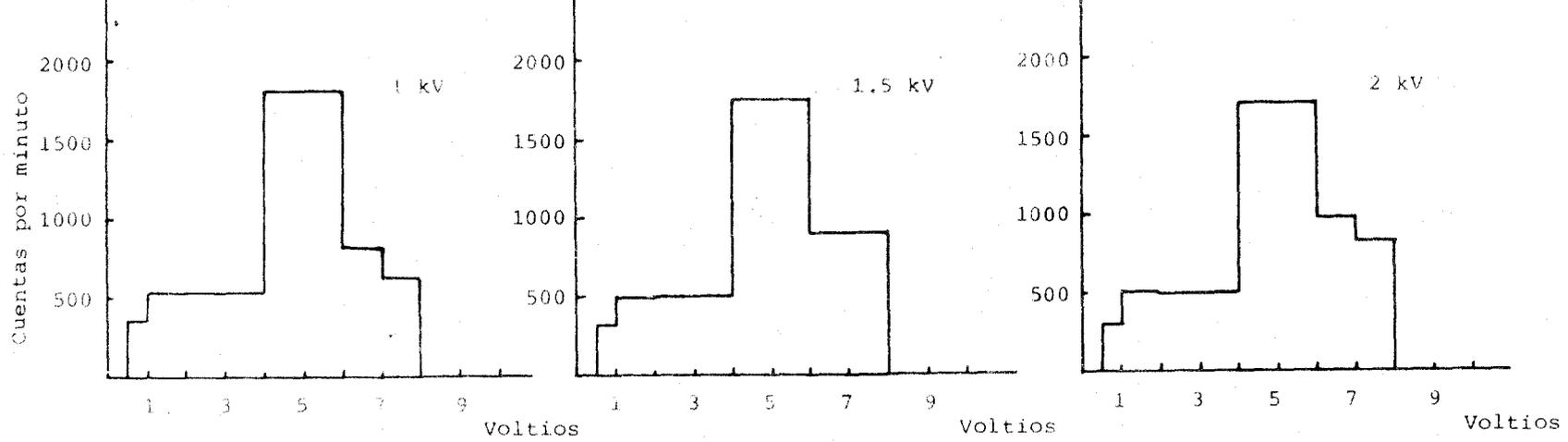


FIGURA III.19.- Representación gráfica del número de pulsos en función de su tamaño al medir la muestra patrón a) a un voltaje de 1 kV b) a un voltaje de 1.5 kV y c) a un voltaje de 2 kV.

Así por ejemplo, se producen protones por captura de neutrones térmicos por el nitrógeno $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$. También la interacción neutrónica con las paredes de la cámara de ionización producen partículas alfa: ($^{56}\text{Fe}(n,\alpha)^{53}\text{Cr}$ ó $^{57}\text{Fe}(n,\alpha)^{54}\text{Cr}$). Por último, cascadas de rayos cósmicos pasando por el detector, pueden dejar suficiente energía en conjunto para producir un pulso cuyo tamaño hace que no sea discriminado.

Por otra parte, la presencia de impurezas en el material de construcción de la cámara pueden contribuir al incremento del fondo, aunque esta contribución puede estimarse muy pequeña debido al poco poder de penetración de las partículas alfa. Sin embargo, en general la fuente fundamental de contaminación proviene del uso de este sistema de detección y puede estar producido por la adsorción de ^{222}Rn en los procesos de medida, o por la formación de ^{210}Po en la cámara debido al uso prolongado de muestras de alta actividad para la calibración.

Para evaluar la influencia del fondo sobre las medidas realizamos los siguientes experimentos.

Varios días después de medida la fuente patrón en la cámara y después de haber procedido a su limpieza mediante la introducción sucesiva de soluciones gaseosas de N_2 puro, se estudiaron los valores de fondo para la mayoría de la combinaciones de las variables en que previamente se había observado con la muestra patrón un alto ritmo de recuento. Observamos tres hechos en este estudio:

1) La influencia de la temperatura en los valores obtenidos de fondo (problema que fué solventado mediante la estabilización de la temperatura del local a 19 ± 1 °C, con un aparato de aire acondicionado)

2) La existencia de una gran cantidad de pulsos de tamaño una vez amplificados inferior a 2V.

y 3) La dependencia de los valores de fondo, del voltaje a que es sometida la cámara de ionización (incremento de fondo con el incremento del voltaje).

Teniendo en cuenta que las variaciones de la temperatura solo producían ligeras pero significativas fluctuaciones en los valores de fondo, y que la gran fuente de éste variaba con el voltaje aplicado, dedujimos que estos valores eran producidos por ruido en la cámara de ionización.

Realizamos numerosos intentos para intentar reducir este fondo sin resultados positivos. Esto nos llevó a elegir como condiciones idóneas de medida, las de $V=1.5$ KV, $G=400$, $LLD=2$ y $ULD=6$.

Tomamos $LLD=2$ voltios, para evitar la gran contribución al fondo de pulsos con tamaño inferior a ese voltaje. En cuanto al voltaje aplicado, 1.5 KV, fué elegido para asegurar la estabilidad del recuento de las muestras.

Puede extrañar la elección de ($ULD=6$),

especialmente conociendo que con un límite superior obtenemos sólo un ligero aumento del fondo y por contra un significativo aumento en la eficiencia de contaje. Su elección

disminuir algo los valores de fondo, pero, fundamentalmente, nos permitirá conocer la pureza de la muestra introducida y por lo tanto la corrección del recuento. Las distribuciones de pulsos que fueron mostradas en las Figuras III.19 y III.20 parecen indicar que la mayoría de los pulsos producidos por el emisor alfa más energético, el ^{214}Po , se encuentran en el rango de 6 a 8 V. Este hecho fué comprobado al introducir la muestra patrón y medirla durante las tres primeras horas. Los resultados obtenidos durante estas tres primeras horas (considerando que el proceso de llenado duró 25 minutos) se muestran en la Figura III.21. Se observa un muy ligero incremento del ritmo de recuento con el tiempo debido a la poca influencia, en las condiciones elegidas, del ^{214}Po . Es de hacer constar que en el momento de comenzar la medida después del proceso de llenado, se puede considerar que el ^{218}Po se encuentra en equilibrio secular con su progenitor, el ^{222}Rn .

El hecho de no contar el ^{214}Po , servirá para chequear la pureza del gas de llenado, ya que si la muestra no es lo suficientemente pura, debido a la captura de electrones explicada, se produce un corrimiento de la distribución de pulsos hacia valores inferiores de voltaje, haciendo que los pulsos de ^{214}Po tengan en su mayoría un tamaño inferior a 6 V, y notándose un incremento del conteo en las tres primeras horas de medida. Estos hechos han sido observados no sólo en la medida de muestras reales de sedimentos, sino también en la medida de una muestra patrón de alta actividad que fué introducida en la cámara de ionización cuando el calcio metálico del sistema de limpieza, debido a su continuado uso, estaba lo suficientemente gastado para no actuar eficientemente.

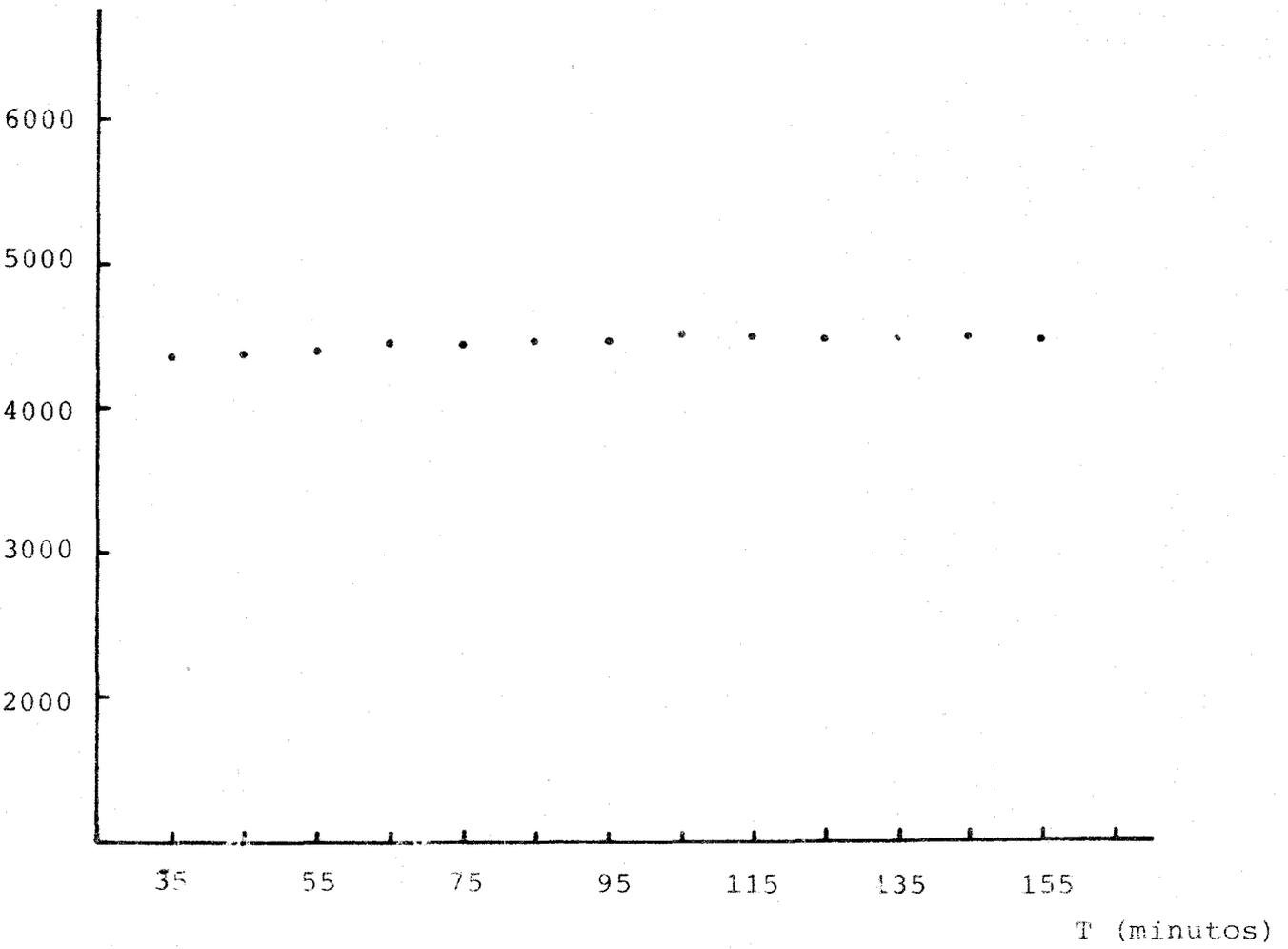


Figura III.21.- Evolución del contaje durante las tres primeras horas, con las condiciones de medida elegidas.

La muestra patrón introducida tenía ≈ 17.000 d.p.m. de actividad y las distribuciones de pulsos obtenidas en su medición para los valores 1,2,3 y 4 KV son mostradas en la Figura III.22. En ella se observa : a) un corrimiento de la distribución de pulsos con el voltaje aplicado a la cámara y b) una disminución, en general del tamaño de los pulsos con respecto a los valores obtenidos en la medida correcta de la muestra. Esto hace que en las condiciones de medida que fueron tomadas para esta muestra impura ($V= 2$ KV, $G =400$, $LLD=2$ y $ULD=6$) la gran mayoría de los pulsos producidos por ^{214}Po una vez amplificados tengan un tamaño inferior a 6V, hecho corroborado por el crecimiento de actividad producido en las tres primeras horas de recuento.

De esta forma, con $ULD=6$, podemos conocer la pureza de la muestra que se está midiendo simplemente observando la evolución del recuento en las 3 primeras horas.

Además el corrimiento de los pulsos que se produce al no tener la suficiente pureza las muestras, hace que en las condiciones elegidas de G,LLD y ULD , varíe el ritmo de recuento con el voltaje aplicado, hecho que no ocurre en mediciones correctas. Esto hace que se pueda realizar un segundo chequeo de la pureza de la muestra midiendola a diversos valores del voltaje de la cámara, y observando si se mantiene o no el ritmo de recuento.

Una vez elegidas las condiciones de trabajo, para convertir en actividad el número de cuentas que aparece en la escala de nuestro sistema al medir una muestra real ha de tenerse en cuenta

:

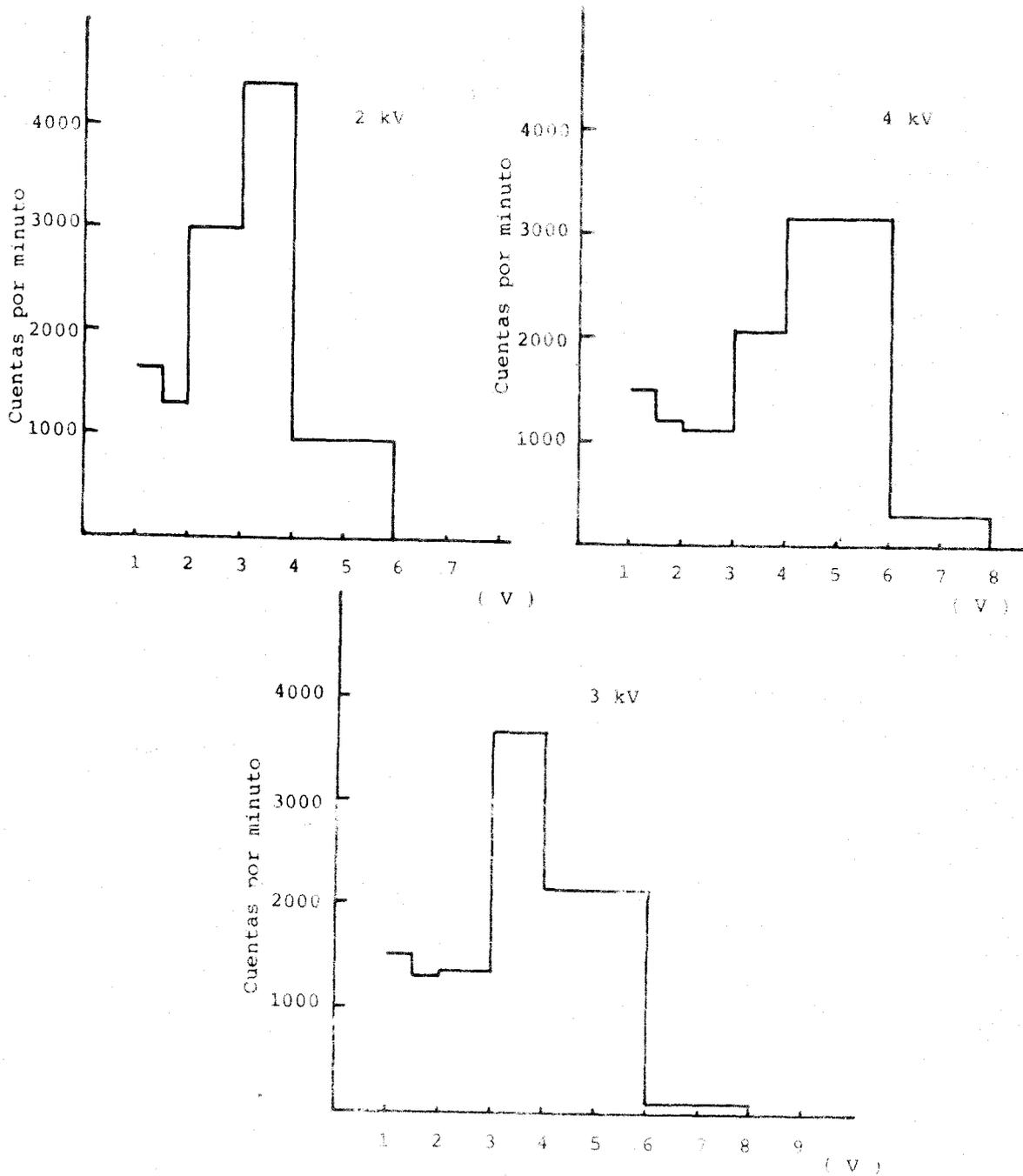


Figura III.22.- Representación gráfica del número de pulsos detectados en función de su tamaño (con la fuente patrón que presentaba impurezas) a) a un voltaje de 2 kV b) a un voltaje de 3 kV y c) a un voltaje de 4 kV. (Valores deducidos a partir de los resultados obtenidos en el intento de calibración del sistema).

a) la eficiencia de recuento, deducida del valor obtenido en estas condiciones de trabajo en la calibración, es, expresada en tanto por uno, :

$$R = 0.944 \pm 0.036$$

es decir cada c.p.m. obtenida, restando fondo, corresponde a 1,060 d.p.m. de ^{226}Ra . (Es necesario recordar que el valor de la eficiencia de detección es tan elevado, cercano a 1, porque se detectan dos radionúclidos emisores alfa, ^{222}Rn y ^{218}Po , en equilibrio secular). El valor obtenido es distinto del ideal (1.50, si se tiene en cuenta que el ^{222}Rn tiene geometría 4π y el Po 2π , como demostraremos posteriormente) debido a los límites de discriminación.

b) El tiempo de medida de muestras ambientales es generalmente del mismo orden de magnitud que el periodo de semidesintegración del ^{222}Rn , por lo que su desintegración durante el periodo de medida debe ser tenido en cuenta para realizar una normalización al tiempo en que la muestra fué introducida en la cámara de ionización.

En concreto, si A es la actividad neta del Radón más sus hijos, en c.p.m. y t_1 y t_2 nos reflejan el comienzo y el final de la medición realizada, el número total de cuentas de radón más hijos, en ese intervalo de tiempo $t_1 \longrightarrow t_2$ es :

$$N = \int_{t_1}^{t_2} A. dt \quad (\text{III.5})$$

La ley de desintegración radiactiva nos dice que :

$$A = A_0 e^{-\lambda t} \quad (\text{III. 6})$$

donde $\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2} (^{222}\text{Rn})}$ *

(* En este caso podemos considerar que los hijos del ^{222}Rn decaen con la semivida de éste)

donde A es la actividad de la muestra en c.p.m. para $t=0$, o tiempo de introducción en la cámara.

Esto nos permite deducir que:

$$N = A_0 \int_{t_1}^{t_2} e^{-\lambda t} dt = \frac{A_0}{\lambda} (e^{-\lambda t_1} - e^{-\lambda t_2}) \quad (\text{III. 7})$$

de donde resulta que :

$$A_{\text{neta}} (\text{c.p.m.}) = \lambda N (e^{-\lambda t_1} - e^{-\lambda t_2})^{-1} \quad (\text{III. 8})$$

Obviamente N es el número de cuentas registradas habiendo restado fondo.

El error estadístico de la actividad neta de la medida contiene por lo tanto ambos errores, el error de la actividad total y el error en el fondo.

Una vez conocida la actividad neta de la medida, para conocer la actividad de ^{226}Ra que contiene la muestra, es necesario normalizar por la eficiencia de recuento, es decir :

$$A_{^{226}\text{Ra}} (\text{d.p.m.}) = \frac{A_{\text{neta}} (\text{c.p.m.})}{R} \quad (\text{III. 9})$$

El error de la actividad de ^{226}Ra presente en la muestra, será entonces :

$$\left(\frac{\sqrt{^{226}\text{Ra}}}{^{226}\text{Ra}} \right)^2 = \left[\left(\frac{\sqrt{A_{\text{oneta}}}}{A_{\text{oneta}}} \right)^2 + \left(\frac{\sqrt{R}}{R} \right)^2 \right] \quad (\text{III } 10)$$

La eficiencia de recuento tiene un error relativo del 3.5% proveniente de la incertidumbre en el volumen de solución patrón añadida al recipiente hermético para la calibración, de la incertidumbre en el conocimiento de la actividad de esta solución y del error estadístico en la medida de calibración.

Por otra parte, en estas condiciones de medida, el fondo obtenido es muy estable y de ≈ 4 c.p.m.

Este relativamente alto valor de fondo es debido al volumen de la cámara. Y debido a que el valor de fondo es muy estable, la eficiencia de detección en las condiciones elegidas es alta y la actividad específica de ^{226}Ra en las muestras de sedimentos es generalmente > 0.70 d.p.m./g, es decir, relativamente alta, se pueden medir muestras reales con buena precisión.

Como un ejemplo significativo se muestran en la Figura III.23 las medidas obtenidas en una muestra lacustre y en una muestra de origen marino, en las que se observa nítidamente la diferencia entre el recuento obtenido y el valor estimado de fondo. En el caso del sedimento marino es de indicar que el valor de la actividad por gramo fué de 0.30 pCi/g (2 gramos analizados) valor que ha sido el inferior de todas las medidas que serán mostradas en esta memoria.

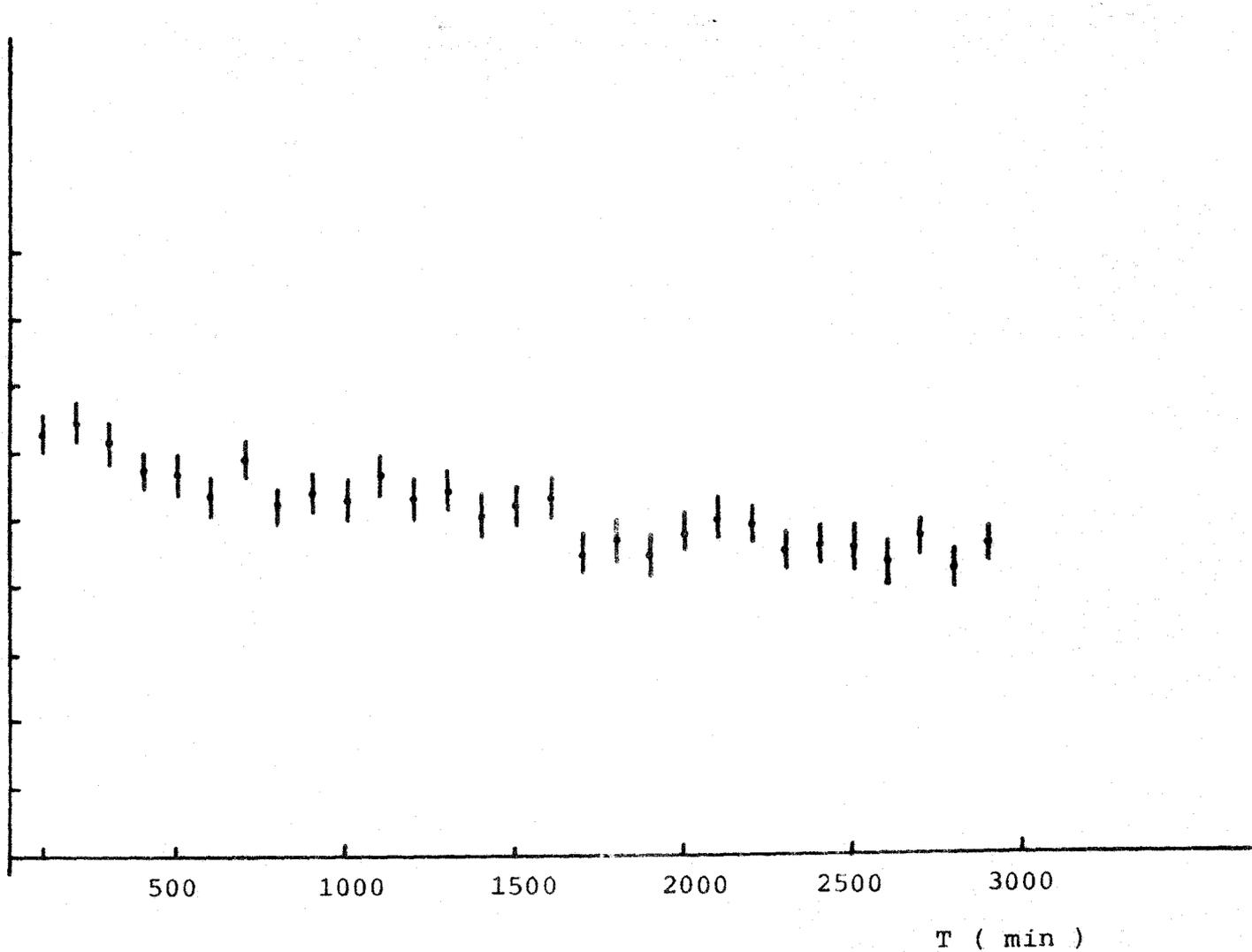


FIGURA III.23a.- Actividad neta (c.p.m) obtenida en la medida de una muestra de origen lacustre, en función del tiempo.

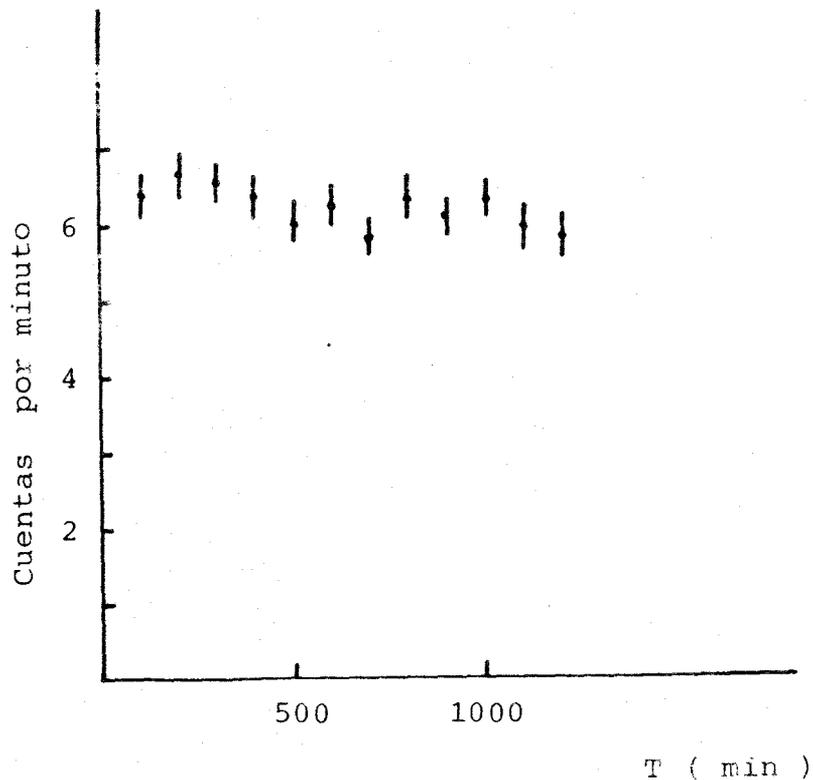


FIGURA III.23b.- Valores obtenidos (c.p.m.) en la medida de una muestra de origen volcánico, en función del tiempo.

Conociendo ya en detalle las características fundamentales de nuestro sistema y sabiendo interpretar los resultados obtenidos con él para el cálculo de actividades de ^{226}Ra , vamos a exponer el leve pretratamiento químico a que deben ser sometidas las muestras previamente a su cierre en el bote hermético durante 30 días y a su introducción en la cámara. Este pretratamiento tiene como finalidad la eliminación de la mayoría de las impurezas que pueden afectar su medición y favorecer la formación del equilibrio secular y posterior extracción del ^{222}Rn de la muestra.

El método químico aplicado depende del utilizado anteriormente para la extracción del ^{210}Po , de forma que ambos puedan ser compatibles y, por tanto, aplicables a la misma alícuota de la muestra.

Así en particular, en nuestro caso hemos aplicado el siguiente tratamiento para el Ra (Dao 81), compatible con la aplicación anterior del método de Eakins para la extracción de Polonio.

Se toman los restos de sedimentos que permanecen en el matraz A de la Figura III.8 una vez que se ha realizado la destilación para la liberación del Po , y se vuelven a tratar en el mismo tubo con 15-20 ml de HCl concentrado. Este HCl tiene como misiones fundamentales eliminar el CO_2 y el SH_2 presentes en la muestra y proceder a tener el Radio en forma de cloruro.

Tras el HCl se añade una solución de Cl_2Ba , concretamente 10 mg de Ba^{2+} por cada gramo de la muestra tratada, cuya función es hacer de portador de Ra , y evitar la adsorción de éste a las paredes del matraz A o a las paredes de la botella de medición.

Se seca, posteriormente, la muestra lentamente (6-8 horas) a 105 °C.

Una vez seca, la muestra se introduce en una botella tal y como la reseñada con el número 1 en la Figura III.14 con ayuda de agua destilada y solución de bario (1 mg/ml). Se realiza un limpiado cuidadoso de las paredes del matraz A usando un baño de ultrasonido. Se introduce el producto del limpiado en la botella y, para evitar posibles impurezas o contaminaciones, se elimina el aire que existe en el interior de ésta haciendo fluir por ella durante breves minutos una ligera corriente o flujo de N_2 . Por último, y cuando podemos estar seguros que la eliminación de aire ha sido completa, se cierran las válvulas de la botella y ésta se almacena durante un mes.

F.El-Daoushy (Dao 81) también ha propuesto la utilización de un método alternativo. Se basa en el tratamiento de la muestra con HCl de forma similar a la indicada en el primer método, en la adición de portador de Bario y por último (y aquí se encuentra la diferencia) en el filtrado de la muestra, con introducción de la solución líquida en el interior de la botella.

Para exponer este método el autor se basa en el hecho de que el cloruro de radio es muy soluble en agua y en medios ligeramente ácidos, excepto H_2SO_4 (Han 82). No obstante, la extracción de Ra en forma de cloruro puede no ser completa, hecho que por otra parte no puede ser " detectado " por nuestro sistema experimental al no ser un sistema espectrométrico y, por tanto, no poder usar trazador. Teniendo en cuenta los óptimos resultados obtenidos con el tratamiento convencional, no parece oportuno acudir a este método con un factor mayor de riesgo.

La necesidad de la adición en estos procesos químicos de portador de Bario, viene dada por la problemática de contaminaciones en las botellas de almacenamiento debido a la adsorción de ^{226}Ra en las paredes de ésta.

Este fenómeno de adsorción, y la forma de evitarlo fué estudiado en detalle por F.El-Daoushy (Dao 78). Para este estudio usó cuatro botellas que contenían una solución de ^{226}Ra y sólo 0.07 mg de portador de Bario. Después de dejar almacenada la solución en el interior de las botellas durante 7 meses, se eliminó ésta de su interior, y se lavaron las botellas cinco veces con agua destilada y cinco veces con agua de grifo. Se observó que aproximadamente 45.5 % del ^{226}Ra permanecía en la botella.

Para evitar este problema incrementó, en un nuevo estudio, la cantidad de Bario a añadir a 2 mg por pCi de ^{226}Ra , y observó que el problema de adsorción desaparecía. Teniendo en cuenta que es difícil encontrar sedimentos con cantidad de ^{226}Ra superior a 3 pCi/g, la cantidad de Bario añadida en nuestros experimentos (10 mg de Ba^{2+} /g de la muestra) puede considerarse suficiente.

Anteriormente afirmamos que, aunque en las condiciones de medida elegidas se procedía al recuento conjunto del ^{222}Rn y el ^{218}Po (el ^{214}Po era discriminado), la influencia en el recuento de éstos era diferente. Mientras el primero presentaba una geometría de recuento 4π , el segundo tendía a depositarse en las paredes de la cámara, teniendo por lo tanto una geometría de recuento ideal, 2π .

Aprovechando la medición realizada de la muestra patrón de 17.000 d.p.m. de actividad, en la que debido a su impureza todos los pulsos producidos por ^{222}Rn , ^{218}Po y ^{214}Po en las condiciones de medida tenían un tamaño inferior ULD elegido y estudiando el crecimiento de la actividad en las tres primeras horas, ha sido posible realizar un cálculo aproximado de la eficiencia de detección para estos radionúclidos individualmente.

El experimento fué realizado tal y como se indica a continuación. Se introdujo la solución gaseosa patrón en la cámara de ionización siendo el tiempo de llenado de 30 minutos. Después de este proceso, y cada 10 minutos, se procedió a la lectura del número de cuentas detectadas hasta que alcanzó el equilibrio. Los resultados obtenidos se muestran en detalle en la Figura III.24.

Si el ^{222}Rn es introducido en la cámara de ionización, tal y como ha sido demostrado por El-Daoushy en los primeros minutos de llenado, en el momento de comenzar la medida a los 30 minutos, todo el ^{218}Po ha crecido, pues su periodo de semidesintegración es de 3.8 min, hasta alcanzar el equilibrio secular con su progenitor. Por ello, después del llenado durante 30 minutos de la cámara de ionización, la variación de actividad que se observará será debida al crecimiento de ^{214}Po únicamente.

Para observar la evolución de la actividad en la cámara de ionización del ^{214}Po es necesario tener en cuenta el esquema de desintegración de la Figura III.25. Atendiendo a él, la evolución temporal de la actividad del ^{214}Po , idéntica a la del ^{214}Bi , vendrá dada por la siguiente ecuación de Bateman (Seg 73)

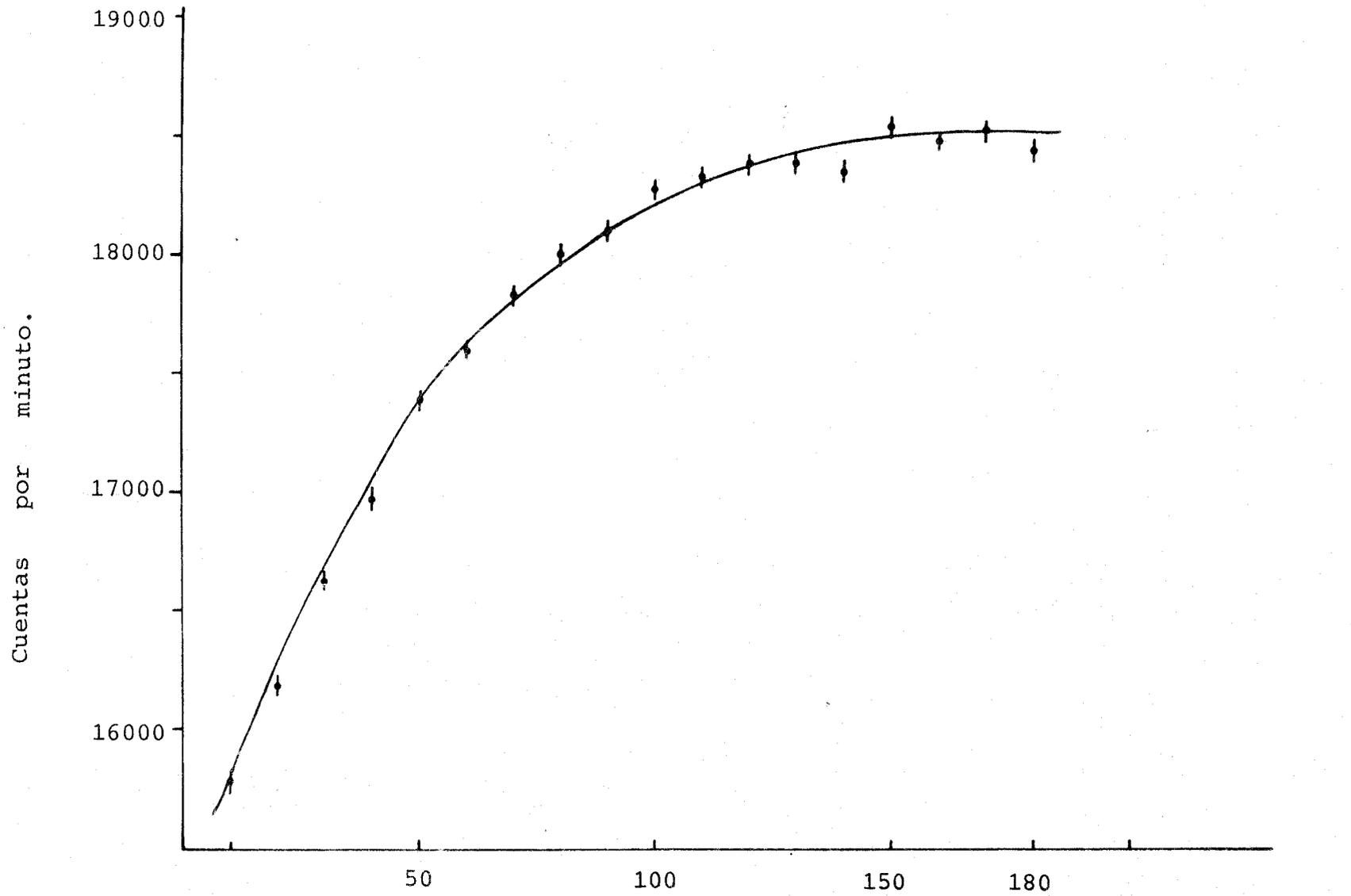


FIGURA III.24.- Valores obtenidos (c.p.m.) en la medición durante determinados intervalos de tiempo de la muestra patrón de 17000 d.p.m. instantes después de finalizar el proceso de llenado. El llenado duró 25 minutos.

Tiempo de medida (minutos)

$$A_{214\text{Bi}}(t) = A_{214\text{Po}}(t) = \frac{\lambda_4}{\lambda_1} A_{222\text{Rn}}(t=0), \Gamma \quad (\text{III.11})$$

donde

$$\Gamma = \left(\frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_3 e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_4 - \lambda_1)} + \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_3 e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)(\lambda_4 - \lambda_2)} \right. \\ \left. + \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_3 e^{-\lambda_3 t}}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_4 - \lambda_3)} + \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_3 e^{-\lambda_4 t}}{(\lambda_1 - \lambda_4)(\lambda_2 - \lambda_4)(\lambda_3 - \lambda_4)} \right) \quad (\text{III.12})$$

y

$$\lambda_1 = \lambda(222\text{Rn}) = 0.0001 \text{ min}^{-1}$$

$$\lambda_2 = \lambda(214\text{Po}) = 0.2235 \text{ min}^{-1}$$

$$\lambda_3 = \lambda(214\text{Pb}) = 0.0258 \text{ min}^{-1}$$

$$\lambda_4 = \lambda(214\text{Bi}) = 0.0364 \text{ min}^{-1}$$

Obviamente esta ecuación es aplicable si el ^{222}Rn y el ^{214}Po se contasen la misma geometría. No obstante, para el cálculo, podemos adoptar la siguiente estrategia. Se puede suponer que hay equilibrio secular, a las tres horas, entre el ^{222}Rn y el ^{214}Po y tomamos $A_{222\text{Rn}}(0)$ y t en la ecuación anterior como incógnitas. Las calculamos ajustándolas a los valores experimentales. De esta forma, obtendremos el valor real que podemos considerar como tiempo de introducción medio del ^{222}Rn en la cámara, así como el valor de $A_{222\text{Rn}}(0)$ que correspondería en c.p.m., si este elemento tuviera la misma geometría o eficiencia de recuento que el ^{214}Po .

En definitiva, comprobaremos la teoría de la introducción rápida del ^{222}Rn en la cámara de ionización y, como al final existirá equilibrio secular entre el ^{214}Po y el ^{222}Rn , el valor deducido de $A_{^{222}\text{Rn}}(0)$ nos dará el valor de la actividad en c.p.m. que es producida por el ^{214}Po en el equilibrio secular, por lo que podremos conocer sin problema la eficiencia de recuento del ^{214}Po .

Para realizar este cálculo se ha diseñado un programa Basic en un microordenador OLIVETTI M20. El ajuste realizado de los datos experimentales mostrados en la Figura III.25 a la ecuación (III.11) aplicando el método de los mínimos cuadrados, nos permite obtener los siguientes valores para las incógnitas :

$$A_{^{222}\text{Rn}}(0) = 4000 \text{ c.p.m.} = A_{^{214}\text{Po}}(t > 3 \text{ horas})$$

$$t = 4 \text{ minutos}$$

El hecho de que $t=4$ min., nos permite confirmar la teoría de la rápida introducción del ^{222}Rn en la cámara mientras que el primero nos permite calcular el valor de la eficiencia de recuento para el ^{214}Po que en % es:

$$R_{^{214}\text{Po}} = 22.6 \%$$

pues en esta medición especial, la eficiencia de recuento total era :

$$R_T = 107.4 \%$$

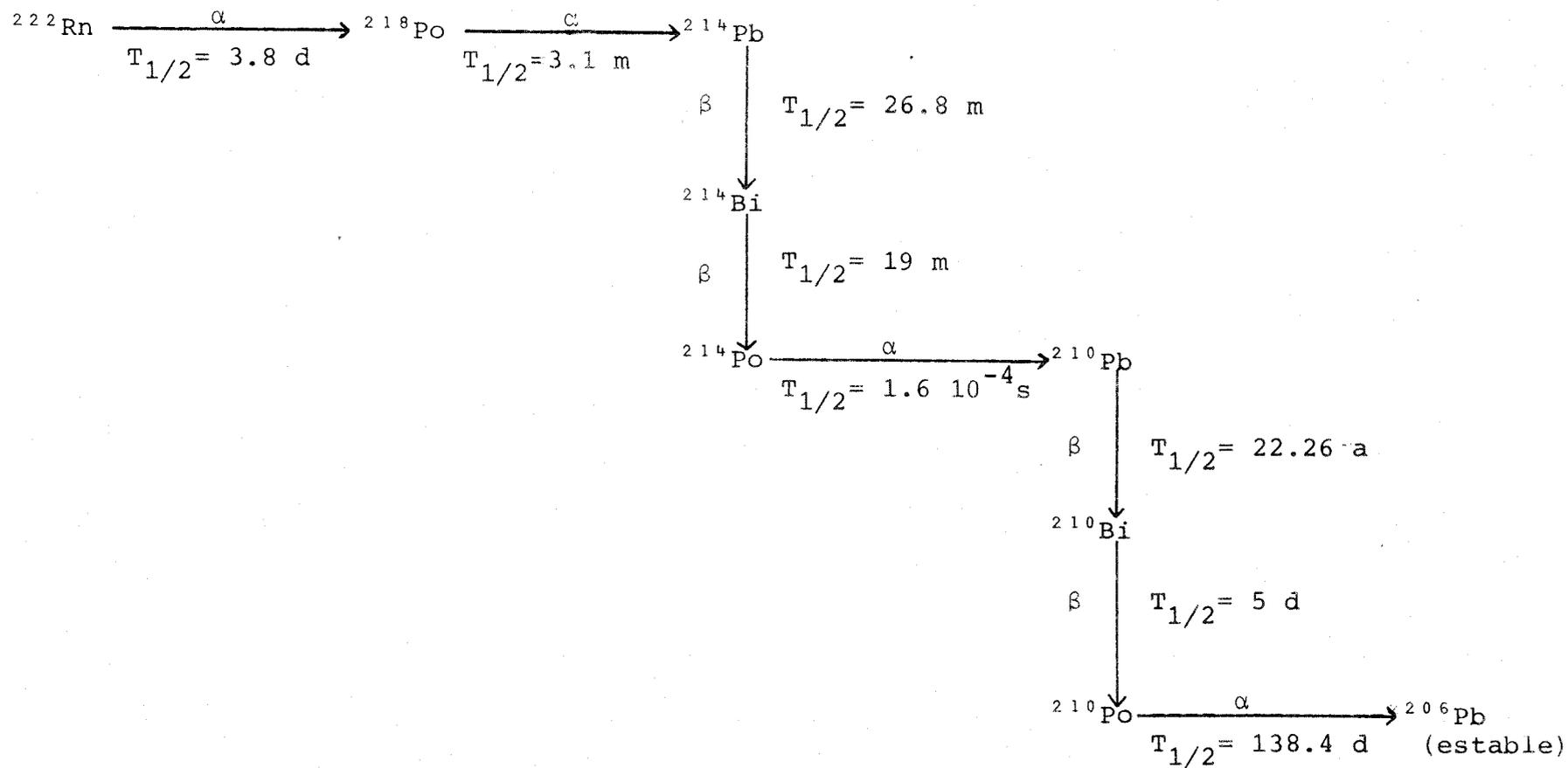


FIGURA III.25.- Esquema de desintegración de la familia del Uranio, a partir del ^{222}Rn .

Por otra parte, asumiendo que la eficiencia de recuento del ^{218}Po es idéntica a la del ^{214}Po , (si acaso algo menor debido a que la emisión alfa del ^{218}Po es inferior en energía a la del ^{214}Po , y por lo tanto el recuento de este radionúclido se puede ver más afectado por el límite inferior de discriminación) resulta :

$$R_{^{222}\text{Rn}} = R_T - R_{^{218}\text{Po}} - R_{^{214}\text{Po}} = R_T - (2 R_{^{214}\text{Po}}) = 62.4\%$$

Los resultados obtenidos son totalmente compatibles con la idea de la diferente geometría en que se encuentran estos radionúclidos. Los valores obtenidos son sin embargo lejanos de los ideales por la discriminación inferior (LLD=2) impuesta.

La teoría de que el ^{218}Po y el ^{214}Po se depositan en las paredes de la cámara de ionización cuando una solución de ^{222}Rn es introducida en ésta, ha podido ser confirmada al estudiar la evolución de la actividad que permanece en la cámara al haber eliminado la muestra patrón.

Una vez abierta la válvula de admisión de la cámara para eliminar el ^{222}Rn presente en ella, realizado el vacío en su interior e introducida una solución de N_2 (procesos que tuvieron una duración total de 31 minutos), se comenzó el recuento. Los resultados obtenidos en las tres primeras horas indican que gran parte de los descendientes del ^{222}Rn no es eliminada. Ello se explicaría admitiendo que se fijan a las paredes.

Los resultados obtenidos en el estudio de la evolución temporal de la actividad en estas tres primeras horas son mostrados en la Figura III.26.

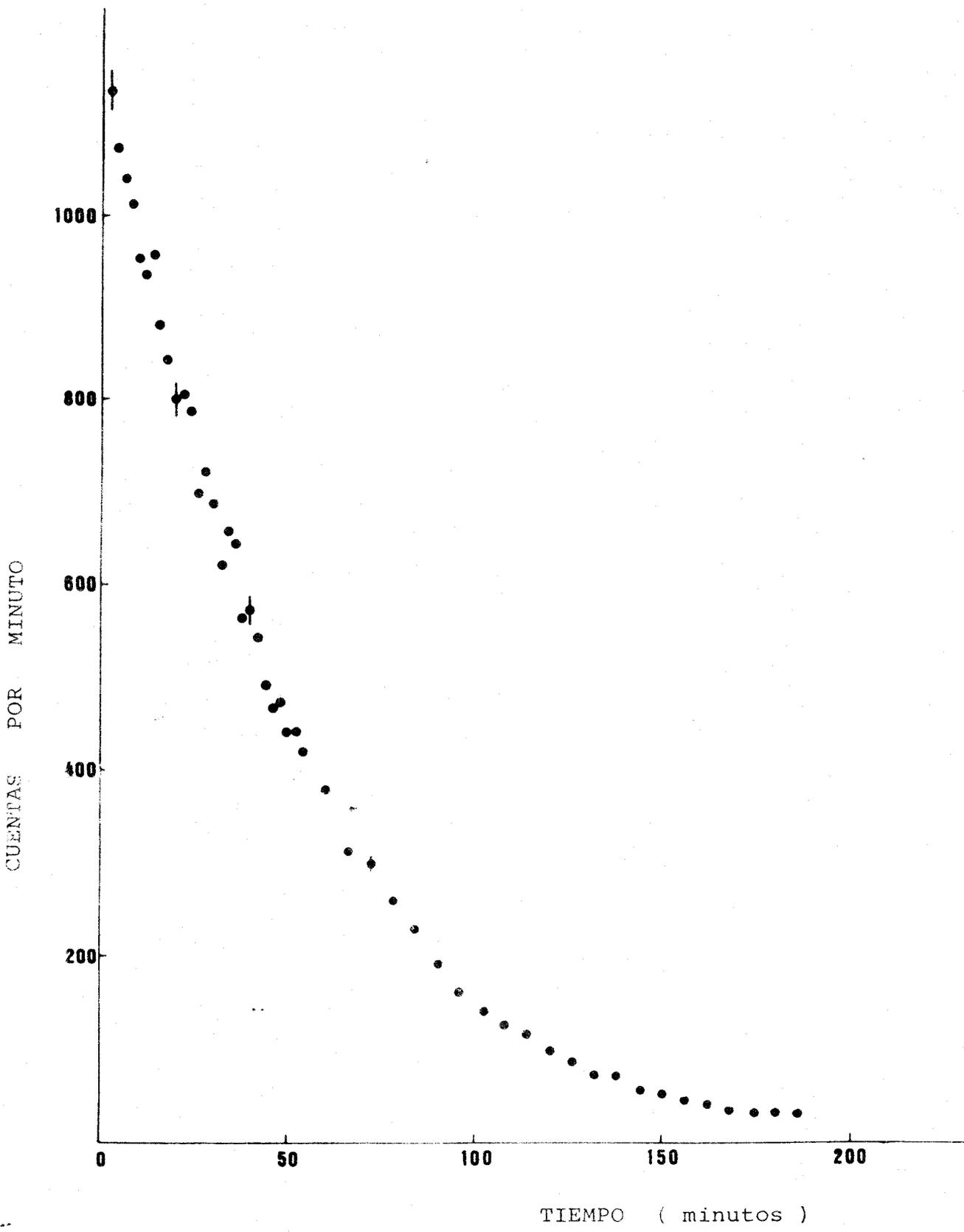
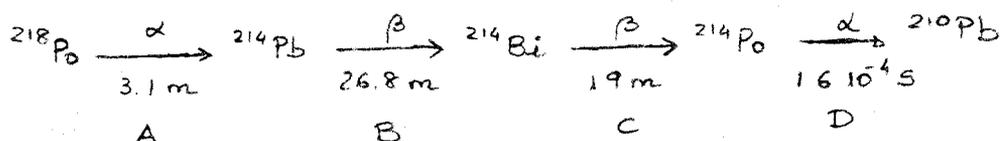


FIGURA III.26.- Estudio del decrecimiento de la actividad en la cámara de ionización desde minutos después de la evacuación de la solución patrón de ella. El contaje comenzó 31 minutos después de la eliminación de la solución.

En esta figura, ya que el recuento comienza a los 31 minutos de la eliminación del ^{222}Rn en su interior, se observa básicamente el decrecimiento del radionúclido ^{214}Po , pues el ^{218}Po ha decaído prácticamente en su totalidad. No obstante en los cálculos, además del posible ^{214}Po (^{214}Bi) presente debido a la existencia de equilibrio secular en la cámara con el ^{222}Rn , ha de tenerse en cuenta el efecto de formación de este radionúclido por el decaimiento del ^{218}Po y el ^{214}Pb que, conjuntamente al ^{214}Po no pudieron ser eliminados en el proceso de evacuación.

Teniendo en cuenta este hecho y basado en el siguiente esquema de desintegración



la evolución temporal del ^{214}Po , $A(t)$, viene dada por la siguiente ecuación de Bateman

$$\begin{aligned}
 A(t) = A(0) & \left(\frac{\lambda_B \lambda_C e^{-\lambda_A t}}{(\lambda_B - \lambda_A)(\lambda_C - \lambda_A)} + \frac{\lambda_B \lambda_C e^{-\lambda_B t}}{(\lambda_A - \lambda_B)(\lambda_A - \lambda_C)} + \frac{\lambda_B \lambda_C e^{-\lambda_C t}}{(\lambda_A - \lambda_C)(\lambda_B - \lambda_C)} \right) \\
 & + A(0) \left(\frac{\lambda_C}{\lambda_C - \lambda_B} (e^{-\lambda_B t} - e^{-\lambda_C t}) \right) + A(0) e^{-\lambda_C t} \quad (\text{III.13})
 \end{aligned}$$

donde $A(0)$ es la actividad inicial del ^{214}Po , que se considera similar para los otros dos radionúclidos (^{214}Bi y ^{214}Pb) y que permanecían inicialmente en la cámara.

La representación del cociente $A(t)/A(0)$ en %, en función del tiempo se muestra en la Figura III.27 y en ella se observa a partir de $t=31$ minutos un comportamiento totalmente similar al obtenido con los datos experimentales (Figura III.26). Por

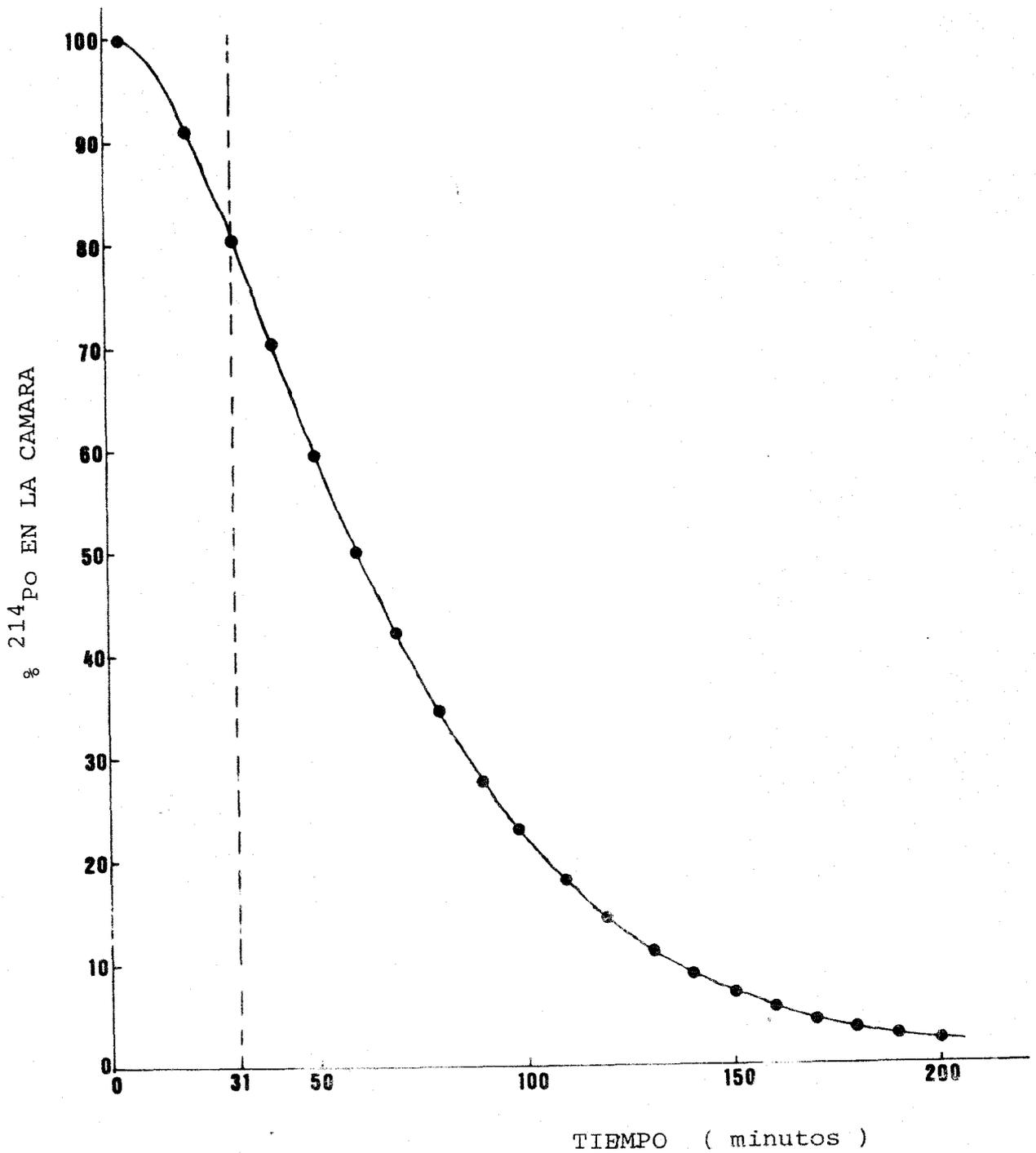


FIGURA III.27.- Decrecimiento teórico (%) que debe seguir el ^{214}Po presente en la cámara, desde el instante de la eliminación de su progenitor, el ^{222}Rn , en ella. (Suponemos que el ^{218}Po , que se encontraba en equilibrio secular también con el radón, permanece en la misma proporción que el ^{214}Po en la cámara) .

ello, y como de la Figura III.27 es posible deducir que a $t = 31$ min, permanece aproximadamente el 80% de la actividad inicial de ^{214}Po , podemos calcular que en la cámara, tras eliminar la muestra patrón, permanece el 35% de la actividad de Po que existía en la cámara en las condiciones de equilibrio. El restante 65% es eliminado junto al ^{222}Rn y al gas de llenado al abrir la cámara.

Este Polonio que permanece en la cámara no causa ningún problema pues contribuye en una medida insignificante, debido a sus cortos periodos de semidesintegración, a la formación de ^{210}Pb en el interior de la cámara y a su contaminación por la posterior formación de ^{210}Po , emisor alfa.

Por último, es de reseñar que durante el proceso de medida de la muestra se produce el fenómeno de adsorción de ^{222}Rn a las paredes del detector. Para ello basta ver los valores de fondo obtenidos varias horas después de la eliminación de una solución patrón (y cuando sabemos que ya la contribución del ^{218}Po y ^{214}Po que quedó en las paredes es nula) los cuales son mostrados en la Figura III.28 y en las que se observa que el incremento de fondo es de 2 c.p.m. cuando la actividad de Rn introducida fué de 17000 d.p.m. ($\approx 0.01\%$ de la actividad de ^{222}Rn permanece en la cámara).

La conclusión de que este incremento de fondo se produce por adsorción de ^{222}Rn se ve confirmada porque:

1) Sucesivos limpiados de la cámara, horas después de la evacuación de la solución patrón, no logra disminuir el valor de la contaminación, lo que invalida la hipótesis de contaminación por el mal limpiado de la cámara y, por tanto, la no total

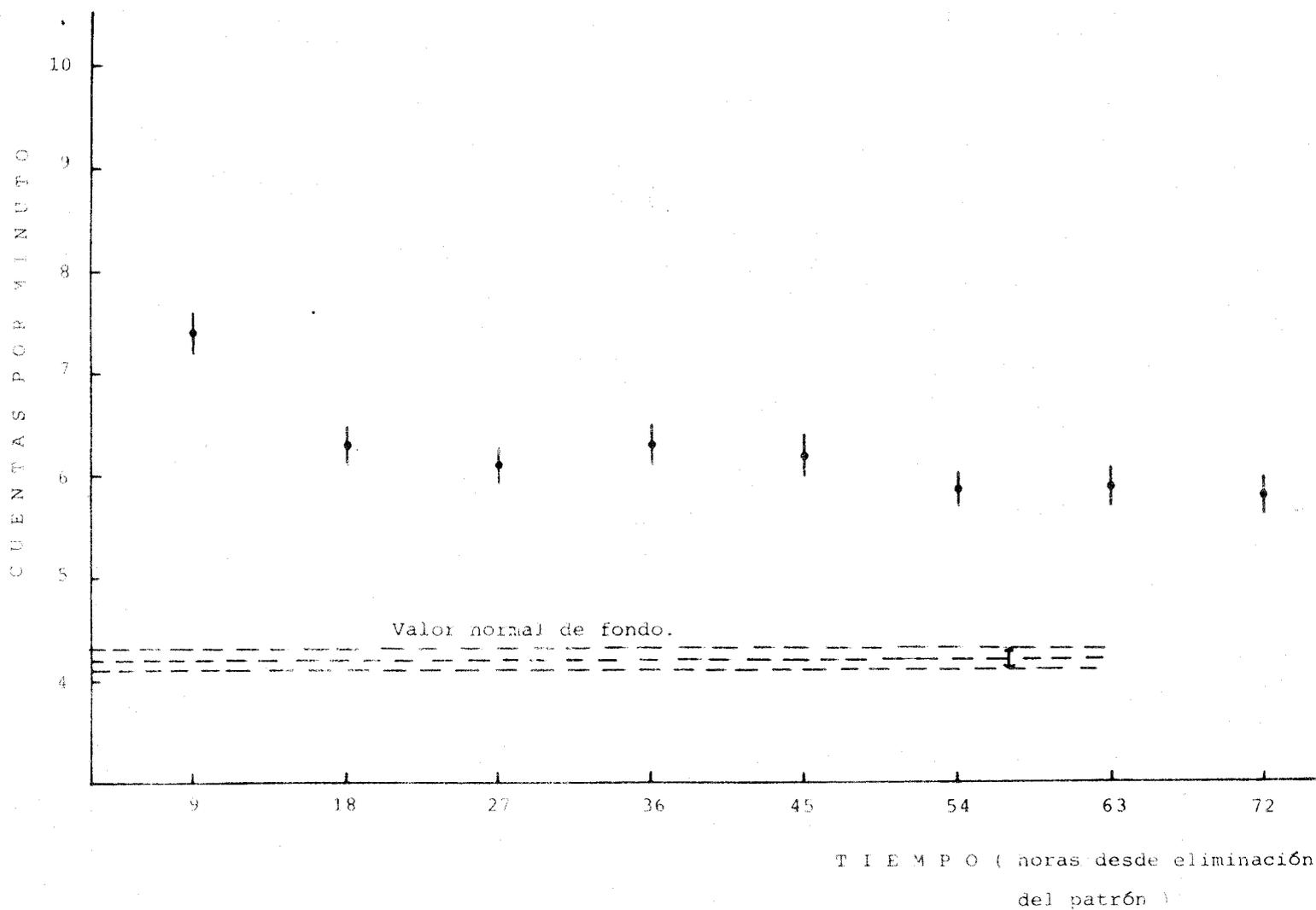


FIGURA III.28.- Medidas de fondo realizadas en la cámara de ionización varias horas después de la evacuación de la muestra patrón. Se observan unos valores superiores en 2 c.p.m. a los valores normales de fondo, achacables a la adsorción de una pequeña cantidad de ^{222}Rn en las paredes de la cámara.

eliminación de la solución gaseosa radiactiva.

y 2) El estudio de los valores de fondo durante tiempos prolongados muestran un ligero incremento de fondo en los primeros días (debido a la desadsorción del ^{222}Rn , y por lo tanto el cambio de la geometría de recuento), para posteriormente decrecer con sucesivos limpiados de la cámara.

La contaminación por adsorción de ^{222}Rn en las paredes de la cámara de ionización es muy pequeña y puede considerarse despreciable su influencia, si se han medido muestras reales. No obstante, si se miden patrones de alta actividad, es conveniente no usar la cámara durante 3 o 4 semividas del ^{222}Rn (2 semanas para que la contaminación decrezca un factor 16 al menos) para obtener mediciones lo más exactas posibles. Adicionalmente, durante estas dos semanas, será intercambiado el N_2 puro presente en el interior de la cámara varias veces.

III.3 MODELOS FISICO MATEMATICOS PARA LA DATACION POR ^{210}Pb .

Una vez conocidos los valores de la concentración de ^{210}Pb en exceso en cada una de las capas en que han sido divididos los sedimentos a estudiar, ha de aplicarse el modelo físico-matemático que más se ajuste a sus características para proceder a su fechado.

Desgraciadamente, y debido al gran número de fenómenos que pueden ejercer influencia en la formación y evolución temporal de los sedimentos, no existe un modelo universal que pueda ser aplicado a todos ellos. Existen varios modelos para la datación de sedimentos, atendiendo a condiciones específicas de formación, evolución y colección de éstos. En este capítulo vamos a exponer algunos, concretamente los que tienen una aplicación más amplia, estudiándolos críticamente, aplicando modificaciones originales y poniendo especial énfasis en el cálculo de errores.

Los modelos físico-matemáticos se pueden clasificar en dos grandes grupos atendiendo al hecho de que el sedimento estudiado pueda ser considerado o no un sistema cerrado. Un sedimento es considerado un sistema cerrado, cuando no ha habido procesos después de su formación, que le hayan afectado o modificado.

Varios procesos pueden influir en que el sistema estudiado sea no cerrado. La mezcla de sedimentos por acción de microorganismos o por determinados agentes físicos (tormentas, drenajes, cambios de nivel de agua, etc) disolución de ^{210}Pb ó ^{226}Ra (bien hacia la columna de agua en la zona de contacto o separación entre el sistema acuoso y el sedimento, o bien hacia capas más profundas de éste) y redistribución lateral de sedimentos con las zonas adyacentes son algunos de los fenómenos

que pueden afectar el sedimento después de su formación. En estos casos, su fechado es difícil e, incluso, imposible en algunos.

Como estos fenómenos afectan de forma distinta a la distribución de ^{210}Pb en exceso en los sedimentos es necesario desarrollar un modelo diferente para cada caso especial. La elección apropiada del modelo que deberemos aplicar a nuestro sedimento se realizará según el conocimiento que tengamos sobre la evolución del sistema físico de donde fué colectado, así como los datos sobre su composición y estudios biológicos. Pero, fundamentalmente, de la forma de la representación de la fracción

Pb en exceso frente a la profundidad del sedimento. Para confirmar la bondad de la elección, se suele proceder al chequeo de los resultados obtenidos, que generalmente puede ser solamente parcial, utilizando otras técnicas de fechado, basadas, por ejemplo en la medida de radionúclidos artificiales en el sedimento, como ^{137}Cs (Jaa 84, Old 79) ó $^{239+240}\text{Pu}$ (Koi 80). Estas técnicas además, son de gran ayuda cuando surgen dudas sobre cual de dos o más modelos es el más apropiado para el sedimento en estudio.

Describimos a continuación los modelos más importantes aplicables a sistemas cerrados. Más tarde describiremos algunos aplicables a sistemas no cerrados.

Los modelos más útiles para sistemas cerrados son :

- Modelo C.I.C. ó modelo de valor constante de la concentración inicial.

- Modelo C.R.S. ó modelo de flujo constante de ^{210}Pb en exceso.

- Modelo C.F:C.S. ó modelo de flujo de ^{210}Pb en exceso y velocidad de sedimentación constante.

Previamente a la descripción de cada modelo es necesario definir los conceptos de velocidad de sedimentación y flujo de ^{210}Pb en exceso. Se define la velocidad de sedimentación como el espesor de materia acumulada por unidad de tiempo. El flujo de ^{210}Pb en exceso nos expresa la actividad de esta fracción que se acumula por unidad de area y por unidad de tiempo en el sedimento. Las unidades más usadas para estas magnitudes son el cm/año y el $\text{pCi/cm}^2\cdot\text{año}$ respectivamente.

En el modelo C.I.C., el sedimento ha tenido en cada capa un valor inicial constante de la concentración de ^{210}Pb en exceso (actividad específica inicial constante) independientemente de si durante su formación se han producido variaciones o no de la velocidad de sedimentación (Rob 77). Esta hipótesis hace que este modelo sea aplicable a sedimentos en el que el principal contribuyente al valor de la concentración de ^{210}Pb en exceso es el que viene ligado al material depositado de las zonas adyacentes, pues, en este caso, la actividad específica sería independiente de la velocidad de sedimentación. Por contra, si el factor dominante de ^{210}Pb en exceso fuera el que proviene directamente de la atmósfera, los valores de la actividad específica de ^{210}Pb en exceso estarían influenciados por la velocidad de sedimentación, de forma que, por simple efecto de repartición, el valor de la actividad específica de ^{210}Pb en exceso decrecería si la velocidad de sedimentación se incrementa

y viceversa.

En este modelo, como por hipótesis todas las capas del sistema han tenido en el momento de su formación el mismo valor inicial de la concentración de ^{210}Pb en exceso, $C(0)$, el valor actual de la concentración de esta fracción en cada capa, C_i , nos indicará la edad de cada una de ellas, t_i , de acuerdo con la fórmula

$$C_i = C(0) \cdot e^{-\lambda \cdot t_i} \quad (\text{III.14})$$

donde $\lambda = \frac{\ln 2}{22.3} \text{ a}^{-1}$, siendo 22.3 años la semivida del ^{210}Pb .

En este caso, las edades de las diferentes capas (t_i) son fácilmente calculables, conociendo los diferentes valores de C_i y el valor de $C(0)$

$$t_i = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{C(0)}{C_i} \quad (\text{III.15})$$

En cuanto a la incertidumbre asociada a t_i , podía pensarse en un principio que su conocimiento y cálculo es inmediato simplemente conociendo las incertidumbres asociadas a $C(0)$ y C_i , y aplicando la teoría de propagación de errores.

No obstante, y teniendo en cuenta la finalidad de la aplicación de esta técnica, nos ha parecido más conveniente el calcular el rango de valores en los que puede oscilar t_i en función de las incertidumbres en los valores de $C(0)$ y C_i . En concreto si σ es la incertidumbre en el cociente $C(0)/C_i$, calculada por la teoría de propagación de errores, el rango de valores, (los límites superior $t_{i'}$, e inferior $t_{i''}$, en edad de la

capa i), en los que puede oscilar t_i , vienen dados por la expresión:

$$t_i' = \left[\frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{C(0)}{C_i} + \sigma \right) \right] \quad (\text{III.16})$$

y

$$t_i'' = \left[\frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{C(0)}{C_i} - \sigma \right) \right] \quad (\text{III.17})$$

De la ecuación (III.14) y por la relación existente entre t_i y C_i , es posible deducir que la representación de la concentración de ^{210}Pb en exceso frente al espesor o profundidad debe ser un perfil monotónico decreciente. La no existencia de esta característica en el sedimento objeto de estudio, impide la aplicación de este modelo.

También, a la vista de las ecuaciones deducidas, puede pensarse que una vez que se ha determinado que éste es el modelo apropiado para nuestro sedimento, su aplicación es inmediata. No obstante, surgen dificultades para el correcto conocimiento del valor de la concentración inicial en esta fracción, $C(0)$. Numerosos autores han elegido como valor de esta magnitud, el valor experimental calculado para la fracción ^{210}Pb en exceso en la capa más cercana a la superficie, pero el hecho de la no existencia de equilibrio secular entre el ^{210}Pb y el ^{210}Po hasta dos años después de la deposición de este último, unido a otra serie de procesos como la no fijación total del ^{210}Pb a la materia hasta algún tiempo después de su deposición, hace que esta elección pueda no ser la más correcta.

Para solucionar este problema, nosotros hemos pensado en la utilización de dos técnicas de determinación de $C(0)$ para una mayor corrección en el fechado de nuestro sedimento. Estas son:

a) Cálculo del valor de $C(0)$, a partir de los valores determinados experimentalmente de C_i en las capas más cercanas a la superficie.

Para este cálculo es necesario asumir que en la zona cercana a la superficie, la elegida para el cálculo de $C(0)$, el valor de la velocidad de sedimentación r (expresada en $g \cdot cm^{-2} \cdot a^{-1}$) tiene un valor constante. La velocidad de sedimentación se expresa en estas unidades para tener en cuenta el efecto de compactación.

Compactación es el fenómeno por el cual las capas que forman el sedimento pierden progresivamente agua conforme va aumentando el peso de los sedimentos depositados por encima de ellas. Esto hace que cuanto más antigua sea la capa estudiada, aumente en ella la proporción de materia y que por lo tanto la correspondencia espesor de sedimento \longrightarrow intervalo de tiempo no sea la misma para todo el sedimento. Es decir, debido a la disminución en la proporción de agua, un centímetro del sedimento en las capas superiores, no corresponde al mismo intervalo temporal que un centímetro en las capas más profundas. Para evitar este problema, ya que no se puede hablar entonces de velocidades de sedimentación en $cm/año$, se expresa esta magnitud, y se realizan los cálculos, en función de la cantidad de materia (eliminada el agua) acumulada por año, magnitud en la que si se puede establecer la correspondencia deseada entre las diferentes capas.

El valor de la velocidad de sedimentación r , es calculado a partir del ajuste por mínimos cuadrados a una línea recta de los valores de $\ln C_i$ frente al espesor másico o cantidad acumulada de materia hasta la capa i , m_i (expresada en g.cm^{-2}) ya que según la definición dada para r

$$t_i = \frac{m_i}{r} \quad (\text{III.18})$$

, lo que implica que :

$$C_i = C(0) e^{-\lambda t_i} = C(0) e^{-\lambda \frac{m_i}{r}} \quad (\text{III.19})$$

Estimado el valor de r , entonces podemos obtener el valor de $C(0)$ aplicando la ecuación :

$$C(0) = \frac{\sum_{i=1}^n C_i e^{\frac{\lambda m_i}{r}}}{n} \quad (\text{III.20})$$

donde n es el número de datos experimentales utilizados para este cálculo. En este caso y aplicando la teoría de propagación de errores, la incertidumbre en el valor de $C(0)$, $\Delta C(0)$, viene dada por:

$$\Delta C(0) = \frac{1}{n} \sqrt{\sum_{i=1}^n \left\{ \left(C_i e^{\frac{\lambda m_i}{r}} \right)^2 \left[\left(\frac{\Delta C_i}{C_i} \right)^2 + \left(\frac{\lambda m_i}{r^2} \Delta r \right)^2 \right] \right\}} \quad (\text{III.21})$$

donde ΔC_i es el error experimental en la determinación de la actividad específica de ^{210}Pb en exceso, C_i , y Δr es la incertidumbre en el valor de la velocidad de sedimentación, calculada a partir del ajuste por mínimos cuadrados.

La bondad del valor estimado para $C(0)$ nos vendrá indicada por el valor de la incertidumbre asociada al valor de la velocidad de sedimentación. Sólo podremos considerar correcto o aplicable esta técnica de determinación de la actividad específica de ^{210}Pb en exceso en la superficie, cuando el valor de esta incertidumbre sea pequeña.

b) Cálculo de $C(0)$ a partir del uso de otras técnicas de fechado: ^{137}Cs y $^{239+240}\text{Pu}$.

En este caso, y utilizando las técnicas de fechado alternativas, se procede a la determinación de una edad conocida relacionándola con una capa situada a una profundidad determinada (por ejemplo, si tenemos datos de ^{137}Cs ó $^{239+240}\text{Pu}$, se conoce que los máximos de estos radionúclidos se produjeron en los años 1962-63). Conociendo la edad de una determinada capa, y el valor actual de la concentración de ^{210}Pb en exceso en ella, a través de la ecuación (III.14) podemos deducir un valor de $C(0)$ que nos permita el fechado de las capas en que el ^{137}Cs y el $^{239+240}\text{Pu}$ no son aplicables.

La aplicación conjunta de ambas técnicas de determinación de $C(0)$, y la comparación de los resultados obtenidos con el valor experimental de C_1 determinado en la capa del sedimento más cercana a la superficie, nos puede permitir la elección más correcta del valor de esta magnitud.

Un caso particular del modelo C.I.C. es el denominado modelo C.F:C.S. En él se asume que la razón de aporte (flujo) de ^{210}Pb en exceso a los sedimentos y la velocidad de sedimentación se han mantenido constantes durante su formación. Es un caso particular del modelo C.I.C., porque la constancia de

las dos magnitudes citadas, implica la constancia de la concentración inicial de ^{210}Pb en exceso.

En este caso, el perfil que deberá mostrar la representación de $\ln C$ frente a la profundidad (z) o el espesor másico (m) (la elección de una representación u otra dependerá de si es necesario o no realizar correcciones por compactación), es no solo monotónico decreciente , sino lineal, siendo un buen indicativo de la validez de este modelo, el valor del coeficiente de correlación obtenido en el ajuste de los datos.

Efectivamente, debido a las hipótesis anteriormente citadas y en especial al ser la velocidad de sedimentación constante, resulta que:

$$t_L = \frac{z_i}{W} \quad \text{ó} \quad t_L = \frac{m_i}{r} \quad (\text{III. 22})$$

donde W es la velocidad de sedimentación medida en cm/año y r es la velocidad de sedimentación medida en $\text{g/cm}^2 \cdot \text{año}$.

Esto implica que los valores de la concentración de ^{210}Pb en exceso en las diferentes capas del sedimento, C_i , variarán exponencialmente con la profundidad (z_i) o con el espesor másico (m_i), de acuerdo con las fórmulas o expresiones siguientes:

$$C_i = C(0) e^{-\lambda z_i/W} \quad (\text{III. 23})$$

6

$$C_i = C(0) e^{-\lambda m_i/r} \quad (\text{III. 24})$$

La ecuación III.23 es, así, válida para aquellos sedimentos en que no es necesario aplicar correcciones por compactación y la ecuación III.24 es válida cuando es necesario aplicar estas correcciones.

Los valores de $C(0)$ y de $W \text{ ó } r$, y sus incertidumbres, se determinan ajustando los valores de $\ln C$ frente a $z \text{ ó } m$ a una línea recta por el método de los mínimos cuadrados. A partir del conocimiento de estos valores, se puede proceder al fechado del sedimento, bien usando la fórmula III.14 que es también perfectamente compatible con este modelo (utilizando claro el valor de $C(0)$ deducido en el ajuste previamente realizado) o bien a partir del valor obtenido para la velocidad de sedimentación, que hemos asumido constante, aplicando las ecuaciones III.22. Esta última posibilidad será usada en algunas de las variantes de modelos para sistemas no cerrados.

El ajuste por mínimos cuadrados se realiza pesando los datos. El peso asignado a ellos es el inverso del cuadrado del error relativo de cada valor de $\ln C$. Con ello, damos más peso a los valores de C_i más cercanos a la superficie, mientras que tienen menos influencia los valores de C_i en capas profundas, donde la imprecisión relativa de las medidas realizadas es, mayor.

Por último, y como modelo que en los últimos años ha alcanzado gran auge (App 78, Old 78, Old 84), describimos el modelo C.R.S..

Este modelo parte de la única hipótesis de que el valor del flujo o razón de aporte de ^{210}Pb en exceso a los sedimentos se ha mantenido constante durante la formación de éste independientemente de que haya variación o no de la velocidad de sedimentación. Esta hipótesis hace que este modelo sea particularmente aplicable a aquellos sistemas en el que el origen de la fracción de ^{210}Pb en exceso es directamente atmosférico.

El aporte atmosférico de ^{210}Pb en exceso a las aguas de los sistemas estudiados, y por lo tanto a los sedimentos, está gobernado principalmente por factores locales y en la mayoría de los casos puede considerarse como constante en los últimos 150 años (Kri 78). Estos últimos autores indican que el valor del flujo de ^{210}Pb en exceso puede variar de un año a otro por razones meteorológicas, pero el hecho de que, generalmente, la mayoría de las capas en que son divididos los sedimentos cubran varios años de acumulación, hace que se suavice este efecto.

Este modelo es aplicable a sedimentos con todo tipo de perfiles $\ln C$ vs. z ó m pues, debido a que el flujo se considera constante, los incrementos de la velocidad de sedimentación, darán lugar a una disminución de la actividad específica de ^{210}Pb en exceso y viceversa. Por ello, y debido también a que es el modelo en que hipótesis menos fuertes se realizan, suele ser el más aplicable. De todas formas, volvemos a insistir, los resultados de su fechado deberán ser comprobados por otros métodos ya que la posibilidad de que los incrementos o depresiones en el perfil del ^{210}Pb en exceso sean producidas por disolución de ^{210}Pb , o por un temporal aporte de ^{210}Pb en exceso procedente de las zonas adyacentes, pueden inducir a error en la estimación de las edades de las diferentes capas.

Para el cálculo de las edades partimos del hecho de que, en el sedimento, el ^{210}Pb en exceso integrado hasta un espesor másico m (profundidad z), $A(m)$, debe ser igual al valor del flujo, ϕ , integrado sobre el correspondiente intervalo de tiempo que ha transcurrido hasta la deposición de ese espesor másico. Entonces se verifica:

$$A(m) = \int_0^m C(m) dm = \int_0^t \phi e^{-\lambda t} dt \quad (\text{III } 25)$$

De la misma forma, en la totalidad del sedimento se debe verificar :

$$A(\infty) = \int_0^{\infty} C(m) dm = \int_0^{\infty} \phi e^{-\lambda t} dt = \phi / \lambda \quad (\text{III } 26)$$

donde $A(\infty)$ es el valor total de ^{210}Pb en el sedimento. Como a partir de la ecuación III.25 resulta que:

$$A(m) = -\phi / \lambda [e^{-\lambda t} - 1] = \phi / \lambda [1 - e^{-\lambda t}] \quad (\text{III } 27)$$

De III.26 y III.27 se obtiene

$$\begin{aligned} A(m) &= A(\infty) [1 - e^{-\lambda t}] \Rightarrow \\ e^{-\lambda t} &= 1 - \frac{A(m)}{A(\infty)} \Rightarrow t = -\frac{1}{\lambda} \ln \left[\frac{A(\infty) - A(m)}{A(\infty)} \right] \Rightarrow \\ t &= \frac{1}{\lambda} \ln \frac{A(\infty)}{A(\infty) - A(m)} = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{A(\infty)}{A} \quad (\text{III } 28) \end{aligned}$$

donde A es el valor total de ^{210}Pb en exceso bajo la capa que está siendo fechada. La unidad convencionalmente usada para $A(m)$ es pCi/cm^2 .

Para la estimación en este modelo de la incertidumbre asociada a la edad asignada a cada capa, decidimos al igual que en el modelo C.I.C. calcular el rango de valores en los que puede oscilar ésta en función de las incertidumbres en los valores de $A(\infty)$ y $A(m)$. En concreto, si Δ es la incertidumbre del cociente $\frac{A(\infty)}{A(\infty)-A(m)} = \frac{A(\infty)}{A}$, calculada mediante la aplicación de la teoría de propagación de errores, el rango de valores (los límites superior $t_{i'}$ e inferior $t_{i''}$) en los que puede oscilar t_i , vienen dados por la expresión

$$t_{i'} = \left[\frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{A(\infty)}{A} + \Delta \right) \right] \quad (\text{III.29})$$

y

$$t_{i''} = \left[\frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{A(\infty)}{A} - \Delta \right) \right] \quad (\text{III.30})$$

De la ecuación III.28, es posible deducir que la principal " dificultad " que puede surgir para el fechado mediante la aplicación de este modelo estriba en la necesidad de determinación de los valores de la concentración de ^{210}Pb en exceso, C_i , para todos los espesores del sedimento.

Por otra parte, para este modelo, es necesario determinar también la densidad de materia a los diversos espesores (ρ_i).

La necesidad de determinación de C_i y ρ_i para todos los espesores viene dada por la forma de cálculo de $A(\infty)$ y A ya que en concreto

$$A(m) = \int_0^m C(m) dm = \sum_{i=1}^n C_i \cdot \rho_i \cdot d_i \quad (\text{III.31})$$

donde n es el número de capas situadas por encima de la capa a fechar, y d_i los espesores de cada una de ellas.

La forma de calcular estos valores de las densidades es mostrada en detalle en el Apéndice I de esta memoria.

Por último es de reseñar, que si este modelo se aplicara a sedimentos en que además de ser constante el flujo, lo fuera la velocidad de sedimentación, los resultados concordarían con los obtenidos aplicando al mismo sedimento los modelos C.I.C. y C.F:C.S.

Estos son los tres modelos físico-matemáticos que han sido desarrollados para el fechado de sedimentos que pueden ser considerados como sistemas cerrados. Cada uno de ellos parte de hipótesis diferentes que restringen su utilización en cada caso a sedimentos específicos. La elección del modelo apropiado para cada sedimento en particular se realiza a partir de las características del sistema que se estudia, pero, sobre todo, a partir del perfil de $\ln C$ vs. z ó m obtenido.

En particular si el perfil en la representación del ^{210}Pb en exceso frente a la profundidad es monótonico decreciente y lineal, tal y como el mostrado en la Figura III.29 a, cualquiera de los tres modelos es aplicable, al cumplirse las hipótesis impuestas en los tres, y consecuentemente obtenerse resultados análogos. No obstante y debido a la dificultad de estimación de $C(0)$, es el modelo C.R.S el más conveniente de utilización.

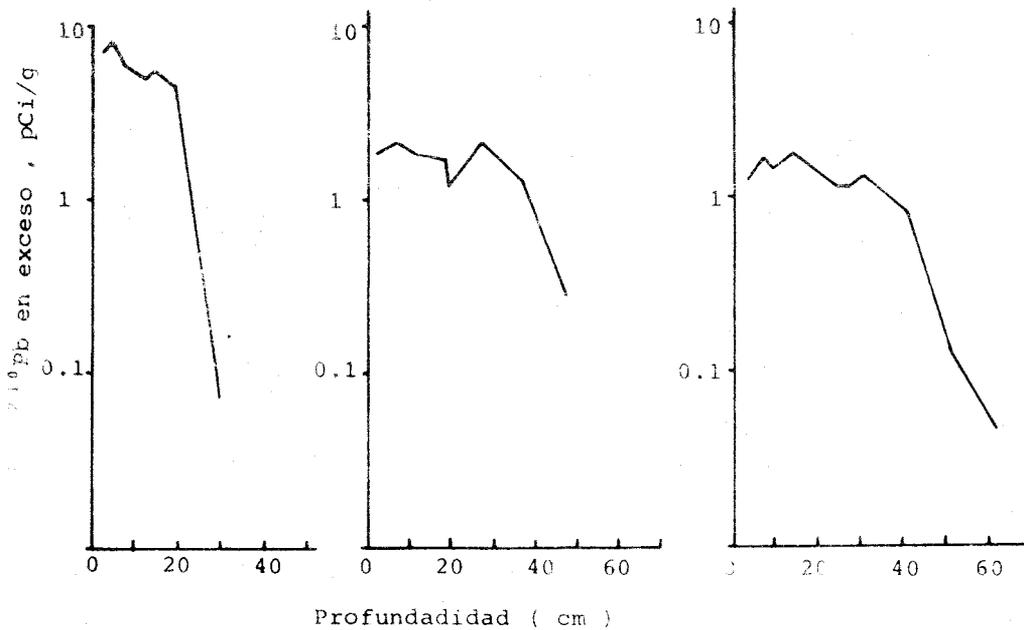
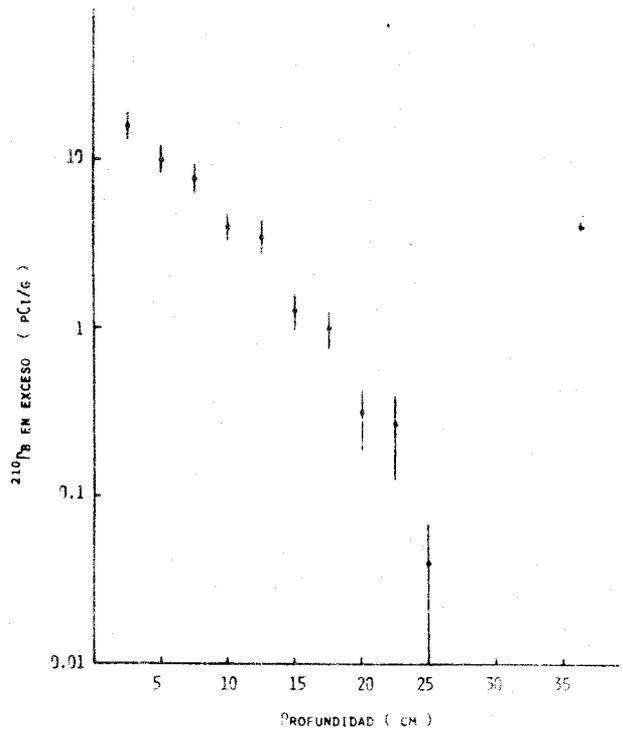
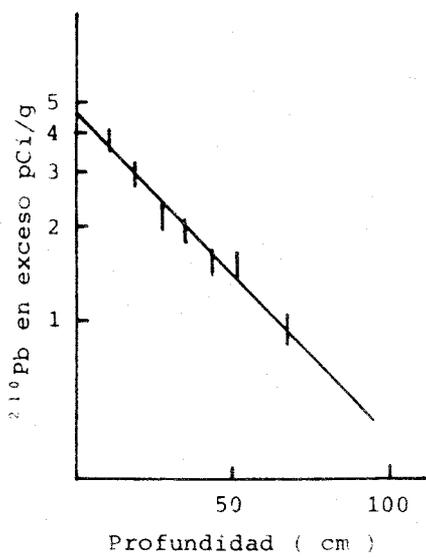


FIGURA III.29.- Diversas representaciones de perfiles de Pb-210 en exceso frente a la profundidad, posibles de obtener en un sedimento considerado como un sistema cerrado a) Decrecimiento monótonico y lineal b) Perfil monótonico decreciente pero no lineal c) Perfil no monótonico decreciente.

Si el perfil de la fracción ^{210}Pb en exceso es un perfil monótonico decreciente pero no lineal (Figura III.29 b), el modelo C.F:C.S. queda descartado, pero se podrían aplicar tanto el modelo C.I.C. como el modelo C.R.S.. Sin embargo, y al ser las hipótesis realizadas para el desarrollo de ambos modelos incompatibles, los resultados que se obtendrían con su aplicación son totalmente diferentes. Es necesario así, tener información sobre el origen fundamental de la fracción ^{210}Pb en exceso en este sedimento para la elección del modelo. Esta se obtiene a partir del conocimiento del valor medio del flujo y del valor medio de la razón de sedimentación. En concreto, si el valor del flujo de ^{210}Pb en exceso es relativamente alto en el sedimento estudiado respecto a los valores de flujo atmosférico de este radionúclido en la zona de colección, así como el valor de la velocidad de sedimentación es también elevado y se observa que las condiciones de la zona donde se ha colectado el sedimento influyen sobre la velocidad de sedimentación, es probable que se cumpla el modelo C.I.C.. Si no es así, se aplicaría el modelo C.R.S..

Por último si el perfil de ^{210}Pb en exceso en el sedimento estudiado es un perfil no monotónico, y se tiene seguridad de que el sistema ha sido un sistema cerrado, sólo se puede aplicar el modelo C.R.S.

Estos tres modelos para sistemas cerrados han sido desarrollados en todas las variantes indicadas en esta memoria en un programa en lenguaje Basic, denominado MODELOS. Este programa ha sido utilizado para el fechado de una serie de sedimentos, algunos de los cuales serán descritos posteriormente en esta memoria.

Son varios los fenómenos que ocurren durante la formación de un sedimento y que hacen que no sea un sistema cerrado. Esto hace que, en principio, no pueda aplicarse una técnica de fechado con isótopos radiactivos.

Sin embargo, en algunos casos particulares, dependiendo del tipo de fenómeno que ha afectado al sistema, se puede proceder al fechado modificando los modelos aplicables a sistemas cerrados.

Así, por ejemplo, un fenómeno bastante común en algunos sedimentos, y que rompe su consideración como sistema cerrado, es la deficiencia de ^{210}Pb en exceso en sus capas superiores. Esta se debe a la acidificación del sistema acuoso donde fue tomado el sedimento, o, simplemente, a la disolución o no fijación del ^{210}Pb en el sedimento por lo corto del tiempo transcurrido entre su deposición y la toma de la muestra.

En este caso, y como la deficiencia de ^{210}Pb afecta sólo a las capas superiores del sedimento, nosotros podemos considerar el resto de éste como un sistema cerrado y aplicar el modelo apropiado a esta parte, si es posible asumir las condiciones o hipótesis que se realizan en él. Para hacer este especial ajuste, nuestro programa en la subrutina dedicada al modelo C.F:C.S., por ejemplo permite la eliminación por el usuario, a la vista del perfil resultante, de todos aquellos valores en las capas superiores del sedimento que se consideren que se encuentran afectados por este fenómeno. En este caso, obviamente el fechado del sedimento se realiza a partir de la variante b) de este modelo, es decir a partir del valor deducido de la velocidad de sedimentación, $r \pm \Delta r$.

Además nuestro programa puede realizar una estimación de la deficiencia de ^{210}Pb en exceso que existe en las capas superiores. Así, si el perfil de las concentraciones de ^{210}Pb en exceso frente a la profundidad o al espesor másico, z , tiene la forma que es mostrada en la Figura III.30, el programa para estimar esta deficiencia actúa como sigue:

1) Elimina automáticamente los puntos con $C(I) < C(I+1)$. En la Figura III.30 se eliminarían los puntos 1 y 2.

2) Permite la eliminación por el usuario de otros puntos (punto 3, Figura III.30).

3) Ajusta los restantes a una línea recta aplicando el método de ajuste por mínimos cuadrados.

4) Calcula el área limitada por la prolongación de esta línea recta en la zona donde los valores experimentales han sido eliminados (Zona A, Figura III.30)

5) Calcula un valor aproximado del área limitada por los valores experimentales eliminados (Zona B, Figura III.30).

y 6) Calcula finalmente el valor de R , definido como:

$$R = \frac{\text{Zona A} - \text{Zona B}}{\text{Zona A}} \times 100 \quad (\text{III. 32})$$

valor que nos indica el porcentaje aproximado de deficiencia de ^{210}Pb en exceso que existe en las primaras capas del sedimento estudiado.

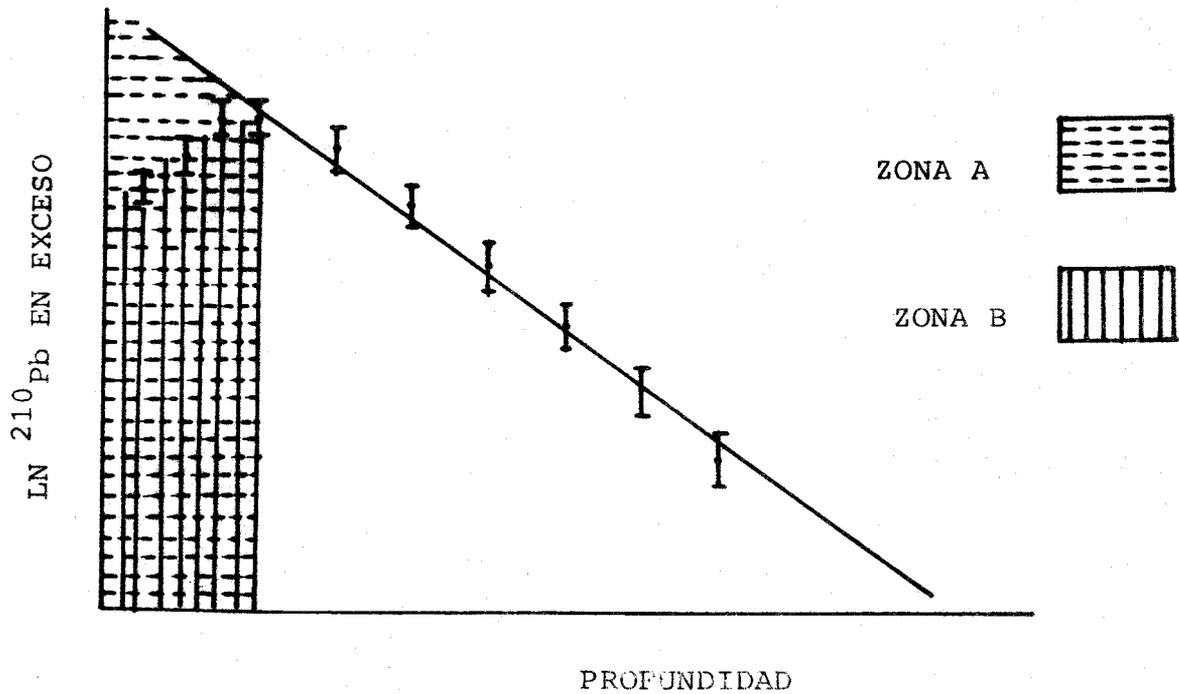


FIGURA III.30.- Diagrama realizado para la comprensión del funcionamiento del programa MODELOS, para el cálculo de la deficiencia de Pb-210 en exceso existente en algunos sedimentos.

De todas formas ha de admitirse que la aplicación del modelo C.F:C.S en estos casos no es clara. Porque, por ejemplo, la deficiencia de ^{210}Pb podía deberse a un aumento de la velocidad de sedimentación, y no a un efecto de disolución. En ese caso se podría aplicar el modelo C.R.S.

Además, si no fuese aplicable C.F:C.S a la zona no afectada, " cerrada ", el fechado sería imposible, supuesto que existió disolución en realidad, pues es el único modelo que nos permite obtener edades a partir de la estimación de una velocidad media de sedimentación.

La única solución a estos problemas de elección del modelo más apropiado, es corroborar los datos obtenidos con cada uno de ellos con otro método de fechado. Un ejemplo de este caso lo veremos al fechar un sedimento marino en la sección siguiente.

Otro fenómeno que se puede encontrar en los sedimentos, especialmente en los sedimentos de origen lacustre es el de mezcla de los primeros centímetros por acción biológica. En estos casos se obtienen perfiles del tipo de la Figura III.31, y el sistema no es cerrado de nuevo.

Si la acción biológica es lo suficientemente intensa como para producir la mezcla total de los sedimentos en la zona que actúan, y si esa acción se ha desarrollado en la zona superior del sedimento durante toda la formación de éste, se puede fechar el mismo mediante la aplicación de un modelo específico.

Concretamente, si se cumplen las condiciones anteriormente citadas y el perfil de ^{210}Pb en exceso es lineal en la zona actualmente no afectada por los microorganismos, nosotros podemos

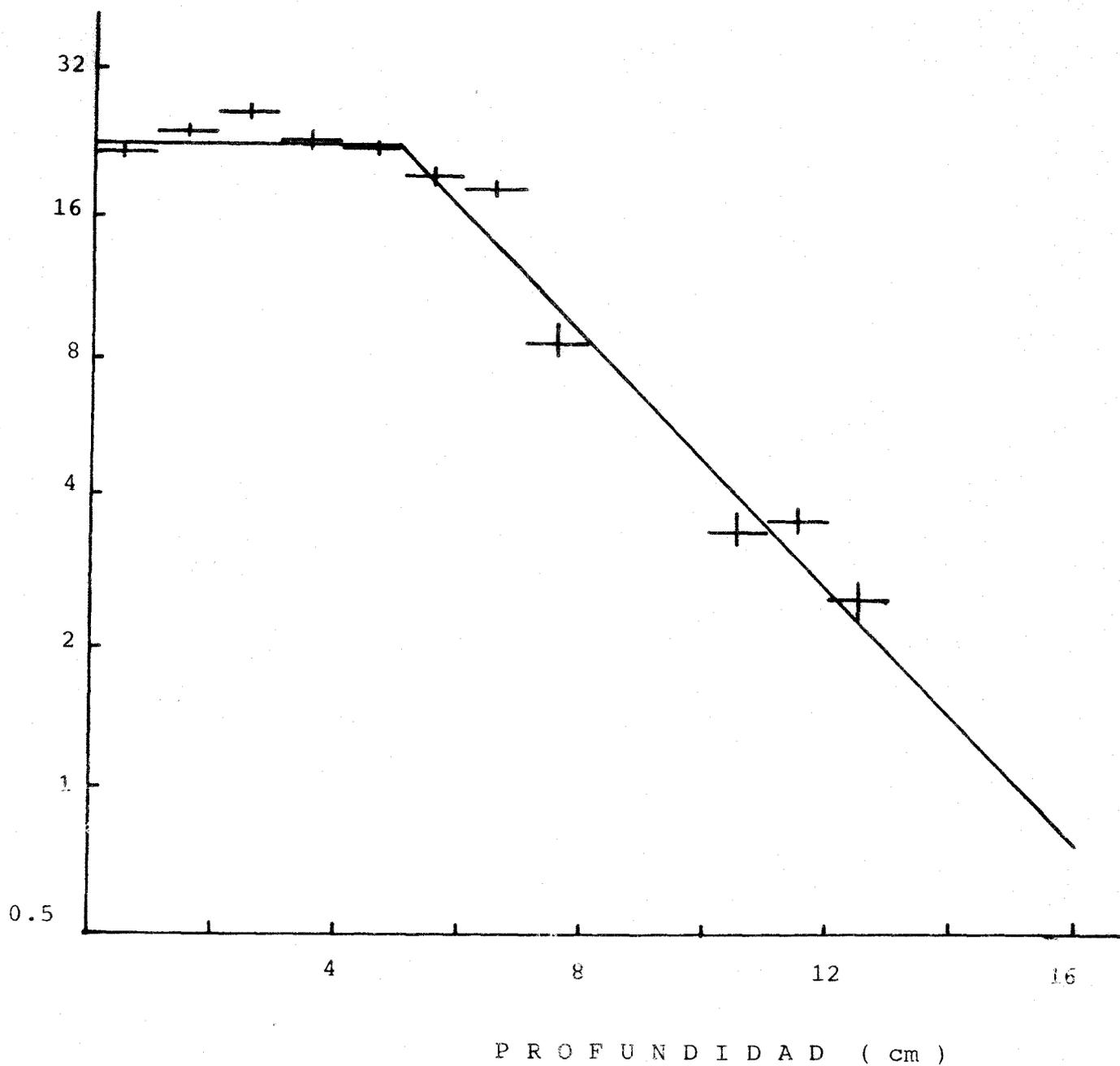


Figura III.31.- Representación típica del perfil de ^{210}Pb en exceso frente a la profundidad, obtenida en un sedimento sometido en sus primeros centímetros a la acción de microorganismos (de Robbins et al. 1975).

aplicar una modificación del modelo C.F:C.S., que denominaremos C.F:C.S.M., y que se encuentra también incluida en el programa MODELOS.

Las condiciones impuestas para la aplicación de este modelo, implican que el valor de la concentración de ^{210}Pb en exceso en la zona de mezcla de espesor S es constante, $C(S)$, y que bajo esta zona de mezcla la concentración de ^{210}Pb en exceso decrece siguiendo la ecuación (Rob 77):

$$C = C(0) e^{-\lambda(z-s)/w} \quad (\text{III.33})$$

ó

$$C = C(0) e^{-\lambda(m-m')/r} \quad (\text{III.34})$$

donde m' es la cantidad de materia acumulada en la zona mezclada.

En este caso, el cálculo de $C(S)$ y $R=W$ ó r a partir de las expresiones generales:

$$C = C(s) e^{-\lambda(z-z')/R} \quad \text{para } z > z' \quad (\text{III.35})$$

y

$$C = C(s) \quad \text{para } z < z' \quad (\text{III.36})$$

($Z \longrightarrow S$ ó m')

pueden realizarse a partir de dos opciones diferentes que se encuentran recogidas en el programa MODELOS.

a) Si el número de datos experimentales en la zona mezclada es menor que el número de datos por debajo de ella, el programa calcula los valores de $C(S)$ y R mediante el ajuste a una línea recta de todos los valores de C_i , por debajo de la zona mezclada, frente a $(Z-Z')$, aplicando el método de los mínimos cuadrados.

b) Si el número de datos en la zona de mezcla es mayor que el número de datos que poseemos por debajo de ella, el programa calcula el valor de $C(S)$ como el valor de la media pesada de los valores de ^{210}Pb en exceso en la zona mezclada. Una vez calculado este valor, el valor de R o velocidad de sedimentación en la zona no mezclada es obtenido aplicando a los valores de C_i , por debajo de la zona de mezcla (en total n puntos) las ecuaciones :

$$R_i = \frac{\lambda (Z - Z')}{\ln \frac{C(S)}{C_i}} \quad \text{y} \quad R = \frac{\sum_{i=1}^n R_i}{n} \quad (\text{III. 37})$$

En este caso y por propagación de errores, si Δ es el error del cociente $C(S)/C_i$, el valor de la incertidumbre de la velocidad de sedimentación, es obtenida por la expresión:

$$\Delta R = \frac{1}{n} \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(R_i \frac{C_i}{C(S)} \frac{\Delta}{\lambda (Z - Z')} \right)^2} \quad (\text{III. 38})$$

Fijado por una de las dos alternativas los valores de $C(S)$ y R , así como sus incertidumbres, el programa calcula el valor de la concentración de ^{210}Pb en exceso en la superficie, $C(0)$. Este valor nos indica el valor constante de la actividad específica de ^{210}Pb en exceso que se ha ido depositando en el sedimento durante su formación, y coincidiría con el valor deducido o calculado

experimentalmente de ^{210}Pb en exceso en la superficie del sedimento, si no hubiera habido mezcla en él. Este cálculo lo realiza a partir de la fórmula (Rob 75):

$$C(o) = C(s) \frac{(R/z' + \lambda)}{R/z'} \quad (\text{III.39})$$

Por último el programa procede al fechado de las diferentes capas del sedimento y al cálculo de sus incertidumbres asociadas ampliando las ecuaciones

$$t_i = z_i/R \quad 0 < z_i < z' \quad (\text{III.40})$$

$$t_i = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{C(s)}{C_i} + \frac{z'}{R} \quad z_i > z' \quad (\text{III.41})$$

y

$$\Delta t_i = \frac{t_i}{R} \cdot \Delta R \quad 0 < z_i < z' \quad (\text{III.42})$$

$$\Delta t_i = \sqrt{\left(\frac{z'}{R} \sigma\right)^2 + \left[\frac{C_i \Delta}{C(s) \lambda}\right]^2} \quad z_i > z' \quad (\text{III.43})$$

donde σ es la incertidumbre en el valor calculado de la velocidad de sedimentación.

De la deducción realizada para este modelo, es obvio que es necesario previamente a su aplicación, el conocimiento con la menor incertidumbre posible del valor del espesor de la zona mezclada. Este valor debe ser fijado estudiando las características biológicas y geológicas de las diferentes capas que forman el sedimento, y a partir de la forma del perfil de ^{210}Pb en exceso.

¿Que ocurre en el caso de que no se puedan asumir las condiciones impuestas para la aplicación del modelo C.F:C.S., en la zona por debajo de la zona mezclada ?. En ese caso es imposible fechar el sedimento.

No obstante Oldfield et al. (Old 84) al desarrollar el modelo C.R.S., han demostrado que si la zona del sedimento que ha sido objeto de mezcla es como máximo el 15% en espesor del total del sedimento donde el ^{210}Pb en exceso es distinto de cero, la aplicación a éste del modelo C.R.S. (hecho un poco artificial pues el sedimento no puede considerarse como un sistema cerrado), puede producir como máximo un error del 10% en el cálculo de las edades.

La explicación es lógica si tenemos en cuenta que el cálculo de las edades en el modelo C.R.S. se realiza a partir de la fórmula :

$$t_L = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{A(\infty)}{A} \quad (\text{III. 44})$$

ya que la existencia de mezcla de sedimentos no influye en el valor de $A(\infty)$ y el valor de A sería sólo ligeramente modificado si la zona de mezcla fuera pequeña en espesor.

En el caso particular de existencia de mezcla de sedimentos, la comprobación de los datos obtenidos es difícil. Sin embargo, es fácil obtener pruebas de la acción biológica en las capas superiores del sedimento de la siguiente manera :

a) Estudiando biológicamente las capas de sedimentos y observando la presencia de microorganismos que han podido ser los causantes de este efecto.

b) Observando la composición geológica de los sedimentos. La acción de mezcla de los microorganismos tiende a uniformizar las características y la composición de la zona de mezcla. Un dato importante también que puede dar evidencia de la existencia de esta mezcla, es la constancia de la proporción de materia orgánica en esa zona.

c) Observando el perfil de ^{137}Cs ó $^{239} \text{ } ^{240}\text{Pu}$ obtenido en este sedimento. La acción de mezcla de los microorganismos no sólo afectará al perfil de ^{210}Pb en exceso, sino también al perfil de estos radionúclidos. Esto se ve en la Figura III.32 (Rob 75), donde se muestran los resultados de ^{137}Cs obtenidos en un sedimento con mezcla de origen biológico en los primeros centímetros, y se comparan con los resultados deducidos del fechado por ^{210}Pb para este mismo sedimento.

Puede ocurrir que la acción biológica sea esporádica o varíe notablemente de intensidad. En este caso, el fechado es imposible.

También puede ocurrir que aunque la intensidad de la acción biológica sea constante, no produzca la mezcla total de la zona afectada. En ese caso el fechado puede ser factible (Rob 77). En efecto, aunque la ecuación representativa de la variación de la actividad con el espesor de la zona de mezcla, sufre modificación o variación con respecto a la mostrada para una mezcla total, la evolución de la actividad en la zona no afectada por ésta, continua siendo expresada por las ecuaciones III.34 y III.35 de forma que un ajuste por mínimos cuadrados de los valores en esta zona nos permite obtener el valor de la velocidad de sedimentación y, a partir de él, las edades de las diferentes

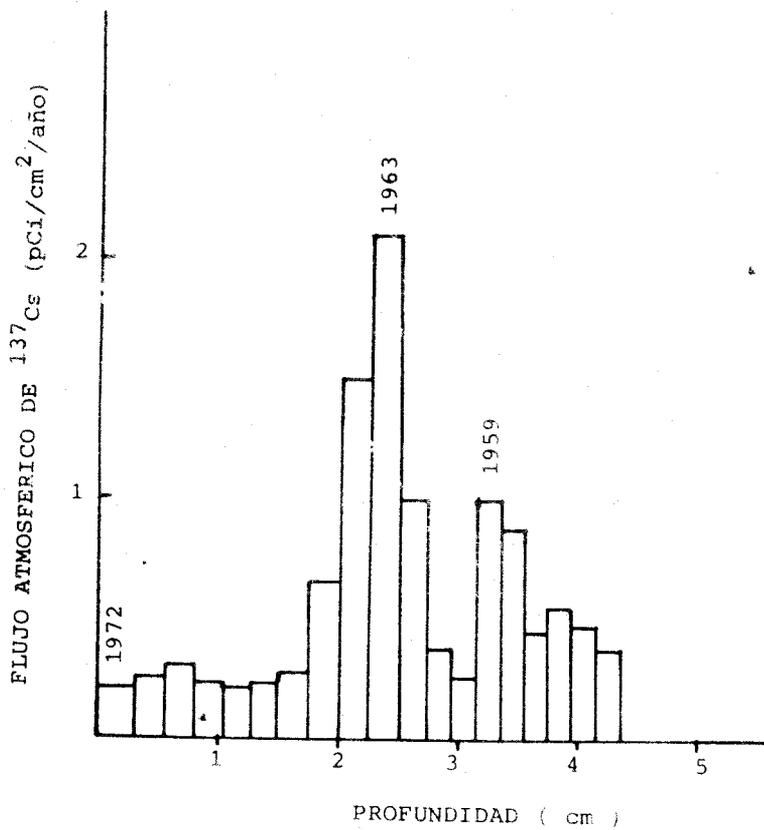
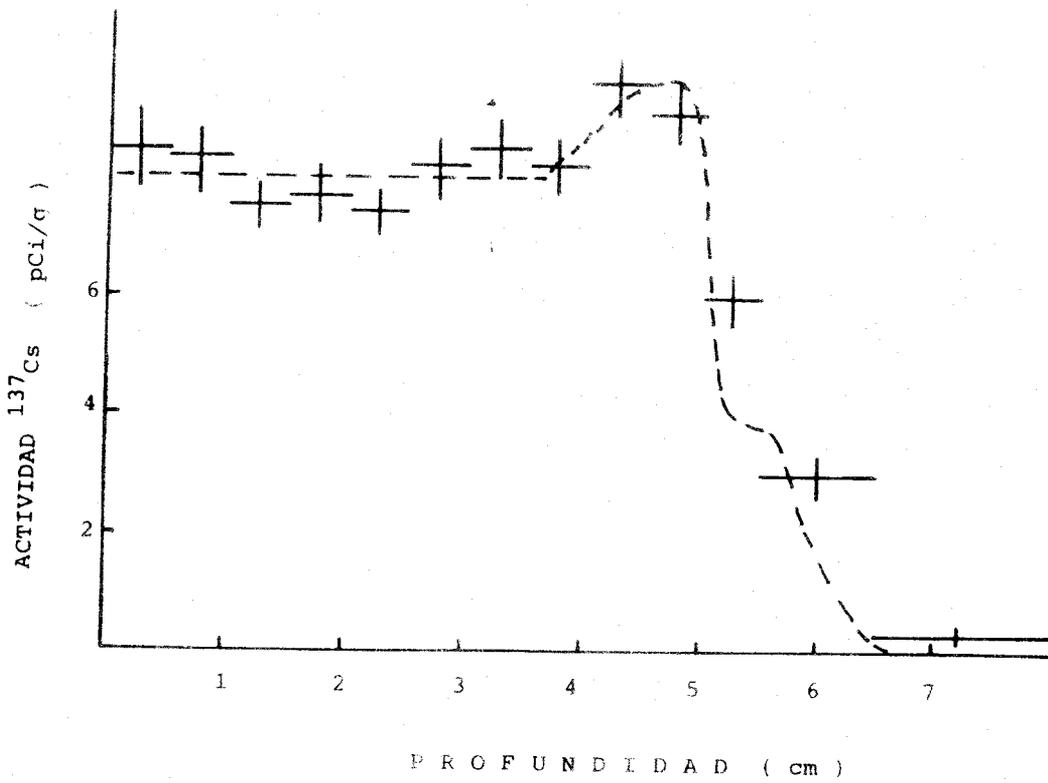


FIGURA III.32.- Representación del perfil de ^{137}Cs , obtenido en un sedimento sometido a la acción de microorganismos, en comparación con los resultados esperados de ^{137}Cs si no hubiera esa mezcla (de Robbins et al., 1975).

capas.

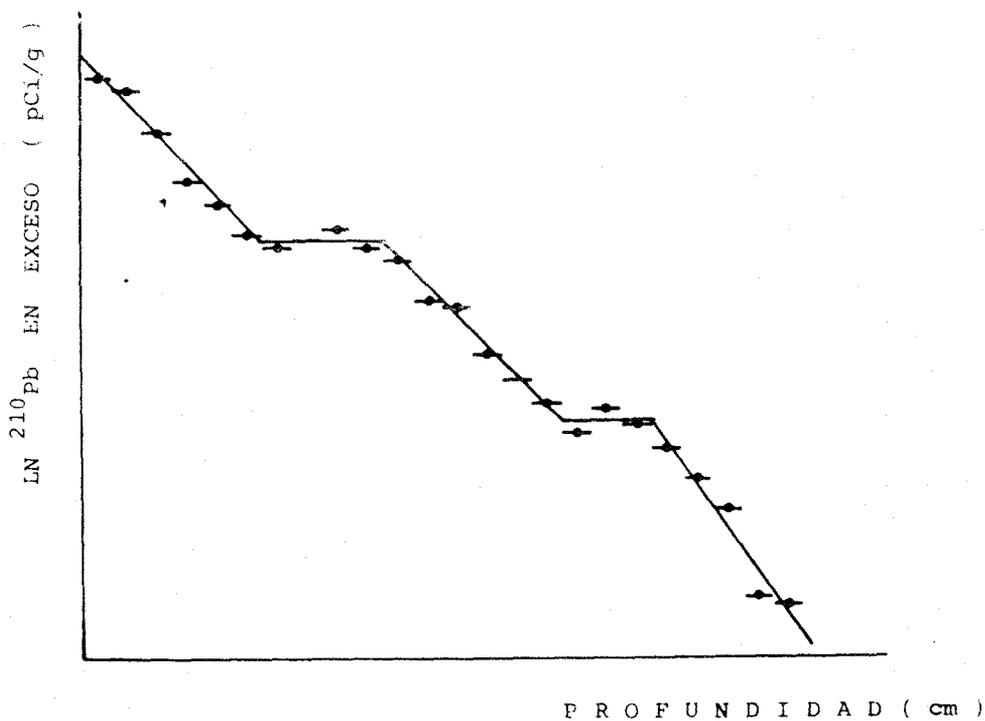
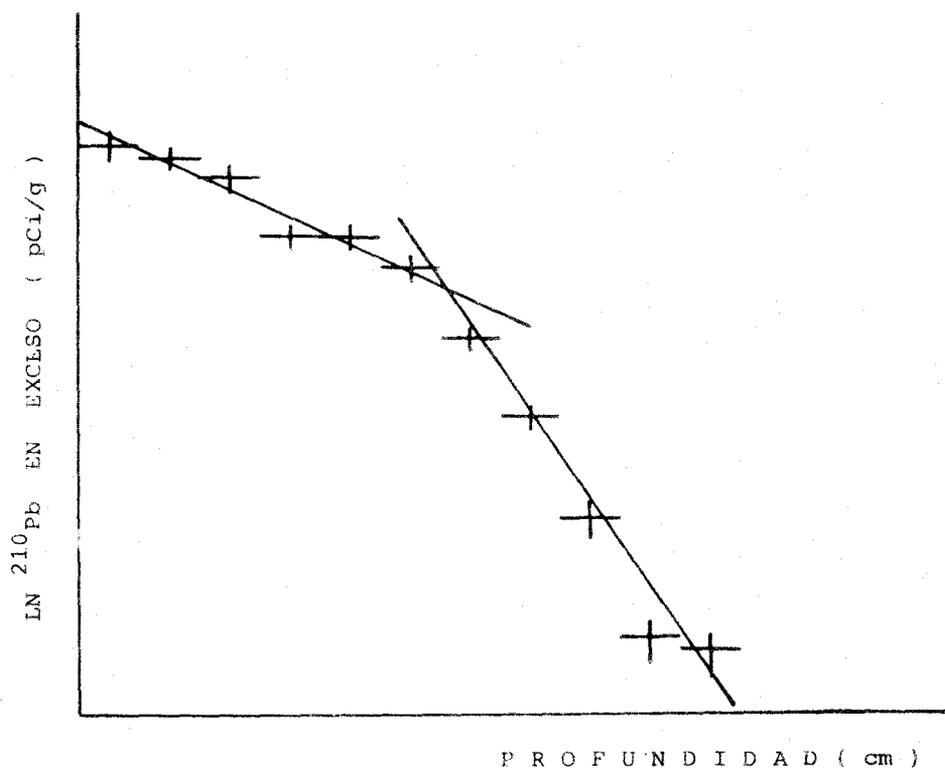
Finalmente, para los casos de sistemas en que es conocido la existencia a) de un cambio abrupto en la velocidad de sedimentación a partir de un espesor fijado, S . (Figura III.33a) ó b) de "lagunas" en la variación de la concentración de ^{210}Pb en exceso con el espesor (Figura III.33b) (Chan 83).

se pueden aplicar algunas de las variantes de los modelos explicados para los sistemas cerrados, atendiendo a las características del perfil obtenido.

En particular, cuando se ha producido un cambio abrupto en la velocidad de sedimentación a partir de un espesor fijado S (cambios bruscos que pueden ser producidos por la variación también abrupta de las condiciones del sistema físico estudiado, como un cambio en el nivel de agua, eliminación de bosques en las zonas colindantes donde el sedimento fué tomado, etc), es posible aplicar variantes de los modelos C.F:C.S. y C.I.C. En el caso por ejemplo de poder aplicarse independientemente a las dos zonas el modelo C.F:C.S. nuestro programa realiza la división de los datos estudiados en dos grupos $Z \leq S$ y $Z > S$, siendo S el espesor donde se produce el cambio brusco) y ambos grupos son ajustados independientemente a dos líneas rectas aplicando el método de los mínimos cuadrados.

En el caso de que el modelo posible de aplicar en ambas zonas fuera el modelo C.I.C. se produce la división de las zonas de forma análoga al modelo C.F:C.S. y se produce el fechado independiente de las dos zonas del perfil. Para el fechado de la segunda zona, se toma como origen temporal, la fecha en que se produjeron los cambios que han inducido a la variación posterior

FIGURA III.33.- Representación del perfil de la fracción de ^{210}Pb en exceso frente a la profundidad a) obtenido en un sedimento en el que se ha producido un cambio abrupto en la velocidad de sedimentación b) obtenido en un sedimento en el que se han producido variaciones esporádicas de la velocidad de sedimentación.



del perfil y que se conocen a través de la historia del sistema físico estudiado.

Obviamente, en este caso, el modelo C.R.S. no es aplicable, pues se parte de la hipótesis de que el cambio producido en el ambiente físico en que se encuentra el sedimento afecta al valor del flujo de ^{210}Pb al sedimento. En el caso de que este valor de flujo no quedara afectado, aunque las variantes de los modelos C.F:C.S. y C.I.C. se podrían aplicar, resultan en algunos casos innecesarias, pues puede aplicarse el modelo C.R.S.

En el caso de que el efecto natural que disturbe o tenga influencia en nuestro sedimento sean acciones físicas como tormentas, huracanes etc, que provoquen un repentino y esporádico incremento de la velocidad de sedimentación (Figura III.33b) son también en general aplicables a estos sistemas variantes de los modelos C.F:C.S. y C.I.C. Estos problemas se suelen presentar en sedimentos marinos, en los que generalmente la actividad específica de ^{210}Pb en exceso no depende de la velocidad de sedimentación por lo que el modelo C.R.S. no puede ser aplicado.

APLICACION A SEDIMENTOS LACUSTRES Y MARINOS.

IV.1.- FECHADO DE SEDIMENTOS.

Hemos estudiado tres sedimentos facilitados por Dr. Farid El-Daoushy. Estos sedimentos han sido colectados en Escandinavia y su situación geográfica queda reflejada en la Figura IV.1. Dos de ellos son de origen lacustre (1,2) y el tercero de origen marino (3).

El primer sedimento estudiado fué tomado en el lago Baresjo, situado en las cercanías de la ciudad del mismo nombre. Es un lago pequeño en extensión (3.5 Has) y es pequeña también la extensión de la zona de drenaje o cuenca de recogida (Se denomina zona de drenaje, a la extensión de terreno que rodea al lago, cuyas aguas tanto superficiales como subterráneas se acumulan finalmente en éste). Es además un lago con poca profundidad (máxima profundidad 1.6 m).

El lago está totalmente rodeado por tierra de cultivo y pastoreo. Mapas antiguos de esta zona indican el dominio de la agricultura ya en el siglo XVII, dominio que ha continuado hasta la actualidad. Muy poca o nula industrialización ha habido en las zonas cercanas al lago en toda su historia.

Por otra parte, la zona de sedimentación del lago está formada por casi 4 metros de tierra arcillosa que cubre 6 metros de turbas.



- 1 LAGO BARESJO
- 2 LAGO KRAGEHOLMSSJON
- 3 SKAGERRAK, COSTA DE GOTEBORG

FIGURA IV.1.- Situación geográfica de los sedimentos que han sido estudiados especialmente en esta memoria. Dos corresponden a sedimentos lacustres (1 y 2) y un tercero corresponde a un sedimento marino (3).

El sedimento estudiado fué tomado en la zona más profunda del lago y su longitud era de 1m. La situación exacta del lugar de su colección es mostrada en la Figura IV.2.

Este sedimento fué tomado en 1983 utilizando un aparato especial de colección que impide la mezcla tanto transversal como longitudinal de sedimentos. Una vez colectado, fué rápidamente congelado para evitar su mezcla y posteriormente dividido en diferentes capas de 2.5 cm de espesor (excepto las dos primeras capas de 2 y 5 cm de espesor respectivamente). Posteriormente a la división del sedimento, las muestras fueron secadas y el % de materia (peso seco) y el % de materia orgánica determinados.

La determinación del peso seco y del % de materia orgánica nos permiten conocer las variaciones de la densidad de materia en el sedimento, para la posterior aplicación, si se considera necesario de correcciones por compactación.

En la Tabla IV.1 se exponen los resultados obtenidos en la medición del % de materia (TV%) y el % de materia orgánica (GF%) para las diferentes muestras en que se ha dividido éste .

El % de materia (TV%) en cada capa, se determina calentando alíquotas de cada una de ellas a 105°C durante 24 horas y observando el porcentaje de peso que permanece despues de este calentamiento. El % de materia orgánica, se determina sometiendo a la muestra que había sido previamente secada a 105°C, a ignición a 550°C durante 1 hora, y calculando el % de materia en peso que desaparece al someterla a este proceso.

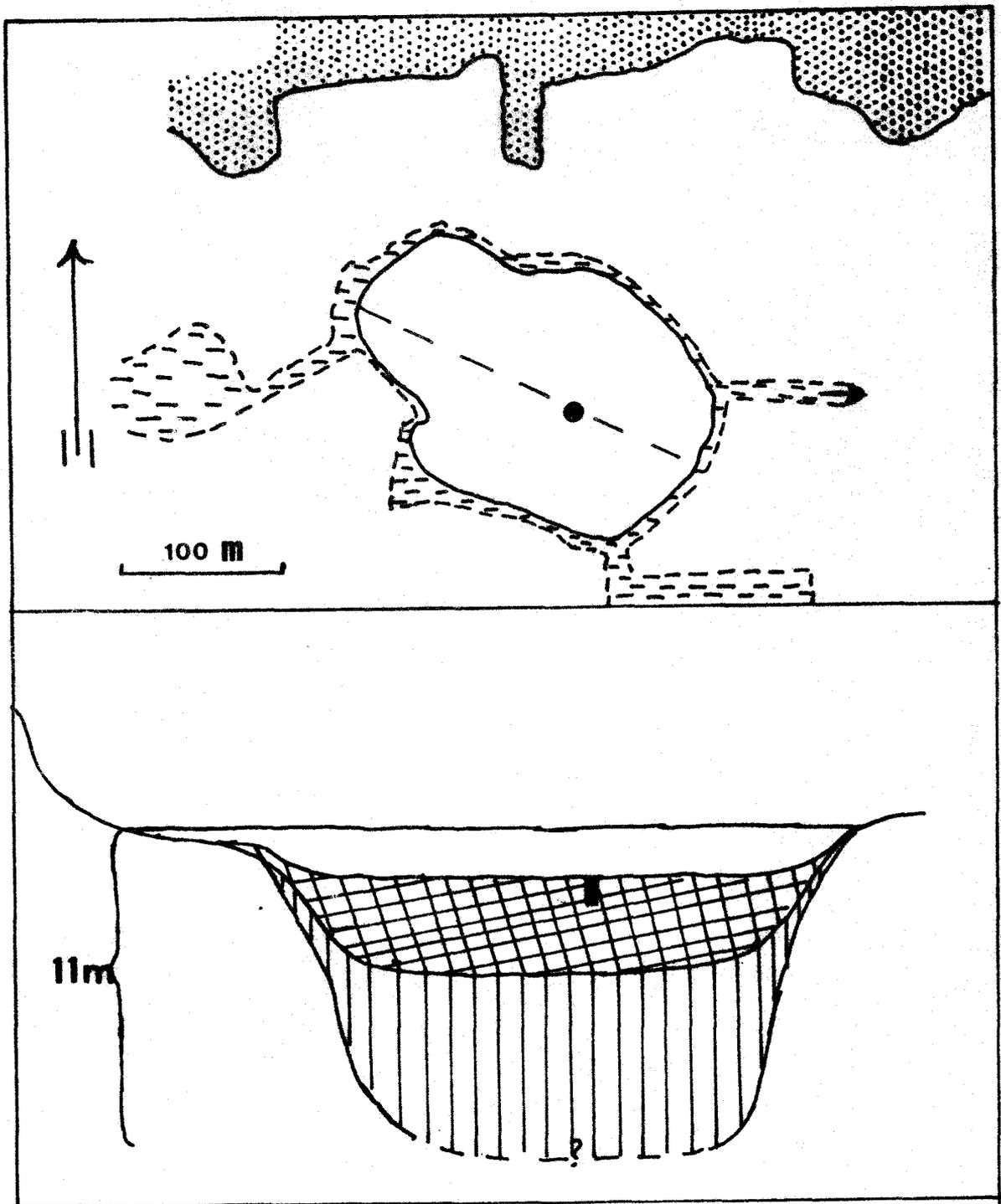


FIGURA IV.2.- Diagrama del lago Bjaresjo, mostrando la localización exacta del sedimento objeto de estudio (Información facilitada por M.J. Gaillard).

Numero de muestra	Profundidad (cm)	TV%	GF%	(g/cm ²)
1	0 - 2	3.6	33.9	0.037
2	2 - 7	6.4	33.7	0.066
3	7 - 9.5	8.0	33.2	0.083
4	9.5 - 12	7.5	32.6	0.078
5	12 - 14.5	9.5	33.1	0.100
6	14.5 - 17	9.1	32.2	0.096
7	17 - 19.5	9.1	30.9	0.095
8	19.5 - 22	8.9	30.5	0.093
9	22 - 24.5	8.9	31.6	0.093
10	24.5 - 27	8.8	33.5	0.092
11	27 - 29.5	9.2	30.4	0.097
12	29.5 - 32	9.8	30.2	0.103
13	32 - 34.5	11.6	29.2	0.123
14	34.5 - 37	12.2	27.7	0.131
15	37 - 39.5	11.0	28.5	0.117
16	39.5 - 42	10.8	30.0	0.115
17	42 - 44.5	13.5	29.4	0.145
18	44.5 - 47	12.8	28.6	0.137
19	47 - 49.5	11.7	27.5	0.125
20	49.5 - 52	11.8	27.0	0.126
21	52 - 54.5	12.0	26.2	0.129
22	54.5 - 57	13.5	24.7	0.146
23	57 - 59.5	13.8	28.2	0.150
24	59.5 - 62	13.6	28.3	0.147

TABLA IV.1.- Valores de % de materia (peso seco) (TV%), del % de materia orgánica (respecto al peso seco) (GF%) y de las densidades en las diferentes capas del sedimento en estudio.

Conocidos TV% y GF% y asumiendo (Dao 81) que el peso específico de la materia inorgánica es 2.5 y de la materia orgánica 1.1, podemos calcular la densidad en las diversas capas del sedimento estudiado tal y como se indica en el apéndice I de esta memoria. Los resultados obtenidos para estas densidades son mostrados también en la Tabla IV.1.

La información sobre la descripción e historia del lago, así como la forma de colección del sedimento y los resultados de TV% y GF% han sido facilitados por M.J. Gaillard (Gai 86).

Por otra parte, en este lago se ha realizado el fechado de un sedimento obtenido en una zona adyacente al sedimento estudiado por ^{210}Pb , aplicando las técnicas de ^{14}C y análisis de polen (Gai 86).

El polen encontrado en los sedimentos puede reflejar los cambios existentes en la vegetación terrestre, así como la introducción de plantas exóticas en determinadas épocas. El polen producido por esta vegetación es transportado fundamentalmente a través de la atmósfera al lago, estuario o mar donde se deposita y es preservado en la columna vertical del sedimento.

Entonces, el estudio y conocimiento del perfil vertical de las concentraciones de los diversos tipos de polen en los sedimentos, nos permiten conocer la evolución temporal de éstos, así como observar los mayores cambios de vegetación que se han producido en la zona circundante al sistema acuoso estudiado, alguno de los cuales pueden ser fechados a partir de datos históricos.

Así hechos históricos como tala de bosques, asociados con la expansión de la agricultura, por ejemplo, serán reconocidos en los sedimentos por un decrecimiento de las concentraciones en el polen de tipo arbóreo acompañado por un incremento del polen de tipo herbáceo. Inversamente, el abandono del campo o de zonas dedicadas a la agricultura por el auge industrial, puede ser reconocido en el sedimento por un decrecimiento del polen de tipo herbáceo y un aumento en el polen de tipo arbóreo.

Obviamente las posibles fechas asignadas para estos efectos variarán con la localización del sistema estudiado y dependerán de la historia en la zona circundante al sistema acuoso estudiado. Una vez que determinadas fechas han sido asignadas a determinadas capas del sedimento, se pueden calcular valores medios de la velocidad de sedimentación.

El fechado por ^{14}C de la parte superior de la turba en nuestro sedimento, permitió calcular una velocidad de sedimentación media de 0.19 cm/año, asumiendo que la velocidad de sedimentación desde esta profundidad (4 m) ha sido constante. Por otra parte, estudios por análisis de polen realizados en el sedimento entre 4 y 5 metros de profundidad han permitido observar un fuerte cambio de concentraciones de polen a 4.5 m, que ha podido ser fechado y a partir del cual ha podido ser estimada una velocidad de sedimentación media de 0.25 cm/año.

Por último y también por M.J.Gaillard han sido realizadas medidas de susceptibilidades magnéticas en el sedimento, no observándose en los valores obtenidos variaciones o incrementos apreciables en la zona a fechar por ^{210}Pb . La utilidad de estas medidas de susceptibilidad magnética será explicada

posteriormente.

Una vez conocidas las características del sedimento y su zona de colección, se procedió al fechado del sedimento por ^{210}Pb . Para ello se determinó la actividad específica de ^{210}Pb en un total de 16 muestras, correspondientes a los primeros 55 cm de éste. Esta determinación se realizó aislando indistintamente el ^{210}Pb por la técnica de Eakins o por el nuevo método químico y midiendo las muestras formadas en el sistema de espectrometría alfa. En este sedimento no se procedió a la medida de ^{225}Ra .

Como trazador fué utilizada una solución de ^{210}Po de actividad 4.801 ± 0.211 pCi/ml calibrada el 29 de Mayo de 1983. Al calcular las actividades no se hicieron correcciones por fondo, debido a que las muestras fueron por lo general activas, 3 c.p.m., mientras que el fondo sólo alcanza 1 c.p.h.

Los resultados obtenidos se dan en la tabla IV.2. La actividad de ^{210}Pb en pCi/g se da en la columna 5, mientras que la profundidad correspondiente a la muestra analizada y la masa de ella tratada se dan en las columnas 2 y 3, respectivamente. La actividad de cada muestra ha sido calculada aplicando a cada uno de los espectros obtenidos el programa CAPAS, ya explicado en la sección III. Un espectro obtenido en la medición de una de estas muestras es mostrado en la Figura IV.3.

Los valores de las actividades específicas de ^{210}Pb total en función de la profundidad de la muestra analizada, son mostrados en la Figura IV.4. A partir de esta figura, y de los datos mostrados en la Tabla IV.2, hemos estimado el valor de la fracción ^{210}Pb en equilibrio en todo el sedimento basandonos en los valores de las dos últimas capas medidas (separadas entre sí

1	0 - 2	1.016	2	6.35 ± 0.33
2	2 - 7	1.020	2	4.95 ± 0.29
4	9.5 - 12	1.978	3	5.30 ± 0.31
5	12 - 14.5	1.023	1.5	5.09 ± 0.31
6	14.5 - 17	1.045	1.5	5.23 ± 0.32
7	17 - 19.5	1.009	1.5	4.76 ± 0.27
8	19.5 - 22	1.966	3	4.32 ± 0.24
9	22 - 24.5	1.042	1.5	3.89 ± 0.24
10	24.5 - 27	1.038	1.5	3.89 ± 0.24
11	27 - 29.5	1.034	1.5	3.53 ± 0.21
12	29.5 - 32	2.080	2	3.11 ± 0.17
13	32 - 34.5	1.995	2	3.12 ± 0.17
14	34.5 - 37	2.103	2	3.00 ± 0.16
15	37 - 39.5	2.003	2	2.74 ± 0.15
18	44.5 - 47	1.993	2	2.56 ± 0.13
21	52 - 54.5	1.996	2	2.60 ± 0.13

TABLA IV.2.- Valores de las actividades específicas de ^{210}Pb total (en pCi/g) obtenidos en las diferentes capas del sedimento Bjaresjo, aplicando indistintamente algunos de los métodos de determinación de ^{210}Po . Información sobre la cantidad de materia analizada y cantidad de trazador utilizado en cada análisis es también incluida.

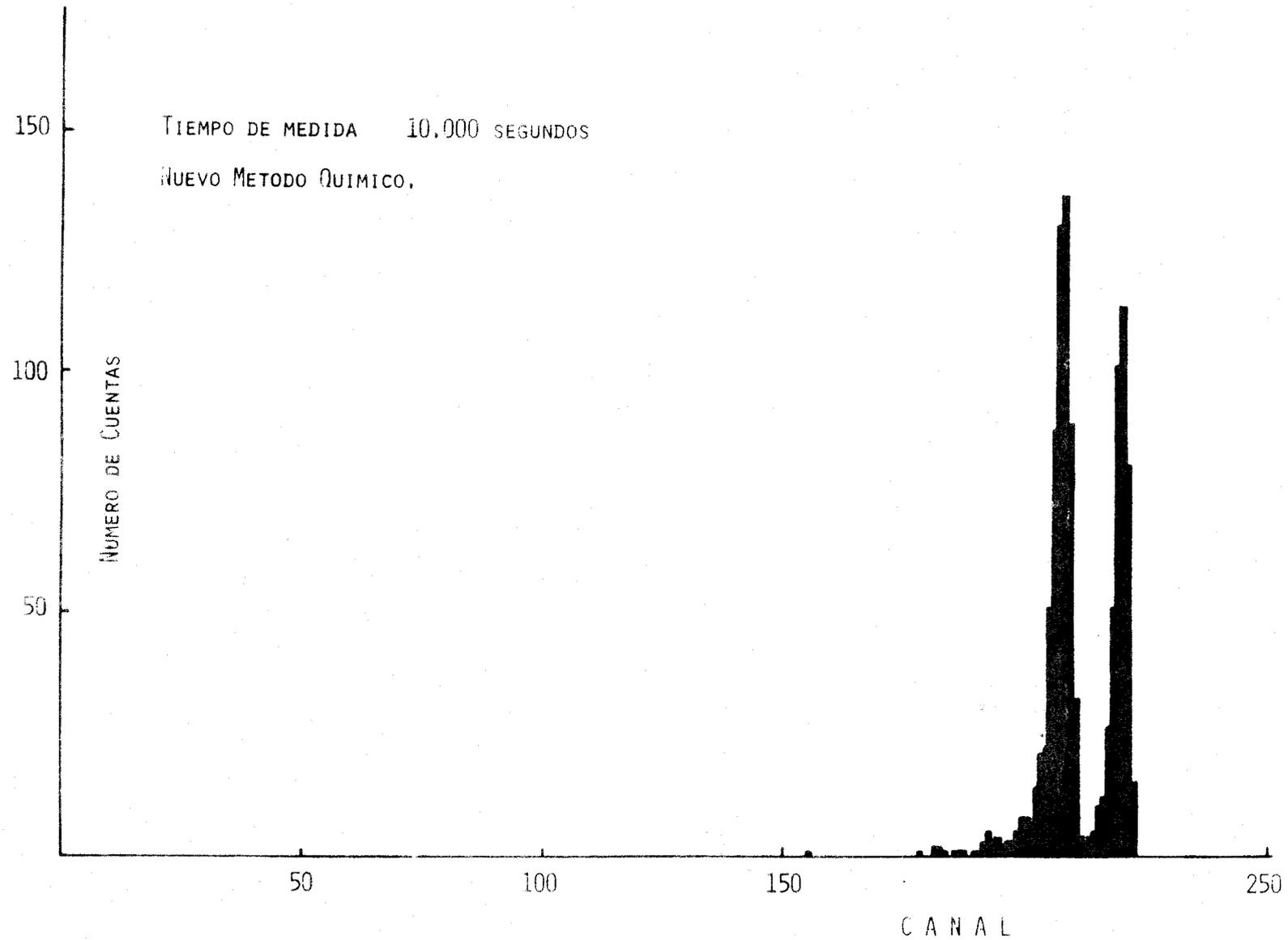


FIGURA IV.3.- Espectro alfa obtenido en el análisis de Po-210 de una muestra perteneciente al sedimento Bjaresjo. El método de extracción y aislamiento utilizado es el de calcinación húmeda.

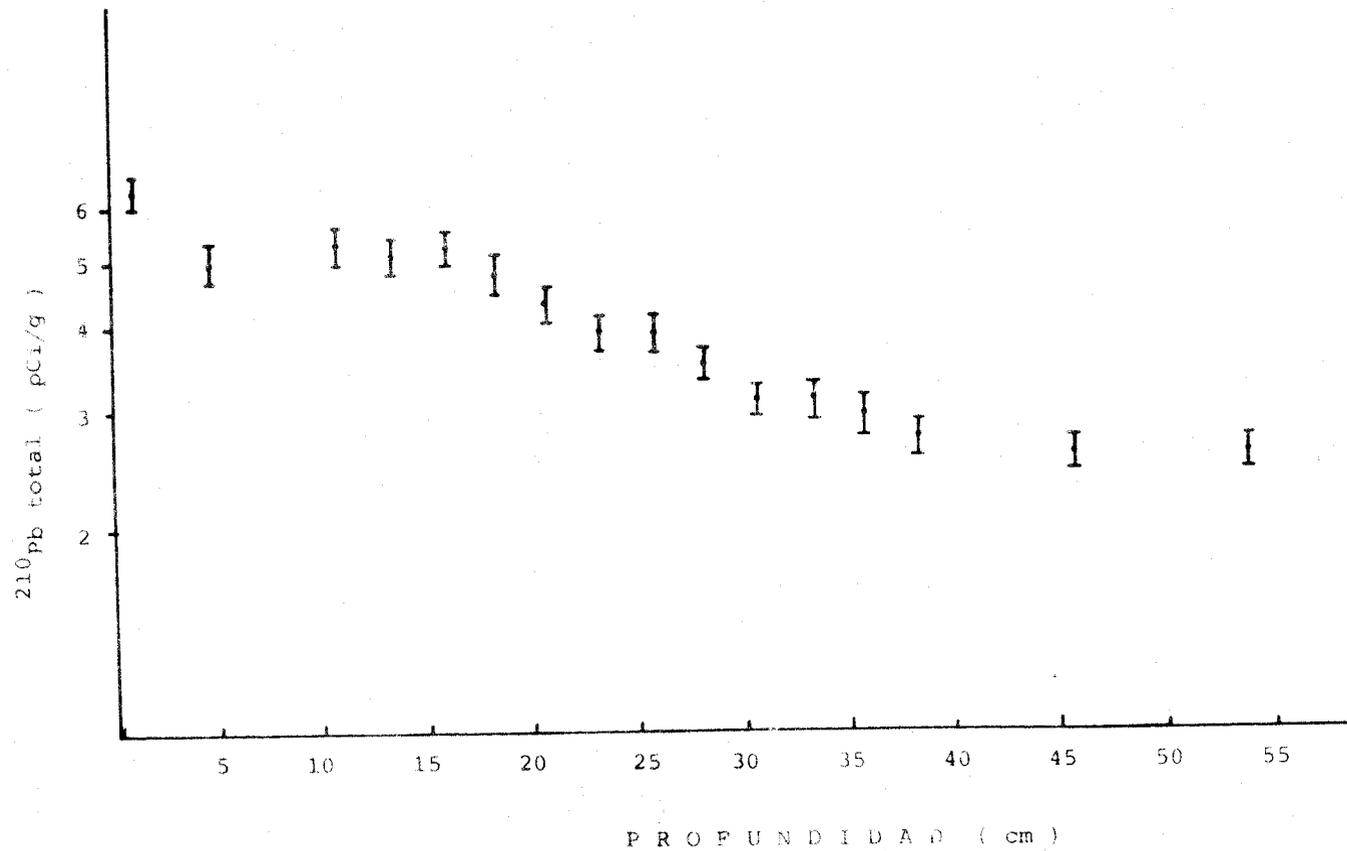


FIGURA IV.4.- Representación de los valores de las actividades específicas de Pb-210 total en función de la profundidad, para el sedimento del lago Bjaresjo.

unos 10 cm), en el que el valor del ^{210}Pb total permanece constante.

Realizando una media aritmética de las actividades específicas de ^{210}Pb presentes en las muestras 18 y 21, hemos adoptado como valor de la fracción ^{210}Pb en equilibrio para este sedimento:

$$2.58 \pm 0.09 \text{ p a/g}$$

A partir de este valor, teniendo en cuenta que :

$$^{210}\text{Pb en exceso} = ^{210}\text{Pb total} - ^{210}\text{Pb en equilibrio}$$

y asumiendo que el valor de ^{210}Pb en equilibrio es constante en todo el sedimento, hemos podido calcular el valor de ^{210}Pb en exceso para cada capa. Los valores de este ^{210}Pb en exceso son representados en función de la profundidad en la Figura IV.5.

De la representación mostrada en esta Figura, lo primero que se puede observar es la existencia de dos zonas bien definidas en el sedimento. Una primera zona, de aproximadamente 15 cm de espesor, en la que los valores de ^{210}Pb presentan sorprendentemente cierta constancia (aunque con algunas irregularidades) en el valor de la actividad específica de ^{210}Pb , y una segunda zona en que se produce la caída prácticamente lineal (notese que la representación es semilogarítmica) de la actividad específica de ^{210}Pb respecto a la profundidad del sedimento.

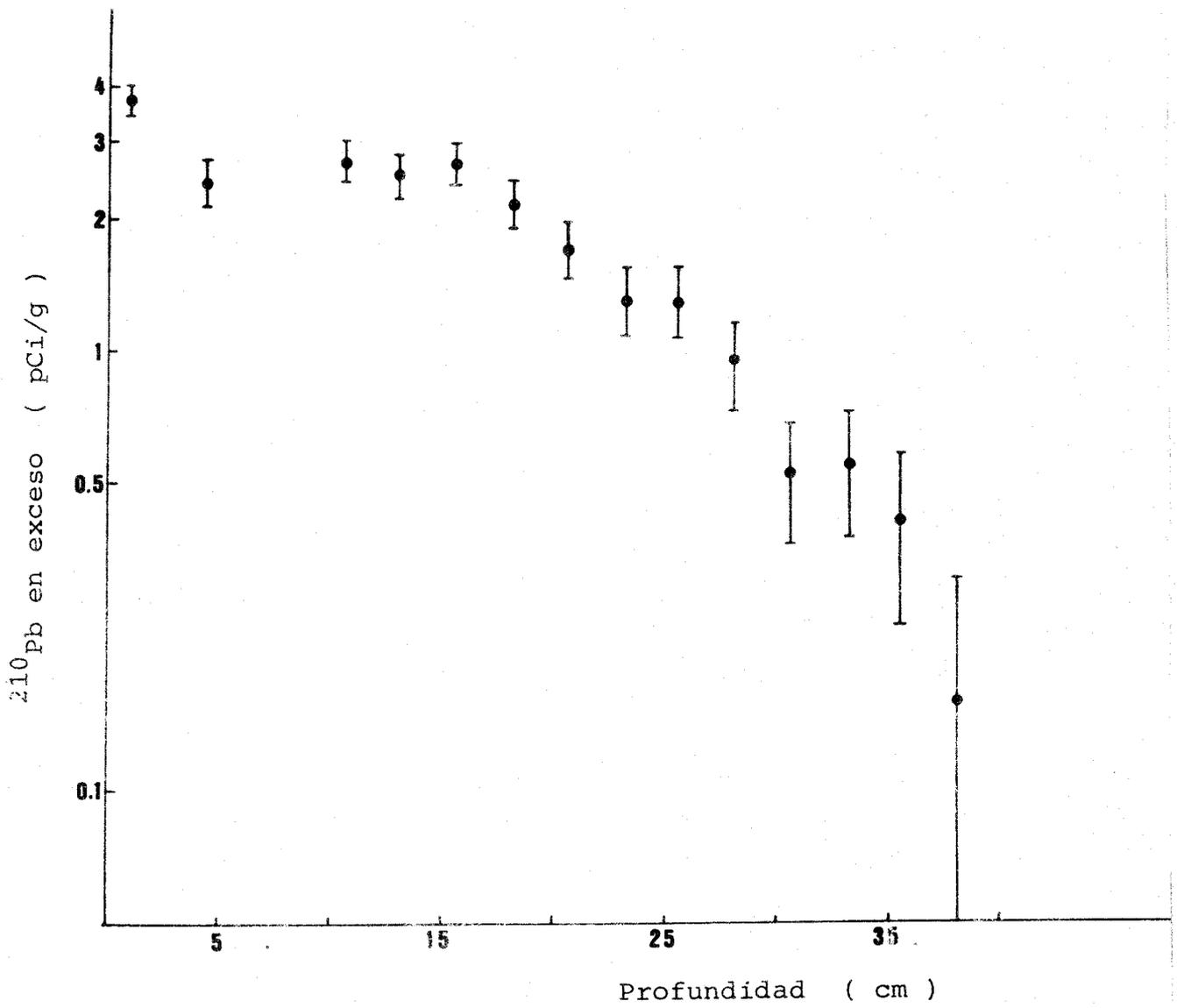


FIGURA IV.5.- Representación de los valores de las actividades específicas de Pb-210 en exceso en función de la profundidad, para el sedimento del lago Bja-resjo.

Varios son los factores que pueden explicar los valores obtenidos en la primera zona del sedimento (disolución, mezcla por actividades biológicas, aumento de la razón de sedimentación, etc). Desgraciadamente no poseemos ningún método alternativo de fechado en la zona especial " conflictiva ". Por ello, previamente a la elección del modelo, vamos a observar si los datos obtenidos presentan cierta consistencia y nos permiten obtener información que concuerda con la que ya poseemos.

A partir de los datos obtenidos en la segunda zona de nuestro sedimento, y mediante un ajuste de los valores de la concentración de ^{210}Pb en exceso frente al espesor a una línea recta, por el método de los mínimos cuadrados, hemos podido deducir en esa zona un valor medio de la velocidad de sedimentación, o lo que es lo mismo, centímetros de materia acumulada por año. Si el ajuste se produce sin el peso de los datos, el resultado obtenido para esta velocidad de sedimentación es de :

$$W = 0.27 \pm 0.03 \text{ cm/año}$$

No obstante, y teniendo en cuenta el hecho de que los errores relativos de las muestras son muy diferentes (para la realización de este ajuste han sido utilizados los datos de las muestras 7 a 15) este ajuste es mucho más correcto si se pesan los valores de las actividades específicas por la inversa de su error relativo al cuadrado. En este caso el valor de la velocidad de sedimentación obtenido es:

$$W = 0.32 \pm 0.03 \text{ cm/año}$$

Los ajustes realizados, tanto el pesado como el no pesado son mostrados, conjuntamente a los datos experimentales, en la Figura IV.6. Además en esta figura se muestran las trayectorias que deberían seguir los valores de las actividades específicas de ^{210}Pb si la velocidad de sedimentación fueran las estimadas por el análisis de polen o por el fechado por ^{14}C , tomando el origen de estas trayectorias en la profundidad donde asumimos que empieza el decaimiento lineal del ^{210}Pb en exceso que es donde corta la trayectoria del ajuste pesado de estos datos.

El hecho de que el valor de la velocidad de sedimentación obtenido por la técnica de ^{210}Pb ($W=0.32$ cm/año) sea superior a las velocidades de sedimentación determinadas por análisis de polen y por ^{14}C , tiene dos explicaciones que no se autoexcluyen:

a) En primer lugar, que debido a la mayor actividad humana en la última centuria, la velocidad de sedimentación ha sufrido aumento en la zona superior del sedimento. A este respecto hay que indicar el hecho de que la determinación de las velocidades medias en este lago por análisis de polen y ^{14}C se han determinado a partir de datos obtenidos a profundidades muy superiores a la de ^{210}Pb .

b) Y en segundo lugar, el hecho de que para la estimación de las velocidades de sedimentación por análisis de polen y por ^{14}C , no se ha tenido en cuenta el fenómeno de compactación. Este fenómeno hace que progresivamente con la profundidad los sedimentos acumulados por año ocupen menos volumen y que por lo tanto no sea lo más correcto exponer las velocidades de sedimentación en unidades de profundidad por unidad de tiempo, pues estimaciones realizadas de esta velocidad en las capas más

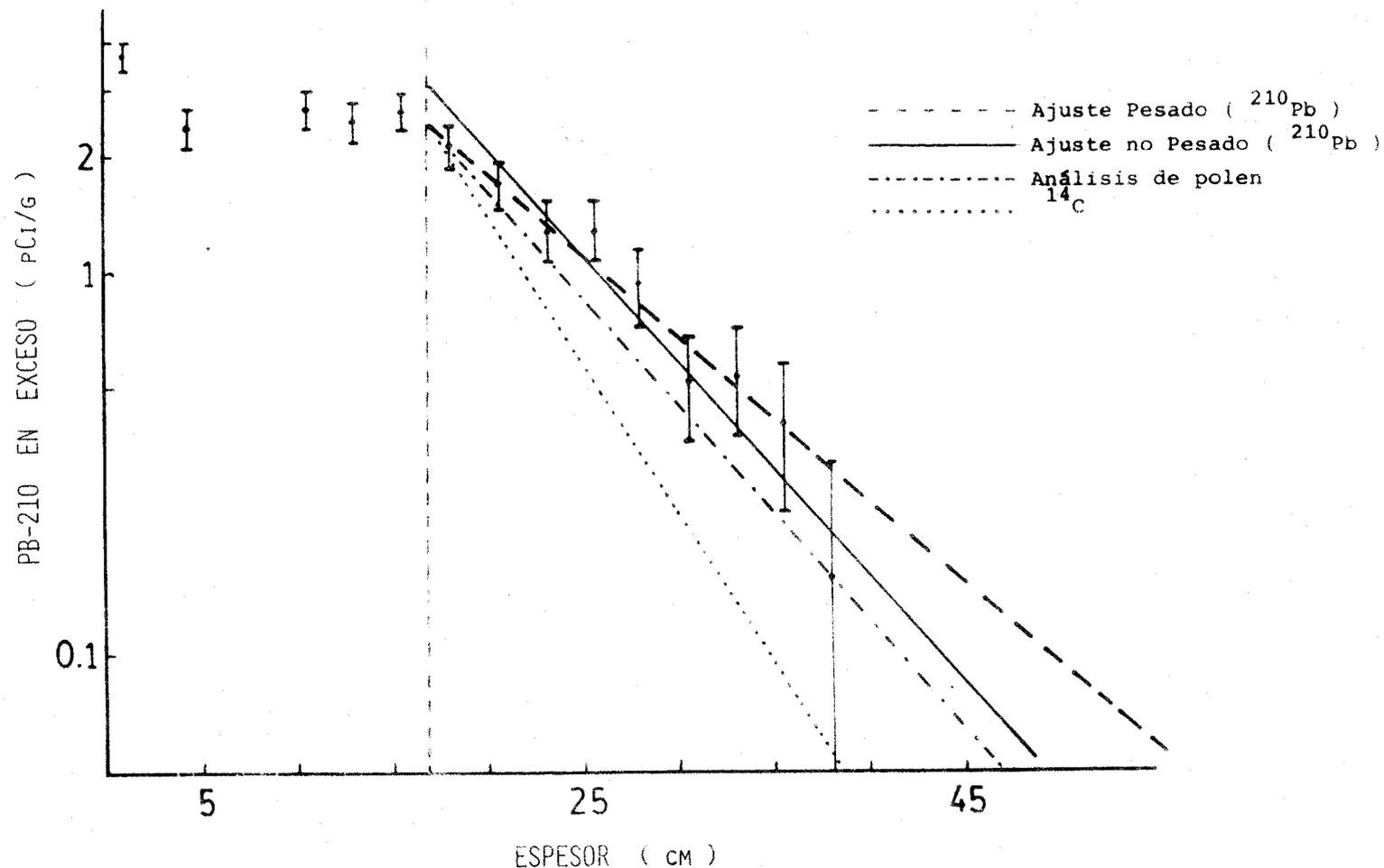


FIGURA IV.6.- Ajuste pesado y no pesado de los valores de ^{210}Pb en exceso frente a la profundidad, a partir de los datos obtenidos en la segunda zona ($z > 17$ cm) de nuestro sedimento. Se muestran también las trayectorias que deberían seguir los valores de las actividades específicas de Pb-210, si las velocidades de sedimentación fueran las estimadas en el análisis de polen o por el fechado por ^{14}C .

profundas de los sedimentos estarán infravaloradas respecto a las estimadas con datos de las capas menos profundas.

Teniendo en cuenta estos dos puntos, y los datos deducidos de la velocidad de sedimentación por los diferentes métodos, podemos concluir que los datos obtenidos a partir del estudio del perfil de ^{210}Pb son concordantes con los obtenidos con otros métodos de fechado, y que por lo tanto es correcto el intento de fechado de las diversas capas de sedimentos por esta técnica.

Para evitar el efecto de compactación resulta más correcto representar los valores de la actividad específica de ^{210}Pb en exceso frente al espesor másico o cantidad acumulada de materia por unidad de area (g/cm^2). Esta representación es mostrada en la Figura IV.7, observandose obviamente las mismas zonas que en la representación de la Figura IV.5. El ajuste lineal de la segunda zona por el método de los mínimos cuadrados nos permite obtener unos valores de las velocidades de sedimentación r (en $\text{mg.cm}^{-1}\text{a}^{-1}$) que son expresados a continuación:

- Ajuste pesado $r = 30.2 \pm 3.1 \text{ mg cm}^{-1} \text{ a}^{-1}$
- Ajuste no pesado $r = 26.4 \pm 3.0 \text{ mg cm}^{-1} \text{ a}^{-1}$

Ambos ajustes son mostrados también en la figura IV.7.

También a partir de los datos de ^{210}Pb en exceso, hemos podido calcular la actividad $A(\infty)$ de ^{210}Pb en exceso por unidad de area en todo el sedimento. Su valor es

$$A(\infty) = \sum_{(i)} A(i) = 572 \text{ pCi cm}^{-2}$$

lo que nos permite calcular el valor medio del flujo de ^{210}Pb en exceso, ya que como vimos en el modelo C.R.S. $A(\infty) = \phi/\lambda$) y cuyo valor es:

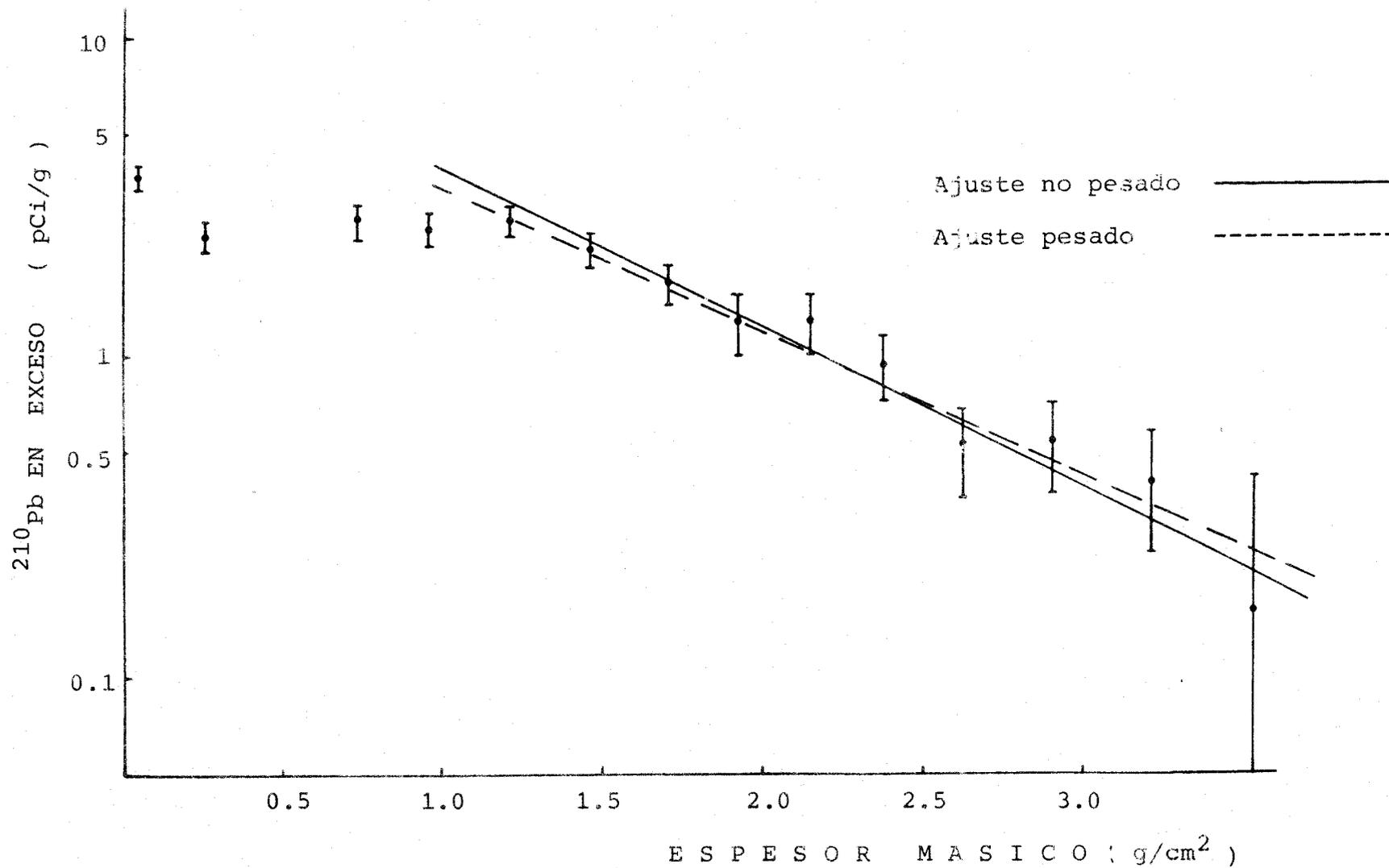


FIGURA IV.7.- Representación de los valores de las actividades de Pb-210 en exceso en función de la cantidad acumulada de materia en el sedimento en estudio. Se muestran también los ajustes (pesado y no pesado) realizados en la zona de decaimiento de esta fracción de Pb-210.

$$\phi = 0.18 \text{ } \mu\text{Ci cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$$

Este valor de flujo (recordando que suele ser fundamentalmente atmosférico) concuerda con el rango de valores obtenidos para sedimentos lacustres en Escandinavia (Dao 86a).

Una vez que a partir de los cálculos de la velocidad de sedimentación y del flujo de ^{210}Pb en exceso, hemos comprobado la consistencia de nuestros datos con los obtenidos con otras técnicas de fechado, estamos ya en disposición de estudiar y elegir el modelo de fechado que más concuerde en nuestro sedimento para la estimación de las edades de las diferentes capas que lo forman.

Para ello, es necesario explicar el fenómeno causante de la constancia de la actividad específica de ^{210}Pb en la primera zona de nuestro sedimento.

Una primera explicación de este perfil se puede hacer a partir de tres hipótesis diferentes :

- Un incremento abrupto de la velocidad de sedimentación, que haya producido una disminución progresiva de la actividad específica de ^{210}Pb en exceso, en cuyo caso el modelo adecuado para el fechado es el modelo C.R.S.

- La existencia de una mezcla de las capas superiores del sedimento por la acción de microorganismos durante su formación, en cuyo caso el modelo adecuado para el fechado, teniendo en cuenta la forma del perfil , sería la variante del modelo C.F:C.S.

- La existencia de una disolución de ^{210}Pb en exceso en las primeras capas (por disolución en la columna de agua de parte del ^{210}Pb en exceso depositado o por la no deposición de éste). En este caso el modelo a aplicar, sería la variante del modelo C.F:C.S. para el caso de disolución.

La primera de las hipótesis reseñadas, puede quedar descartada en base a la información adicional que poseemos. Efectivamente, ni la historia de los alrededores al sistema físico estudiado, ni las medidas de susceptibilidades magnéticas realizadas en el sedimento estudiado, nos hacen pensar en la existencia de un cambio brusco en la velocidad de sedimentación.

Este cambio en la velocidad de sedimentación sería tan brusco, que alcanzaría valores de hasta el doble de los obtenidos en la zona no conflictiva , como se observa en la Figura IV.8, donde se muestran los valores de la velocidad de sedimentación medios que se obtendrían en cada espesor aplicando el modelo C.R.S. La forma de cálculo de estas velocidades temporales de sedimentación se encuentra reflejada en detalle en la referencia (Old 84).

Un cambio o incremento en la velocidad de sedimentación hasta valores dobles de los obtenidos con anterioridad, serían provocados por un fuerte incremento en la erosión en la zona adyacente al sistema acuoso estudiado. Esto produciría unos incrementos de los valores de la susceptibilidad magnética a estos espesores, que no han sido encontrados en nuestro estudio. Tampoco ha habido en los alrededores del sistema acuoso estudiado una disminución considerable y abrupta de las zonas forestales, ni cambios de nivel de agua en el lago, que pueden explicar este

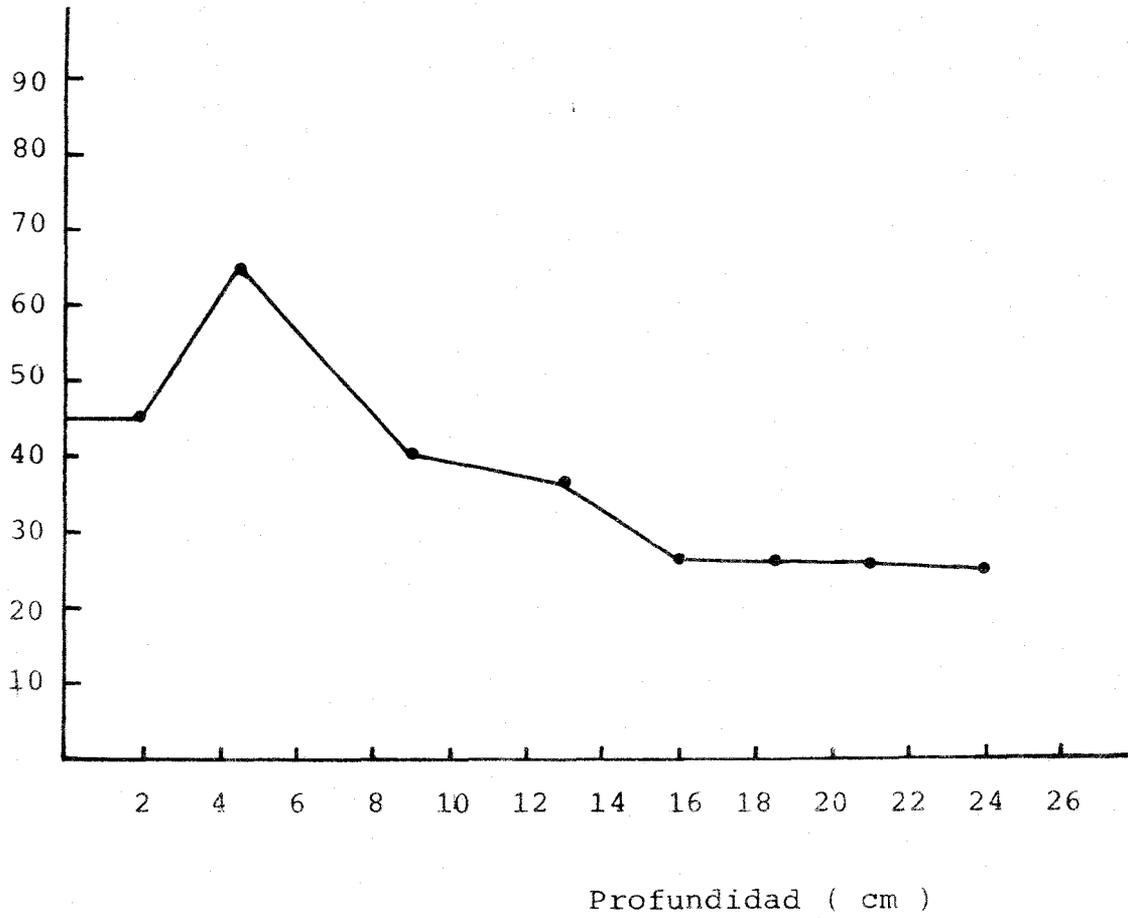


FIGURA IV.8.- Valores estimados de las velocidades de sedimentación a diversas profundidades del sedimento del lago Bjaresjo, si se considerara aplicable a éste el modelo C.R.S.

posible incremento de sedimentación. Por todo ello, esta hipótesis quedó descartada.

Para la elección entre las otras dos hipótesis, se han realizado estudios preliminares biológicos en pequeñas alícuotas de las muestras, que indican la existencia de raíces de plantas, pero cuya distribución y concentración no nos permiten asegurar que hayan producido una alteración tan considerable en el sedimento. Desgraciadamente, por otra parte, la cantidad de masa tomada para cada capa fué muy pequeña, lo que imposibilitó después de haber realizado el estudio de ^{210}Pb , las medidas de ^{137}Cs , que nos podían haber dado suficiente información para soportar cualquier hipótesis.

No obstante, y considerando que los modelos que se asumirían en las dos posibles hipótesis, producirían el idéntico fechado de nuestro sedimento, no tiene en nuestro objetivo físico una vital importancia el conocer cual de las dos hipótesis es la más apropiada, ya que en ambos modelos se parte de la suposición de que la velocidad de sedimentación en la zona conflictiva es similar a la deducida en la zona no conflictiva.

Por ello, a partir de uno de estos dos modelos, hemos procedido al fechado del sedimento, mediante la aplicación de la variante de compactación y a partir de los valores de la velocidad de sedimentación media deducidos en la zona no conflictiva. Los valores obtenidos para las diferentes capas en este fechado son mostrados en la Tabla IV.3.

<u>MUESTRA</u>	<u>MODELO C.F:C.S (años)</u>	<u>MODELO C.I.C (años)</u>
0 - 2 cm	3.14 ± 0.35	3.14 ± 0.35
2 - 7 cm	14.10 ± 1.55	14.10 ± 1.55
9.5 - 12 cm	33.69 ± 3.70	33.69 ± 3.70
12 - 14.5 cm	41.53 ± 4.56	41.53 ± 4.56
14.5 - 17 cm	49.36 ± 5.42	49.36 ± 5.42
17 - 19.5 cm	57.33 ± 4.55	58.29 + 4.53 - 3.98
19.5 - 22 cm	65.38 ± 4.91	65.65 + 5.04 - 4.36
22 - 24.5 cm	72.88 ± 5.48	74.73 + 6.74 - 5.57
24.5 - 27 cm	80.73 ± 6.26	-----
27 - 29.5 cm	88.54 ± 7.16	85.07 + 8.84 - 6.93
29.5 - 32 cm	96.37 ± 8.15	103.99 + 13.42 - 9.43
32 - 34.5 cm	105.71 ± 9.19	103.14 + 13.53 - 9.50
34.5 - 37 cm	113.81 ± 10.28	111.51 + 18.78 - 11.80
37 - 39.5 cm	121.03 ± 11.44	142.18 + ∞ - 18.15
44.5 - 47 cm	-----	-----
52 - 54.5 cm	-----	-----

TABLA IV.3.- Edades de las diferentes capas del sedimento del lago Baresjo, calculadas aplicando los modelos C.F:C.S y C.I.C.

La buena linealidad en la representación de ^{210}Pb en exceso de la zona no afectada, queda remarcada si basandonos en las fechas obtenidas para la primera zona, procedieramos en la segunda a la aplicación del modelo C.I.C. Los resultados obtenidos muestran una gran concordancia tal y como se muestra también en la misma Tabla IV.3.

Una mayor idea de cual es quizás el efecto que pueda explicar este perfil, aunque su conocimiento no va a influir en el fechado ya realizado, podrá ser obtenido quizás con más detalle a partir de los datos sobre valores de flujo de ^{210}Pb en exceso en un lago cercano, el cual será estudiado a continuación, y del estudio especial sobre algunas de las muestras del sedimento estudiado, que se realizará en la sección V.

SEDIMENTO MARINO DE LAS COSTAS DE GOTEBCRG.

El método de fechado por ^{210}Pb , puesto a punto en nuestro laboratorio, no es sólo aplicable a sedimentos de origen lacustre, tal y como se ha mostrado ya en el sedimento anterior, sino también a sedimentos marinos. Sin embargo, en general, estos estudios son algo más complejos. No obstante, un especial interés nos movía al estudio de algún sedimento marino, debido a la cantidad de costas que posee nuestro país, y su posible aplicación en estudios ecológicos de éstas.

El sedimento marino estudiado fué tomado en 1984 en el Mar del Norte, junto a las costas de la ciudad de Goteborg. Su separación de la costa era de 20 Km y la profundidad a que fué tomada el sedimento fué de 96 m.

Debido a esta gran profundidad sólo fué posible coleccionar 20 cm del sedimento a los geólogos que nos facilitaron las muestras, para evitar que un intento de aumentar la profundidad de la muestra a tomar produjera la mezcla o no colección completa de las capas superiores. Una vez obtenido este sedimento, y una vez que fué congelado para la mayor facilidad de división y para impedir movimientos en él, éste fué subdividido en muestras de 0.5 cm de espesor para su estudio por ^{210}Pb .

Alícuotas representativas de estos espesores fueron agrupadas en intervalos de 2 y 1 cm respectivamente, para la determinación de los valores de % de materia (TV%) y los valores de % de materia orgánica (GF%), para poder deducir de ellos los valores de la densidad de materia a las diferentes profundidades. Los valores de TV% y GF% fueron determinados en nuestro laboratorio de forma análoga a la indicada con anterioridad para

otros sedimentos, y los valores de la densidad, fueron calculados como se expresa en el Apéndice I. Los resultados obtenidos para estas magnitudes son mostrados en la Tabla IV.4.

De los resultados obtenidos, se puede observar :

a) Que aumenta en proporción la cantidad de materia en los sedimentos respecto a los valores obtenidos para sedimentos lacustres, mientras que la proporción de esta materia que es materia orgánica disminuye notablemente. Esto hace que la densidad en estos sedimentos aumente considerablemente respecto a los lacustres, tal y como se observa al comparar los resultados obtenidos en el sedimento del lago Bjaresjo a las mismas profundidades.

y b) Que se produce un aumento en los valores determinados de la densidad conforme más profunda es la alícuota analizada. Este hecho que no es totalmente sistemático (por ejemplo en el intervalo 10-20 cm se puede considerar prácticamente constante el valor de la densidad), deberá ser tenido en cuenta para la realización de un fechado correcto de nuestro sedimento.

La importancia del fechado de este sedimento radica en la cercanía de la zona en que fué tomado a la ciudad de Ringhals, donde desde 1974 se encuentran en funcionamiento dos centrales nucleares de 792 y 860 MW, y desde 1980 una tercera de 960 MW de potencia. Por ello es interesante el estudio y fechado de este sedimento, para observar si en los intervalos de funcionamiento de las centrales nucleares éstas han tenido en su entorno alguna influencia.

Espesor (cm)	TV(%)	GF(%)	Densidad (g/cm ³)
0 - 2	47.14	6.22	0.71
2 - 4	41.43	4.60	0.58
4 - 6	42.15	4.51	0.60
6 - 8	45.81	4.99	0.68
8 - 10	46.05	5.16	0.69
10 - 12	48.08	4.81	0.74
12 - 14	50.94	5.60	0.81
14 - 15	46.70	5.17	0.70
15 - 16	49.41	5.29	0.77
16 - 17	50.61	5.06	0.80
17 - 18	50.35	5.49	0.79
18 - 19	49.30	5.57	0.76
19 - 20	50.80	5.49	0.81

TABLA IV.4 Valores de TV%,GF% y densidades para las diferentes muestras del sedimento Goteborg.

El hecho de que poseamos sólo 20 cm del sedimento, y que en sedimentos estudiados anteriormente en zonas cercanas se hayan obtenido valores medios de la velocidad de sedimentación en general superiores a 0.2 cm/año, nos hace partir del principio de que nos será imprescindible la determinación de la fracción ^{210}Pb en equilibrio mediante la medición de ^{226}Ra . Este hecho además influirá notablemente, como veremos con posterioridad, en la elección de las muestras que serán estudiadas por ^{210}Pb .

Hemos estudiado un total de 13 muestras, pertenecientes a distintas profundidades del sedimento, para la determinación de ^{210}Pb . La determinación del ^{210}Pb total se realizó mediante la medida del ^{210}Po existente en las diversas capas, usando indistintamente el método de Eakins y el nuevo método químico. Las actividades específicas de ^{210}Pb obtenidas para estas 13 muestras se muestran en la Tabla IV.5.

Las medidas fueron realizadas durante más de 18 horas en todos los casos, y los errores de estas medidas oscilan entre el 5.1 y el 8.4% de la actividad determinada.

La representación gráfica de la actividad específica del ^{210}Pb total existente en las capas del sedimento frente a la profundidad, es mostrada en la Figura IV.9. De ella se puede comentar lo siguiente :

a) La existencia de una primera zona, muy común por otra parte de encontrar en el estudio de sedimentos marinos, donde la actividad de ^{210}Pb permanece constante o con fluctuaciones que no pueden ser explicadas simplemente por la desintegración del ^{210}Pb en el tiempo. La mezcla de los primeros cm de sedimentos por efectos físicos o biológicos, disminución del ^{210}Pb existente por

Código	Profundidad (cm)	Peso (g)	Pb total (pCi/g)
Marine 8	2.0 - 2.5	2.136	2.54 ± 0.13
Marine 13	3.5 - 4.0	1.702	2.57 ± 0.13
Marine 7	4.5 - 5.0	2.054	2.68 ± 0.14
Marine 9	6.0 - 6.5	2.086	2.57 ± 0.15
Marine 6	9.5 - 10.0	2.196	2.37 ± 0.12
Marine 12	11.5 - 12.0	1.741	2.05 ± 0.14
Marine 4	12.5 - 13.0	2.052	1.78 ± 0.12
Marine 10	14.5 - 15.0	2.077	1.64 ± 0.10
Marine 3	16.0 - 16.5	2.061	1.74 ± 0.11
Marine 11	16.5 - 17.0	1.769	1.32 ± 0.10
Marine 1	17.0 - 17.5	2.020	1.40 ± 0.08
Marine 2	18.0 - 18.5	2.058	1.32 ± 0.08
Marine 5	19.0 - 19.5	2.035	1.22 ± 0.08

TABLAIV.5.- Actividades específicas de ^{210}Pb en las muestras analizadas del sedimento Goteborg.

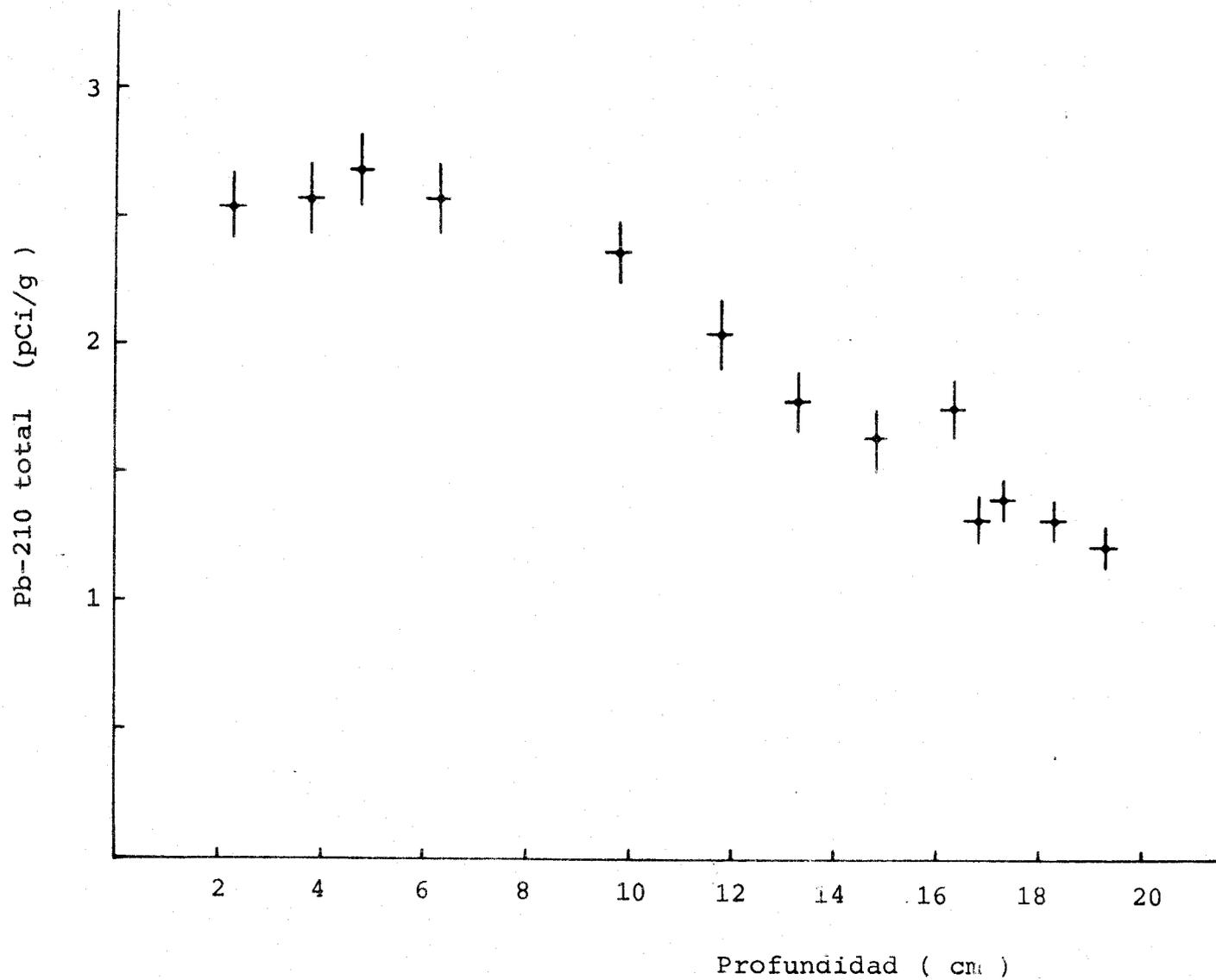


FIGURA IV.9- Representación de los valores de ^{210}Pb total en función de la profundidad (Sedimento Goteborg).

unidad de masa debido a un incremento de la velocidad de sedimentación, y posible disolución de ^{210}Pb , pueden ser algunos de los factores que hayan afectado estos primeros cm. Posteriormente daremos una teoría, según el conjunto de datos obtenidos, sobre el fenómeno que puede explicar este comportamiento anómalo del ^{210}Pb en los primeros cm.

b) La existencia de una caída de la actividad de ^{210}Pb , desde el intervalo 9.5-10 cm hasta el final del sedimento. El hecho que no observemos un valor constante de ^{210}Pb , ratifica nuestra impresión sobre la cortedad del sedimento y la necesidad de medir ^{226}Ra en algunas de las capas para estimar el ^{210}Pb en equilibrio. Es de notar, además, que, debido a la mayor cantidad de materia inorgánica que se acumula por unidad de tiempo en este tipo de sedimentos, la actividad específica de ^{210}Pb es bastante baja, lo que a su vez produce pequeñas variaciones entre los valores de ^{210}Pb obtenidos en capas adyacentes si el valor de la velocidad de sedimentación es alto. Por ello, y para obtener la más clara información, nuestros esfuerzos se centraron en el estudio de ^{210}Pb en esta zona del sedimento (9 de las 13 muestras).

y c) Se observa una " anomalía " en el perfil a los 16 cm. Concretamente, se obtiene un valor superior al esperado en el intervalo 16-16.5 cm y una posterior disminución en el intervalo 16.5-17 cm con respecto al decrecimiento más o menos monótono observado.

Como nuestro objetivo primordial va a ser intentar obtener una velocidad de sedimentación media a partir de esa zona del sedimento, y esta anomalía observada puede ser debida en parte a

la estrechez de las capas de sedimentos estudiadas (estrechez también en tiempo, por la forma que se deduce del perfil de ^{210}Pb , lo que hace que la hipótesis de flujo de Pb constante sea bastante fuerte), tomamos una media aritmética entre los valores de la actividad específica de ^{210}Pb en los intervalos 16-16.5 cm y 16.5-17 cm. Al hacerlo, el valor obtenido es representativo de un mayor espesor del sedimento y, por tanto, le corresponde un número mayor de años, lo que hace que las posibles variaciones temporales del flujo de ^{210}Pb queden suavizadas. De hecho, la caída de ^{210}Pb es mucho más monótona con este valor de ^{210}Pb , tal como se observa en la Figura IV.10.

En ella, hemos representado también los valores obtenidos para la medida de Ra en estos sedimentos. Fueron un total de 4 muestras, medidas por la técnica de emanación gaseosa. Se han elegido para este estudio muestras representativas de todas las zonas del sedimento, pero dando énfasis a la zona de caída de ^{210}Pb con la profundidad (3 de las 4 muestras). Los valores obtenidos son mostrados en la Tabla IV.6.

A la vista de los resultados, se ratifican nuestra impresión de cortedad del sedimento, por la diferencia existente entre los valores de la actividad de ^{226}Ra y los valores de la actividad de

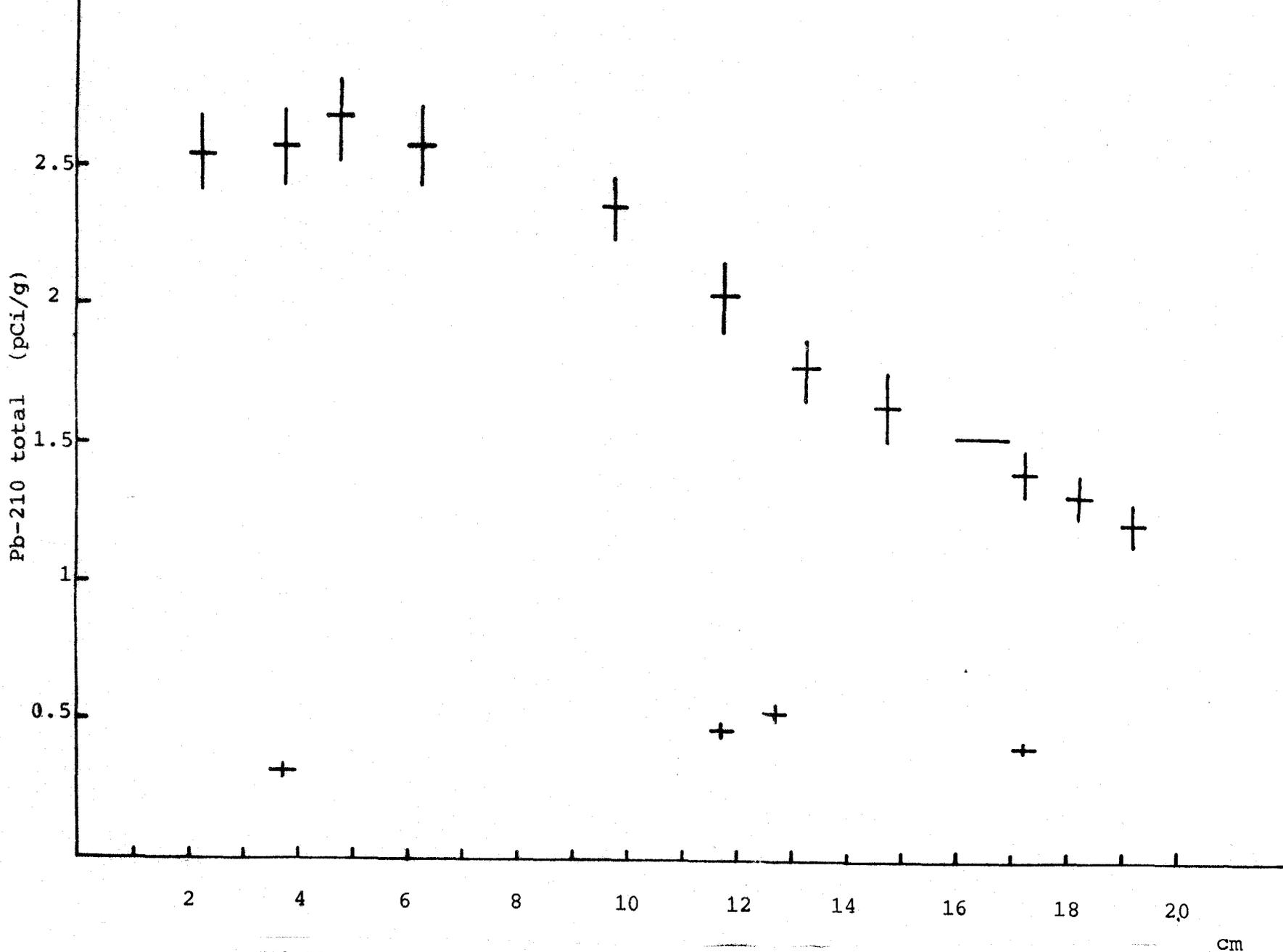


FIGURA IV.10.- Representación de los valores de ^{210}Pb suavizados y ^{226}Ra en función de la profundidad (Sedimento Goteborg).



Código	Peso (g)	Profundidad (cm)	^{226}Ra (pCi/g)
Marine 1	2.020	17.0 - 17.5	0.41 ± 0.03
Marine 4	2.052	12.5 - 13.0	0.54 ± 0.04
Marine 12	1.741	11.5 - 12.0	0.48 ± 0.03
Marine 13	1.702	3.5 - 4.0	0.30 ± 0.03

TABLA IV.6.- Actividades específicas de ^{226}Ra en las muestras analizadas del sedimento Goteborg.

^{210}Pb en las capas más profundas.

Además, los valores de ^{226}Ra son relativamente constantes en todo el sedimento lo que nos permite calcular el valor del ^{210}Pb en equilibrio tomando la media aritmética pesada de los valores de ^{226}Ra . En concreto, el valor que podemos adoptar como valor de ^{210}Pb en equilibrio es :

$$^{210}\text{Pb en equilibrio} = 0.43 \pm 0.10 \text{ } \mu\text{C/g}$$

A partir de este valor, como :

$$^{210}\text{Pb total} = ^{210}\text{Pb en exceso} - ^{210}\text{Pb en equilibrio}$$

podemos deducir los valores de la fracción de ^{210}Pb en exceso para las diversas profundidades del sedimento. Estos valores son recogidos en la Tabla IV.7.

Con estos datos, y ajustando por el método de los mínimos cuadrados los valores de $\ln ^{210}\text{Pb}$ en exceso frente a la profundidad en la zona de decaimiento de ^{210}Pb , obtenemos un valor medio de la velocidad de sedimentación de 0.33 ± 0.04 cm/año en la zona comprendida entre 9 y 20 cm. El bajo valor de la incertidumbre en la velocidad de sedimentación indica la buena linealidad de los datos, lo que es comprensible si, como vemos, el valor de la densidad en esta zona del sedimento es muy constante, tal y como lo demuestra que su valor medio venga dada por 0.77 ± 0.04 g/cm .

NUESTRA	PROFUNDIDAD	^{210}Pb EN EXCESO (pCi/g)
Marine 8	2.0 - 2.5 cm	2.11 ± 0.16
Marine 13	3.5 - 4.0 cm	2.14 ± 0.16
Marine 7	4.5 - 5.0 cm	2.25 ± 0.17
Marine 9	6.0 - 6.5 cm	2.14 ± 0.18
Marine 6	9.5 - 10.0 cm	1.94 ± 0.16
Marine 12	11.5 - 12.0 cm	1.61 ± 0.16
Marine 4	13.0 - 13.5 cm	1.35 ± 0.16
Marine 10	14.5 - 15.0 cm	1.21 ± 0.14
Marine 3	16.0 - 16.5 cm	1.10 ± 0.14
Marine 11	16.5 - 17.0 cm	0.97 ± 0.13
Marine 1	17.0 - 17.5 cm	0.89 ± 0.12
Marine 2	18.0 - 18.5 cm	0.79 ± 0.13
Marine 5	19.0 - 19.5 cm	

TABLA IV.7.- Actividades específicas de ^{210}Pb en exceso en las muestras analizadas del sedimento Goteborg.

Por ello, si expresamos el valor de la velocidad de sedimentación en g/cm .año, este sería de 0.26 ± 0.03 g/cm .año.

Convendría saber si la forma del perfil en los primeros cm se debe a un aumento súbito de la velocidad de sedimentación, o a problemas de mezcla de sedimentos o disolución de ^{210}Pb . Para ello, hemos recurrido a la medida de ^{137}Cs en las diversas capas, con lo que, además, esperamos confirmar la velocidad de sedimentación hallada. Tal radionúclido artificial ha experimentado una característica evolución temporal en la atmósfera que se espera, debido a su rápida precipitación, se encuentre reflejada en el perfil de este sedimento.

En concreto, las pruebas nucleares realizadas por los Estados Unidos y la Unión Soviética, a finales de los años 50 y principio de los 60, hicieron que las actividades de ^{137}Cs en el medio ambiente pasaran de valores prácticamente de fondo, en los años 53-54, a alcanzar un valor máximo en los años 52-63. Posteriormente a esta fecha, las moratorias establecidas para la realización de estas pruebas, hicieron que los valores de esta actividad decayeran progresivamente.

De esta forma la profundidad a la que aparece el máximo de ^{137}Cs debe corresponder con los años 62-63, así como aquella donde empiezan a obtenerse valores de fondo debe corresponderse con los años 53-54. Con esta información puede calcularse la velocidad de sedimentación en los últimos 20-30 años y compararla con la obtenida por ^{210}Pb .

El ^{137}Cs es un emisor beta de $T_{1/2} = 30.17$ a. Su descendiente es el $^{137\text{m}}\text{Ba}$ ($T_{1/2} = 2.55$ min) que se desintegra emitiendo principalmente radiación gamma de 661.6 keV. Es precisamente la medida de esa emisión gamma la que ha permitido conocer las actividades de este radionúclido a las diversas profundidades, utilizando para ello un detector de HPGc.

La calibración de este detector y las medidas de ^{137}Cs , han sido realizadas por C.I. Sanchez (San 86). Aquí indicaremos brevemente respecto a los resultados que :

a) La capa más profunda en la que se observan actividades apreciables de ^{137}Cs , es la 14-15 cm.

b) El máximo de actividad de ^{137}Cs , relacionable con el año 1963, se produce en la capa 9-10 cm.

y c) Es posible notar en los primeros cm una actividad de ^{137}Cs superior a la esperada, achacable a la cercanía de las centrales nucleares de Ringhals.

Estos resultados, en primer lugar, descartan la posibilidad de un incremento súbito de la velocidad de sedimentación en los primeros cm, ya que aunque explicaría el valor constante de ^{210}Pb (asumiendo que el flujo de ^{210}Pb se ha mantenido constante en ese intervalo, base teórica del modelo C.R.S.), una aplicación de este último modelo nos indicaría, en un cálculo aproximado, que el año 1963 se correspondería con el intervalo de profundidad 18-20 cm. Los datos obtenidos por ^{137}Cs invalidan esta hipótesis, pues como ha quedado mostrado, en el intervalo 18-20 cm, obtenemos prácticamente fondo para ^{137}Cs .

La posibilidad de mezcla de sedimentos quedó también descartada en vista del perfil obtenido para este radionúclido (San 86). Así, presumiblemente la explicación de los resultados obtenidos en los primeros cm es una deficiencia de ^{210}Pb por disolución o no deposición de este radionúclido.

Por otra parte, con la asignación a la capa 14-15 cm del año 1954, obtenemos un valor de la velocidad de sedimentación media de 0.32g/cm .año para los 15 primeros cm del sedimento, resultado en buena concordancia con el valor obtenido por nosotros mediante el fechado por ^{210}Pb en la zona de 10 a 20 cm. esta concordancia es total, si asignamos a la capa 9-10 cm el año 1963. Así, si calculamos la velocidad de sedimentación entre esta última capa y la capa 14-15 cm, el resultado obtenido es de 0.26 g/cm .año que coincide plenamente con el de ^{210}Pb obtenido en la misma zona. Esta concordancia ratifica todo el estudio realizado por ^{210}Pb , y permite mediante la utilización conjunta de ambos métodos de fechado, la asignación de edades a la totalidad del sedimento colectado.

SEDIMENTO DEL LAGO KRAGEHOLMSJON

Después de haber mostrado la bondad del método de fechado en dos sedimentos, para finalizar este tipo de estudios experimentales vamos a mostrar los resultados obtenidos en la determinación de ^{210}Pb y ^{226}Ra en un sedimento del lago Krageholmssjon (punto 2, Figura IV.1). Ningún método alternativo de fechado por Pb es disponible en la actualidad para este lago (algunos están en proceso de elaboración). Esto hizo que nuestros objetivos variaran notablemente con respecto a los perseguidos en los dos estudios anteriores.

En particular, el objetivo primario de este estudio era el comprobar debido a la cercanía entre este lago y el lago Bjaresjo, si el valor total de ^{210}Pb en exceso, o lo que es lo mismo, el valor del flujo de ^{210}Pb eran similares. Si esta similitud se produjese, y teniendo en cuenta el valor de flujo obtenido para el lago Bjaresjo, podría pensarse en el total predominio en estos lagos del ^{210}Pb procedente directamente de la atmósfera, información muy útil para la elección del modelo idóneo de fechado.

Por otra parte, de los resultados obtenidos surgió un nuevo objetivo puramente académico. Es el mostrar la absoluta necesidad de determinación de ^{226}Ra en sedimentos.

Desgraciadamente no fué factible el realizar la determinación de estos radionúclidos en un número suficiente de muestras, por lo que no se procederá al fechado del sedimento (aunque en este caso la importancia del fechado disminuye al no poder corroborar los resultados obtenidos).

Sí, sin embargo, y a partir de los valores deducidos de ^{210}Pb en exceso, se han calculado velocidades de sedimentación medias, mostrándose también la necesidad de aplicar correcciones por compactación.

Como ya hemos indicado, el lago Krageholmssjon situado al Sur de Suecia. Tiene una mayor extensión que el lago antes estudiado, unas 120 Has, y su zona de drenaje no es muy extensa.

El sedimento fué obtenido a unos 7 metros de profundidad, en la zona más profunda del lago. Fué colectado con un aparato especial, que permite tomar sedimentos hasta altas profundidades. La longitud de nuestro sedimento era de 1.5 m.

Una vez colectado, fué congelado y subdividido en muestras de 2.5 cm de espesor en su mayoría, salvo la primera de ellas que tenía un espesor de 5 cm. Algunas de estas muestras nos fueron facilitadas para el estudio de ^{210}Pb y ^{226}Ra .

Una vez divididas las muestras, se procedió (también por especialistas) a la determinación del % de materia (peso seco) y del % de materia orgánica en alícuotas de ellas, para el posterior cálculo de las densidades de cada capa. Los cálculos de estos porcentajes se han realizado de forma análoga a como se ha indicado ya en otros sedimentos y el calculo de densidades se ha realizado tal y como se expone en el apendice I. En la Tabla IV.8 se indican los resultados obtenidos para la densidad en cada una de las muestras, así como sus códigos de identificación.

A la vista de estos resultados, lo primero que hay que reseñar es de nuevo el hecho de que el fenómeno de compactación tendrá que ser tenido en cuenta ya que en el sedimento se pueden

Código	Profundidad (cm)	Densidad (g/cm ²)	Código	Profundidad (cm)	Densidad (g/cm ²)
1:1-2	0 - 5	0.07	1:26	62.5 - 65	0.17
1:3	5 - 7.5	0.08	1:27	65 - 67.5	0.16
1:4	7.5 - 10	0.09	1:28	67.5 - 70	0.16
1:5	10 - 12.5	0.10	1:29	70 - 72.5	0.16
1:6	12.5 - 15	0.10	1:30	72.5 - 75	0.16
1:7	15 - 17.5	0.11	1:31	75 - 77.5	0.16
1:8	17.5 - 20	0.09	1:32	77.5 - 80	0.16
1:9	20 - 22.5	0.11	1:33	80 - 82.5	0.16
1:10	22.5 - 25	0.12	1:34	82.5 - 85	0.15
1:11	25 - 27.5	0.12	1:35	85 - 87.5	0.16
1:12	27.5 - 30	0.14	1:36	87.5 - 90	0.16
1:13	30 - 32.5	0.13	1:37	90 - 92.5	0.15
1:14	32.5 - 35	0.13	1:38	92.5 - 95	0.15
1:15	35 - 37.5	0.14	1:39	95 - 97.5	0.15
1:16	37.5 - 40	0.14	1:40	97.5 - 100	0.16
1:17	40 - 42.5	0.14	1:41	100 - 102.5	0.16
1:18	42.5 - 45	0.14	2:30	102.5 - 106	0.16
1:19	45 - 47.5	0.15	2:40	106 - 109	0.16
1:20	47.5 - 50	0.16	2:50	109 - 116	0.16
1:21	50 - 52.5	0.22	2:60	116 - 119	0.14
1:22	52.5 - 55	0.18	2:70	119 - 126	0.14
1:23	55 - 57.5	0.18	2:80	126 - 129	0.14
1:24	57.5 - 60	0.17	2:90	129 - 136	0.14
1:25	60 - 62.5	0.17	2:100	136 - 139	0.13
			2:110	139 - 146	0.12
			2:120	146 - 149	0.13

TABLA IV.8.- Valores de TV%, GF% y densidades para las diferentes muestras del sedimento Krageholmssjon.

observar variaciones de hasta el 100% en los valores de las densidades.

Las muestras elegidas para el estudio realizado de ^{210}Pb y ^{226}Ra , fueron tratadas por los métodos detallados en la Sección III. No todas las muestras en que se determinó el ^{210}Pb fueron posteriormente usadas para la determinación de ^{226}Ra . Fueron seleccionadas sólo algunas (seis en total) que nos pudieran indicar el comportamiento de este radionúclido en el sedimento.

Los valores obtenidos para el ^{210}Pb y el ^{226}Ra en las muestras analizadas son incluidas en la Tabla IV.9 y mostrados en función de la profundidad en la Figura IV.11. Un primer estudio de estos resultados nos permiten indicar lo siguiente:

a) En cuanto a los valores de ^{210}Pb . 1) La muestra 16;1:17, que presenta un valor anómalo respecto al decrecimiento general en esa zona del ^{210}Pb con la profundidad, fué analizada por un método de fraccionamiento que será expuesto en la sección siguiente . El resultado ha sido incluido en las representaciones, pues como mostraremos posteriormente la bondad del método de fraccionamiento es asumible. y 2) Se aplicó el método de extracción y aislamiento de ^{210}Po a todas las muestras que nos fueron disponibles. Obviamente , mayor información se podría haber obtenido si hubieramos poseído alícuotas de todas las capas del sedimento. Esto imposibilitará el fechado del sedimento, pero no impedirá el cálculo de un valor medio de la velocidad de sedimentación.

Código	Profundidad (cm)	Peso (g)	Pb-210 total (pCi/g)	Ra-226 total (pCi/g)
1:2	0 - 5	1.341	5.59 ± 0.30	0.25 ± 0.03
1:5	10 - 12.5	2.000	5.57 ± 0.28	0.13 ± 0.04
1:9	20 - 22.5	1.002	5.66 ± 0.31	- - - - -
1:13	30 - 32.5	1.956	4.69 ± 0.25	- - - - -
1:15	35 - 37.5	0.607	3.96 ± 0.16	- - - - -
1:17	40 - 42.5	2.010	4.11 ± 0.15	- - - - -
1:19	45 - 47.5	1.750	2.71 ± 0.15	0.36 ± 0.03
1:21	50 - 52.5	2.000	2.11 ± 0.15	0.17 ± 0.03
1:29	70 - 72.5	2.000	1.89 ± 0.12	- - - - -
1:33	80 - 82.5	1.545	1.65 ± 0.10	1.84 ± 0.09
1:37	90 - 92.5	1.539	1.69 ± 0.09	1.40 ± 0.07
1:41	100 - 102.5	1.333	1.63 ± 0.09	1.47 ± 0.09
2:12	146 - 149	1.310	1.43 ± 0.09	- - - - -

TABLA IV.9.- Actividades específicas de ^{210}Pb y ^{226}Ra en las muestras analizadas del sedimento Krageholmssjon.

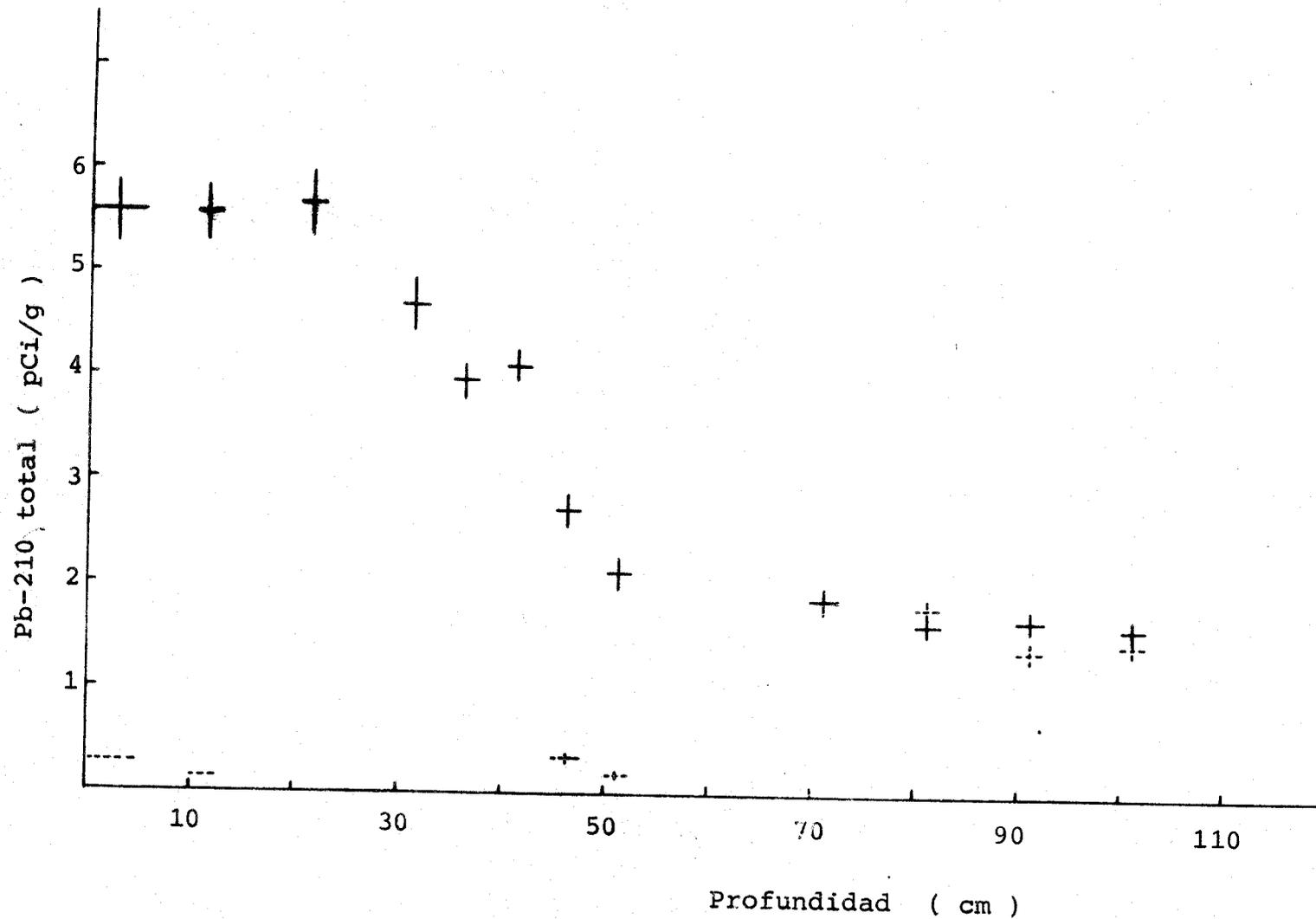


FIGURA IV.11.- Representación de los valores de ^{210}Pb y ^{226}Ra en función de la profundidad (Sedimento Krageholmssjon).

b) En cuanto a los valores de ^{226}Ra . 1) Se observa por primera vez en nuestros estudios que el valor de Ra no es constante en todo el sedimento. Hay dos zonas bien definidas. Una primera zona con valores bajos (0.13-0.36 pCi/g) y una segunda zona con valores superiores (1.4-1.8 pCi/g) correspondiente a la zona final del sedimento.

Puede parecer extraño, y de hecho nos lo pareció a nosotros, este cambio abrupto de los valores de ^{226}Ra . No poseemos ninguna información sobre algún evento histórico que lo justifique. Por ello y para confirmación de los resultados, se hicieron medidas e incluso muestras por duplicado, obteniendo en todos los casos resultados concordantes. En vista de ello, se hicieron todos los cálculos y estudios partiendo del punto de la no constancia de los valores de ^{226}Ra .

2) Los valores de ^{226}Ra obtenidos en la zona final de nuestro sedimento (profundidades superiores a 70 cm) se encuentran muy cercanos a los valores de ^{210}Pb en esa zona, los cuales por otra parte se mantienen practicamente constantes. No obstante, los valores de ^{210}Pb y ^{226}Ra no son identicos, lo que puede ser producido por :

a) La incertidumbre asociada a las medidas.

ó b) El hecho de la no existencia de un total equilibrio secular entre el ^{226}Ra y el ^{210}Pb (como se indicó en el capítulo II).

Conocidos y comprobados los valores de ^{210}Pb y ^{226}Ra la gran problemática que se plantea en el estudio de este sedimento, es la elección de los valores de ^{210}Pb en equilibrio para la

determinación de los valores de ^{210}Pb en exceso. En vista de los valores de ^{210}Pb y ^{226}Ra obtenidos dos posibilidades surgen para para realizar esta estimación :

1) Estimación del ^{210}Pb en equilibrio en el sedimento, a partir de los valores de ^{226}Ra (en la primera parte del sedimento) y de los de ^{210}Pb (en la zona más profunda).

2) Estimación del ^{210}Pb en equilibrio en el sedimento, a partir de los valores de ^{210}Pb en la zona más profunda del sedimento, donde este radionúclido tenga un valor constante.

En el primer caso, el ^{210}Pb en equilibrio podría considerarse como :

a) La media aritmética de los valores de ^{226}Ra en la zona 0-50 cm . Este valor es 0.23 ± 0.07 pCi/g. y b) El valor de Pb medio obtenido en la zona de constancia , para la zona de profundidad superior a 70 cm. este valor es 1.66 ± 0.04 pCi/g.

A partir de la determinación de estos valores, pueden ser calculadas las actividades específicas de ^{210}Pb en exceso en todas las muestras analizadas, siendo los resultados obtenidos mostrados en la Tabla IV.10.

En esa Tabla, se observa que debido a la influencia de algún fenómeno en las muestras más superficiales, y debido a la limitación de muestras que poseíamos, muy pocos resultados pueden ser utilizados en el intento de ajuste y determinación de la velocidad de sedimentación.

Código		Profundidad	^{210}Pb en exceso (pCi/g)
1	1:2	0 - 5 cm	5.36 ± 0.31
4	1:5	10 - 12.5 cm	5.34 ± 0.28
8	1:9	20 - 22.5 cm	5.43 ± 0.32
12	1:13	30 - 32.5 cm	4.46 ± 0.26
14	1:15	35 - 37.5 cm	3.73 ± 0.18
16	1:17	40 - 42.5 cm	3.84 ± 0.16
18	1:19	45 - 47.5 cm	2.44 ± 0.17
20	1:21	50 - 52.5 cm	1.84 ± 0.16
22	1:29	70 - 72.5 cm	0.23 ± 0.13
23	1:33	80 - 82.5 cm	-----
24	1:37	90 - 92.5 cm	-----
25	1:41	100 - 102.5 cm	-----
30	2:12	146 - 149 cm	-----

ABLA IV.10.- Valores de ^{210}Pb en exceso en las muestras del sedimento Krageholm-
sjon, calculados a partir de la 1ª hipótesis de determinación de ^{210}Pb en equilibrio.

A partir de estos datos y si procedemos al ajuste de los valores de $\ln^{210}\text{Pb}$ en exceso frente al espesor másico, a partir del cuarto valor de Pb , (es necesario tener en cuenta que este ajuste es un ajuste pesado y que sólo cinco datos han sido utilizados), un valor medio de $0.10 \text{ gr.cm}^{-2}.\text{a}^{-1}$ para la sedimentación media es obtenido, aunque este valor se encuentra afectado por una elevada incertidumbre (15%) debido a la cortedad del número de datos utilizados para su cálculo.

Ahora bien, con el valor obtenido en este ajuste para la velocidad de sedimentación, se debería observar ^{210}Pb en exceso en el intervalo 70-90 cm, aunque en pequeñas cantidades. Esto lleva a pensar que quizás la elección de los valores de ^{210}Pb en equilibrio no haya sido idónea en la parte final del sedimento. A continuación vamos a estudiar en este caso experimental, la influencia que una no correcta estimación de esta fracción por pequeñas divergencias entre el ^{210}Pb y el ^{226}Ra en la supuesta zona de equilibrio puede tener en el cálculo de la velocidad de sedimentación, así como en su posible fechado.

Se puede afirmar que estas divergencias influyen en una proporción mínima en el valor estimado de la velocidad de sedimentación.

Efectivamente, ligeras modificaciones en la forma de cálculo de la fracción ^{210}Pb en equilibrio en la primera zona del sedimento (0-52.5 cm) no afectan el cálculo de la velocidad de sedimentación. Baste pensar que los valores de ^{210}Pb total en esta zona son un orden de magnitud superior a los valores de Radio y que por lo tanto ni la forma de cálculo de la fracción ^{210}Pb en equilibrio, ni la posible existencia de un pequeño

desequilibrio entre esta fracción y el ^{226}Ra afectarán apreciablemente los valores de ^{210}Pb en exceso y por lo tanto al cálculo de la velocidad de sedimentación.

Por otra parte, al ser estos valores de ^{210}Pb en exceso prácticamente inalterables con las modificaciones indicadas, el fechado de esta zona no se verá afectado tampoco, sea cual sea el modelo más apropiado.

Sí que puede pensarse que puede afectar algo a los resultados, la elección de un valor ligeramente distinto de la fracción ^{210}Pb en equilibrio en la zona final del sedimento. De hecho, y si tenemos en cuenta la idea expuesta anteriormente sobre la posibilidad de existencia de ^{210}Pb en exceso en el intervalo 70-90 cm, podemos considerar que quizás en este caso el valor más apropiado para la fracción ^{210}Pb en equilibrio en esta zona, es el valor medio de los valores de ^{226}Ra en ella, de forma análoga a como se calculó esta fracción en la primera zona. En este caso el valor de esta fracción es 1.57 ± 0.23 pCi/g, y con él obtenemos nuevos valores de ^{210}Pb en exceso en el intervalo 70-100 cm, así como una distinta representación de los valores de ^{210}Pb en exceso frente al espesor másico (Figura IV.12).

En esta última representación se observa la posibilidad de utilizar un número mayor de puntos para el ajuste y determinación de la velocidad de sedimentación. Este ajuste ha sido realizado y el resultado obtenido para la velocidad de sedimentación no sufre apenas variación respecto al calculado con anterioridad, hecho que si se tiene en cuenta la forma de ajuste utilizada es comprensible, ya que los valores de la fracción ^{210}Pb en exceso que han sufrido variación son valores cercanos a cero y con una

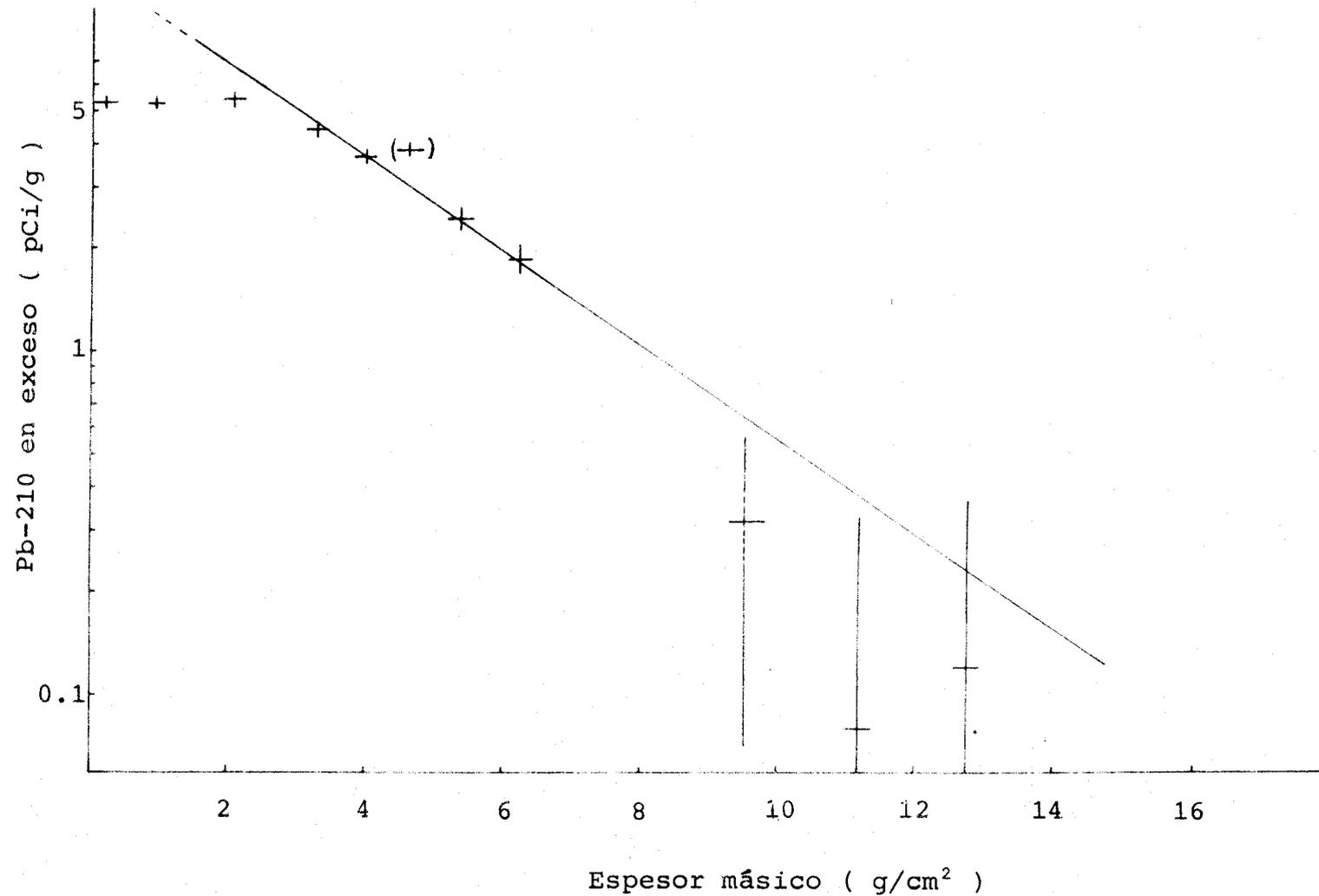


FIGURA IV.12.- Representación de los valores de ^{210}Pb en exceso (calculados usando usando solo los valores de ^{226}Ra), en función del espesor másico.

gran incertidumbre por lo que pesan muy poco en el ajuste.

Teniendo en cuenta todos estos razonamientos y cálculos, podemos por lo tanto afirmar que si el fin preseguido en nuestro estudio es simplemente la determinación de la velocidad de sedimentación, las pequeñas discrepancias existentes entre los valores de ^{210}Pb y ^{226}Ra en la supuesta zona de equilibrio, no afectan nuestro cálculo.

Por contra, la forma de elección de la fracción Pb en equilibrio, cuando existen las pequeñas discrepancias reseñadas, sí que puede tener influencia en la determinación de las edades de las capas más profundas. La mayor o menor influencia dependerá, además obviamente de la magnitud de la discrepancia, del modelo que se haya considerado más apropiado para el fechado del sedimento. Así, si el modelo elegido para realizar el fechado, es el modelo C.F:C.S.R, esta influencia es mínima, al ser como hemos visto, mínima la variación de la velocidad de sedimentación, y utilizarse esta magnitud para el cálculo de las edades. No obstante, tanto en el modelo C.I.C. como en el modelo C.R.S., así como en sus derivados para sistemas no cerrados, pequeñas modificaciones en el valor estimado para la fracción Pb en equilibrio producen modificaciones en las edades determinadas en la zona cercana al límite de aplicación de este método de fechado, pues a esas profundidades tanto los valores de la concentración de ^{210}Pb en exceso, C_i , como los valores de la actividad integrada bajo el espesor a fechar, A , pueden sufrir modificaciones apreciables.

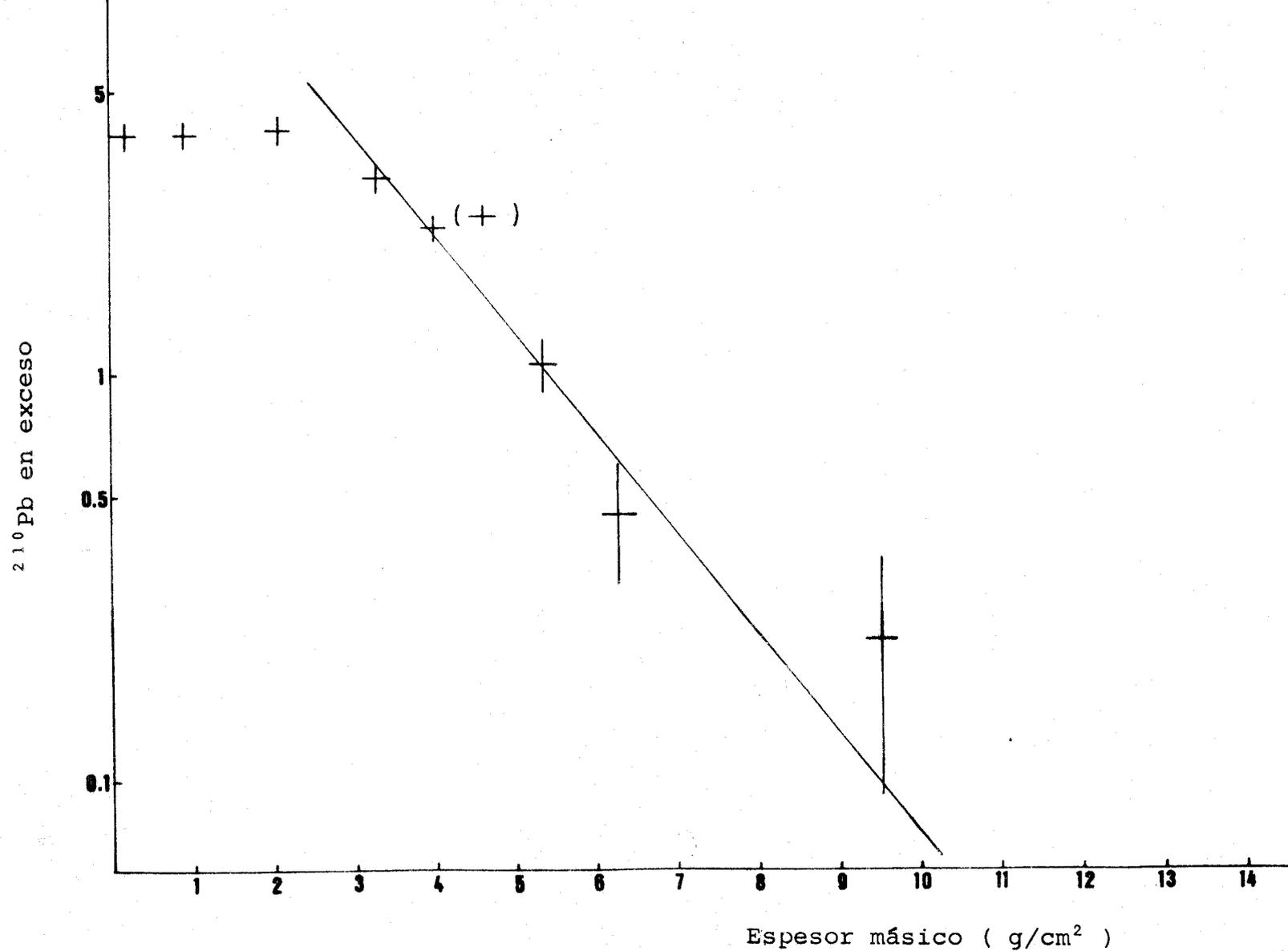


FIGURA IV.13.- Representación de los valores de ²¹⁰Pb en exceso (calculados usando solo valores de Pb), en función del espesor másico.

En el caso de no considerar los valores de ^{226}Ra , es decir si se procediera a la estimación del ^{210}Pb en equilibrio por la variante b) indicada al comienzo de este apartado, el valor de esta fracción (que sería extensivo a todo el sedimento), se calcula a partir del valor medio de los valores de Pb obtenidos en el intervalo 80-100 cm donde vimos que el valor de ^{210}Pb era constante (1.66 ± 0.04 pCi/g). Con este valor fijado, los valores de la fracción ^{210}Pb en exceso , son los mostrados en función del espesor másico en la Figura IV.13.

A partir de estos valores, y siguiendo la misma técnica descrita para los ajustes anteriores, obtenemos un valor de la velocidad de sedimentación media de $0.055 \text{ g/cm}^2 \cdot \text{año}$, practicamente la mitad que la obtenida en el anterior estudio.

esta variación, pero todavía más acentuada se presentaría si además no hubieramos considerado el efecto de compactación. Efectivamente, si este efecto no fuera considerado, y supusiesemos que el valor de Pb en equilibrio es para todo el sedimento 1.66 ± 0.04 pCi/g, con los valores deducidos de Pb en exceso obtendríamos la representación que se muestra en la Figura IV.14, donde el ajuste realizado indica que la velocidad de sedimentación es $0.35-0.40 \text{ cm/año}$, dato aún más discrepante con el primer y, en un principio, más correcto estudio realizado como se podría demostrar fijando a partir de las velocidades de sedimentación la edad de una determinada capa.

Los datos obtenidos con las diversas hipótesis realizadas para la estimación de ^{210}Pb en equilibrio y la consideración o no del fenómeno de compactación, reafirman la idea, sobre la que hemos insistido repetidamente en esta memoria, de la necesidad de

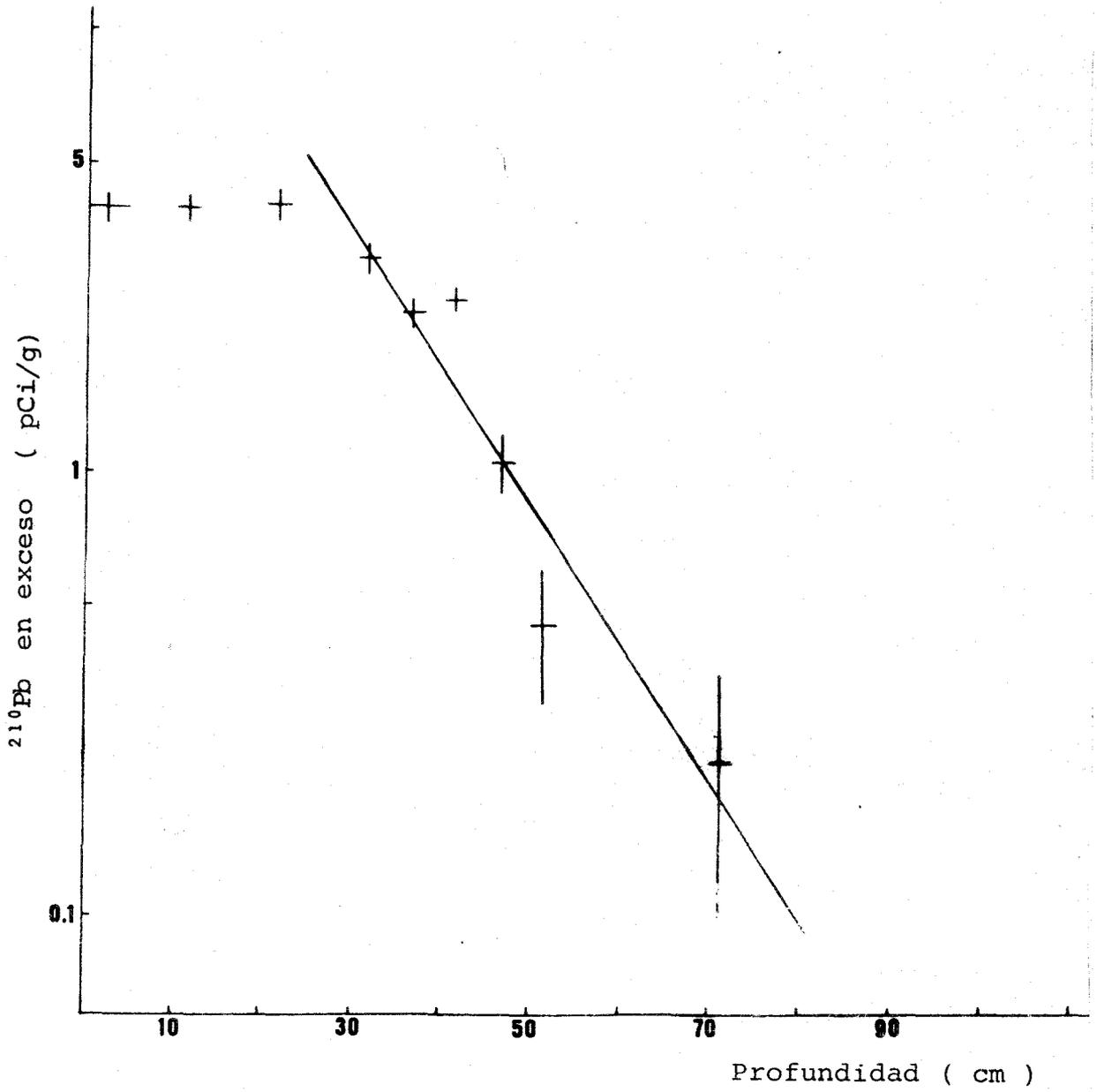


FIGURA IV.14.- Representación de los valores de ^{210}Pb en exceso, en función de la profundidad. (No se tiene en cuenta el efecto de compactación).

determinación de las densidades de materia a diversas profundidades y la necesidad de determinación del ^{226}Ra para una corrección del fechado.

Hay que matizar sin embargo la frase " necesidad de determinación de las densidades y los valores de ^{226}Ra ". Mientras que la no consideración del efecto de compactación nos induce con seguridad a un fechado erróneo del sedimento, la determinación de ^{226}Ra en diversas capas de sedimentos puede dar lugar, en su consideración como valores de ^{210}Pb en equilibrio, a un fechado totalmente distinto respecto al obtenido aplicando el método tradicional de determinación de esta fracción (como se ha observado en los datos mostrados), pero como también indicamos en la Sección III, no tiene porqué ser el fechado correcto.

En nuestro caso particular, y teniendo en cuenta la enorme discrepancia entre las velocidades de sedimentación obtenidas aplicando uno u otro método de determinación de los valores de ^{210}Pb en equilibrio, algún simple dato orientativo obtenido por otro método de fechado puede aclarar cual de los dos fechados realizados por ^{210}Pb es el más correcto. Actualmente, se están realizando medidas de ^{137}Cs , para intentar con los datos obtenidos, apoyar alguna de las hipótesis realizadas.

Para finalizar, y aunque como ha quedado reiterado, poseemos muy pocos datos de ^{210}Pb en el sedimento que es objeto de estudio, una determinación aproximada del valor del flujo de Pb en exceso existente en él (0.5 pCi.cm), muestra en este caso particular, que la teoría de que la mayoría del ^{210}Pb en exceso presente en los sedimentos proviene directamente de la atmósfera, no es correcta. El valor del flujo obtenido, al menos

2 veces superior a los valores estimados de flujo atmosférico en esta zona, indican la fuerte influencia que en algunos casos puede tener en los resultados obtenidos la zona terrestre colindante al sistema acuoso estudiado.

Este hecho queda corroborado al observar que el valor del flujo obtenido en el lago cercano (Bjaresjo, 0.18 pCi.cm^{-2}) es totalmente discrepante con el aquí calculado.

En el caso del sedimento en estudio, esta comprobación imposibilita la aplicación del modelo C.R.S. para su fechado y hace factible que sea posible encontrar numerosas irregularidades en el perfil de ^{210}Pb , mientras que en un estudio más global, los resultados obtenidos muestran la no general influencia tanto en el perfil como en los valores totales de ^{210}Pb en exceso obtenidos, de factores regionales, al ser mucho más influyente en general la zona directamente colindante con el sistema acuoso en estudio y la cantidad de materia aportada al sedimento, lo que imposibilita por otra parte la elección de un modelo universal o regional para el fechado de sedimentos.

APLICACION DEL METODO DE ^{210}Pb AL ESTUDIO DE LA DISPERSION DE METALES PESADOS EN EL MEDIO AMBIENTE.

Hasta ahora, hemos desarrollado las técnicas físicas, químicas y matemáticas necesarias para el fechado de sedimentos por ^{210}Pb y hemos aplicado conjuntamente todas estas técnicas a un total de tres sedimentos. Veremos en este apartado como el fechado por ^{210}Pb es, aparte de una herramienta útil para asignar edades en los últimos 150 años, aplicable a problemas ambientales interesantes.

Estudiaremos las variaciones temporales de las concentraciones en que diversos metales se encuentran acumulados en las diversas capas de los sedimentos, y la influencia que la actividad humana e industrial ha tenido en estas variaciones. Para ello, basaremos nuestro estudio en el fechado de estos sedimentos, aplicando el programa MODELOS.

Cuando diversos metales o material de polución, son lanzados a la atmosfera se movilizan, frecuentemente a través de ésta o por diversos sistemas acuosos (ríos, glaciares, etc) hasta incorporarse a los sedimentos de diversos sistemas (lagos, mares, etc). Estos sedimentos nos permiten obtener una vista histórica de la evolución de los contaminantes si éste, como los metales, tiene una afinidad para depositarse en los sedimentos y no permanece en la fase acuosa.

Para el estudio de la evolución temporal de las concentraciones de estos contaminantes es necesario establecer una exacta relación profundidad-tiempo en los sedimentos. El fechado por ^{210}Pb es especialmente útil para comprender como las actividades humanas e industrial han afectado a la evolución de

los contaminantes, pues su rango de aplicación representa el tiempo durante el cual dichas actividades han sufrido un incremento considerable (His 85).

Este tipo de estudios ha sido realizado hasta ahora con amplitud, pero en la gran mayoría de los casos no se ha establecido una correlación exacta entre las concentraciones obtenidas con su origen temporal. Trabajos sobre estudios de las variaciones de las concentraciones de metales, en sedimentos previamente fechados por ^{210}Pb , sólo han sido realizados específicamente en lagos y sistemas acuáticos cercanos a grandes núcleos industriales y de población donde las contaminaciones locales han podido influir notablemente en el incremento de las concentraciones de ciertos metales en los sedimentos. Así, han sido realizados estudios en los Grandes Lagos (Estados Unidos) (Kem 76a, Eva 82, Far 78), lago Constanza (entre Alemania, Suiza y Austria) (Mull 81, For74), aislados lagos ingleses (Far 80) y costas del mar Báltico y del mar del Norte (Sue 77, Eri 74).

El estudio que a continuación se va a exponer, por contra, se realizó sobre 13 sedimentos, pertenecientes a 12 lagos que se extienden por Escandinavia y que presentaban como característica fundamental el de ser lagos especialmente protegidos por el Estado Sueco, por lo que en sus cercanías no se encuentran situadas ninguna industria contaminante ni ningún núcleo de población. Esto nos permitirá observar la influencia directa en la contaminación de estos sistemas (generalmente por input atmosférico), de los aportes de contaminantes al medio ambiente en zonas alejadas a su producción .

Este estudio se ha realizado en colaboración con el Dr. Farid El-Daoushy del Instituto de Física de la Universidad de Uppsala y con Mr. Kjell Johansson científico del National Swedish Environmental Protection Board. Estos 13 sedimentos fueron colectados entre 1980 y 1982 por K. Johansson que procedió a la medida de las concentraciones de diversos metales (concretamente Fe, Cu, Pb, Zn, Cd y Hg) a diversas profundidades, aplicando para los cinco primeros la técnica " flame atomic absorption spectrometry ", mientras que el Hg fué determinado por " cold vapor AAS ". El Dr. El-Daoushy entre 1980 y 1983 determinó en estos sedimentos los valores de ^{210}Pb y ^{226}Ra . Nuestra aportación a este estudio (Dao 86c) ha consistido en:

a) Completar algunos datos sobre ^{210}Pb y ^{226}Ra en estos sedimentos.

b) Proceder a partir del conjunto de datos de ^{210}Pb y ^{226}Ra , y mediante el estudio y la aplicación del modelo físico-matemático más conveniente en cada caso, a un fechado de las diferentes capas que forman el sedimento.

c) Realizar a partir de estos fechados, el cálculo de las concentraciones (en función del tiempo) en que los diversos metales se encuentran en las diversas capas en los últimos 150 años y estimar la cantidad total de estos metales y la cantidad en exceso acumulada en estos 150 años.

d) Proceder al estudio de los datos obtenidos, y a la observación de diferentes correlaciones.

La situación geográfica de los lagos donde fueron tomados los sedimentos es mostrada en la Figura IV.15. Estos lagos son pequeños en extensión reciben por media la misma precipitación anual y sus aguas tienen valores de pH que generalmente, salvo los lagos en el sur, muestran que no se encuentran afectados por la lluvia ácida. Además, se encuentran todos situados a poca altura sobre el nivel de mar y presentan profundidades máximas que en ningún caso supera los 20 m.

Estos sedimentos han sido fechados mediante la aplicación de algunos de los modelos desarrollados anteriormente, usando el programa MODELOS. La elección del modelo más apropiado para cada sedimento se ha producido en base al perfil de la concentración de ^{210}Pb en exceso frente a la profundidad, y al conocimiento de datos biológicos y geológicos de los sedimentos analizados.

Debido a la baja velocidad de sedimentación de estos sedimentos, en general, no ha podido compatibilizarse el fechado realizado con fechados realizados por ^{137}Cs ó $^{239+240}\text{Pu}$. La mayoría de los sedimentos estudiados fueron fechados aplicando el modelo C.R.S. Los bajos valores de la velocidad de sedimentación, y valores de flujo en el rango de los valores de flujo atmosférico en Escandinavia (Dao 86a) avalaban esta hipótesis. Además, en la mayoría de los sedimentos se observaba una cierta linealidad de la representación del perfil de ^{210}Pb con el espesor másico.

Es de reseñar también, que debido a la existencia en la mayoría de los sedimentos de grandes variaciones en las densidades de las diferentes capas, se ha procedido al cálculo y aplicación en los sedimentos que era necesario usar el modelo

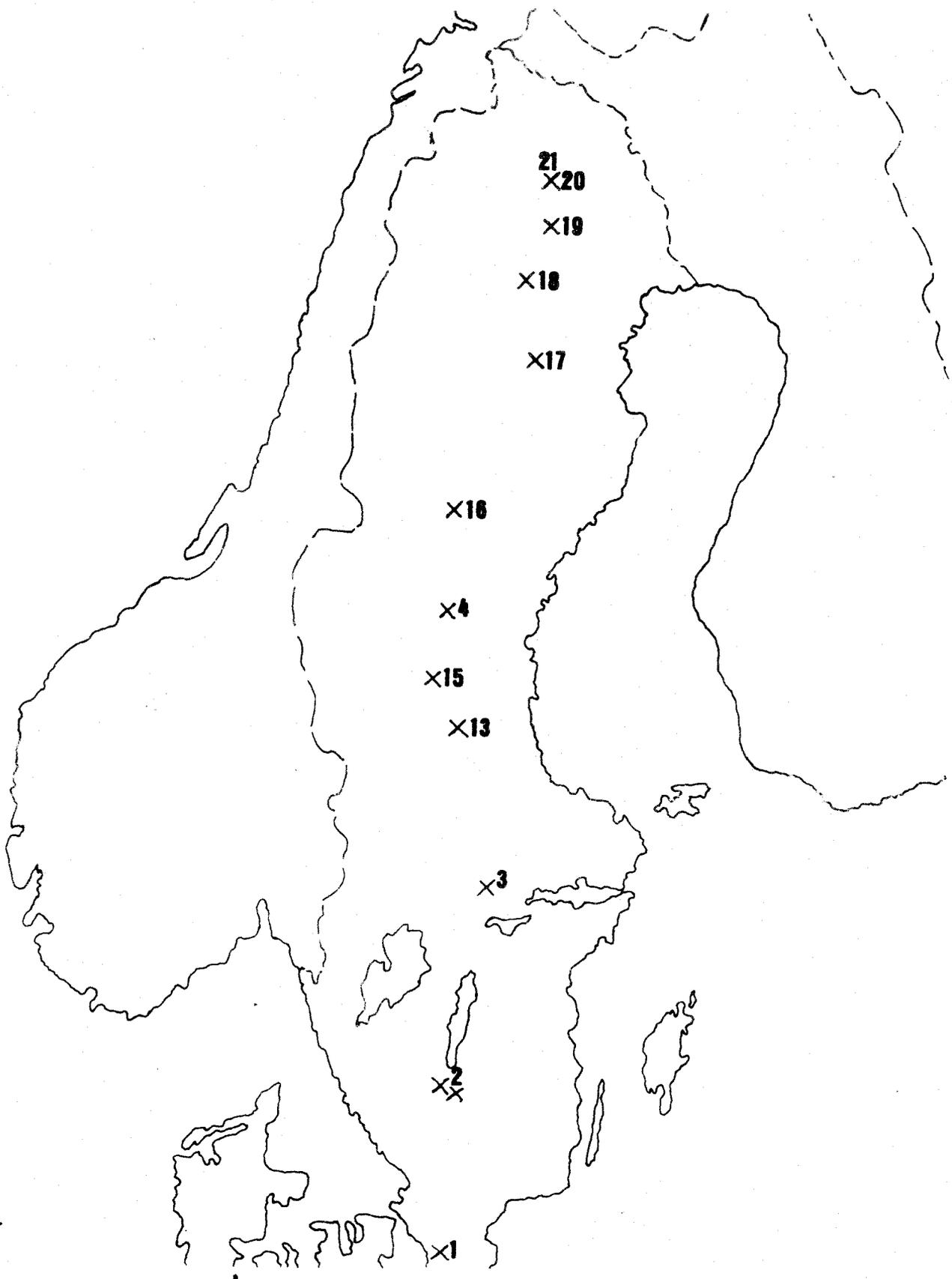


FIGURA IV.15.- Localización geográfica de los lagos donde se ha realizado este estudio.

C.I.C ó C.F:C.S. o alguna variante para sistema abierto de estos modelos, de la variante de corrección por compactación.

Una vez fechados los sedimentos, se procedió a calcular la cantidad total de los diversos metales estudiados que se han acumulado durante los últimos 150 años, teniendo en cuenta que, en la estimación de esa edad, existe una incertidumbre de un 10% debida a las medidas realizadas y a la elección del modelo. También se estimó el fondo o valor natural de estos metales en los sedimentos, a partir de los datos obtenidos en capas que conocemos que poseen una antigüedad superior a los 200 años, para poder evaluar la proporción de estos metales que tienen un origen contaminante y no son fondo natural. Obviamente, para el cálculo de los valores de fondo partimos de la suposición de que el valor de la velocidad media que se calcula aplicando el modelo más idóneo, se puede hacer extensivo hasta un intervalo ligeramente superior a los 200 años.

No mostramos la totalidad de valores de las concentraciones obtenidas para estos trece sedimentos, por considerarse que no incluyen información que se pueda enmarcar dentro de los objetivos de esta memoria. No obstante, sí que podemos indicar que existe un gran rango de variabilidad en los valores de las concentraciones totales acumuladas durante los últimos 150 años de estos metales para los diferentes sedimentos. Así, las concentraciones de Pb varían entre 100 y 1500 mg.m^{-2} , las de Hg entre 550 y 1350 g.m^{-2} , las de Zn entre 800 y 3700 mg.m^{-2} , las de Cu entre 70 y 1000 mg.m^{-2} , las de Cd entre 3 y 15 mg.m^{-2} y las de Fe entre 50 y 1700 g.m^{-2} .

Los valores de las concentraciones obtenidos son, no obstante, notablemente más bajos que los obtenidos en lagos existentes en zonas industrializadas. Así por ejemplo, las concentraciones de Hg,Pb,Zn,Cd y Cu son respectivamente 10, 100 y 300 veces mayores, en valor medio, en los lagos Huron, Ontario y Erie (Grandes Lagos), para el mismo intervalo de tiempo (Kem 76b).

Por último se ha realizado el cálculo, en todos los sedimentos estudiados, de las concentraciones acumuladas por año en ellos para los diferentes metales. Ello nos ha permitido obtener las variaciones que las concentraciones de diversos metales han sufrido en los últimos 150 años, como queda mostrado en la Tabla IV.11, donde reflejamos las concentraciones para cada sedimento de los metales estudiados en los intervalos (0-25 años/ 25-50 años/ 50-75 años/ 125-150 años) normalizados al valor del primer intervalo de tiempo. De ella se deduce que la evolución durante los últimos 150 años ha sido diferente para los metales en estudio. Así se han producido incrementos en las concentraciones de ciertos metales durante este intervalo temporal (Pb,Hg,Cd,Zn) mientras que en general estos incrementos son más débiles en Cu y Fe . Esto nos indica que, a pesar de que los lagos están especialmente protegidos, la actividad industrial y el desarrollo han tenido influencia en la contaminación de estos sistemas acuáticos.

En la Figura IV.16 se muestran, en barras , los valores de la concentración total y del fondo estimado de Pb para los sedimentos en función de su situación geográfica (Sur Norte). Esta discriminación del valor de fondo no se podía haber realizado sin la ayuda de un método de fechado. Se observa

2a	Skarvssjon	(1/0.9/0.4/0.4)	(1/1.2/0.7/0.4)	(1/1.2/1.0/0.7)	(1/1.4/0.9/0.6)	(1/0.9/0.5/0.4)
2b	Skarvssjon	(1/0.8/0.6/0.6)	(1/1.2/1.2/0.7)	(1/1.2/1.1/0.9)	(1/1.5/1.3/0.8)	(1/0.9/0.9/0.7)
3	Bjorken	(1/0.9/---/0.5)	(1/1.0/---/0.4)	(1/1.0/---/0.6)	(1/0.9/---/0.5)	(1/0.8/---/1.0)
4	Vaster-Tack.	(1/0.9/0.7/0.7)	(1/0.8/0.5/0.2)	(1/0.9/0.9/1.0)	(1/1.0/1.0/1.0)	(1/0.9/0.8/0.7)
13	Uggsjon	(1/0.8/0.7/0.5)	(1/0.7/0.6/0.4)	(1/1.1/1.0/1.0)	(1/0.9/0.8/0.6)	(1/0.9/1.0/1.2)
15	Karsvattnet	(1/0.9/0.5/0.4)	(1/0.9/0.4/0.2)	(1/1.1/1.0/1.0)	(1/1.0/0.7/0.6)	(1/1.0/0.9/0.9)
16	Rensjon	(1/0.8/---/0.5)	(1/0.9/---/0.3)	(1/1.1/---/1.0)	(1/1.0/---/0.7)	(1/1.1/---/1.0)
17	Ellisjaur	(1/0.9/0.7/0.6)	(1/0.8/0.6/0.4)	(1/0.9/0.9/0.9)	(1/0.9/0.9/0.9)	(1/1.0/1.0/0.9)
18	Sarvatjarvi	(1/0.9/0.7/0.7)	(1/0.9/0.6/0.4)	(1/1.0/1.0/1.0)	(1/1.0/0.9/0.8)	(1/1.0/1.0/0.9)
19	Nattajarvi	(1/0.7/0.5/0.5)	(1/0.9/1.0/1.0)	(1/0.9/0.8/1.0)	(1/0.6/0.5/0.5)	(1/0.9/0.9/1.2)
20	A.Makkarij.	(1/0.8/0.8/0.7)	(1/---/---/---)	(1/1.1/1.2/1.2)	(1/0.8/0.7/0.5)	(1/0.7/0.6/0.6)
21	Tunturijarvi	(1/0.9/0.8/0.8)	(1/---/---/---)	(1/1.4/1.5/1.6)	(1/0.6/0.6/0.5)	(1/0.7/0.6/0.6)

TABLA IV.11.- Valores de las concentraciones de Pb,Hg,Zn,Fe y Cu acumuladas en los intervalos temporales 0-25 años,25-50 años, 50-75 años y 125-150 años, normalizadas al primer intervalo de tiempo. (Inicio de la escala temporal en el momento de colección del sedimento).

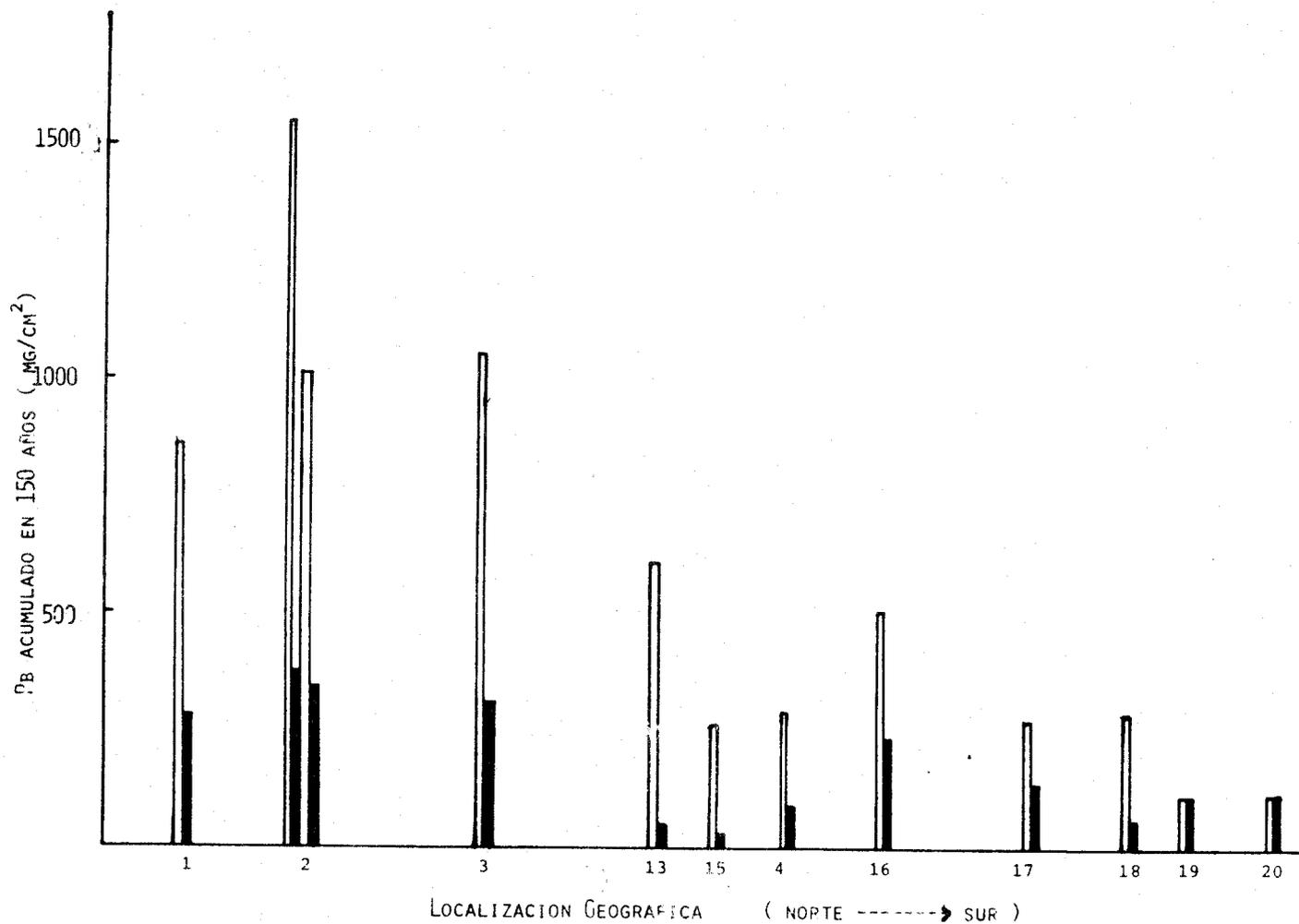
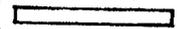


FIGURA IV.16.- Representación gráfica de las concentraciones acumuladas de Pb en los sedimentos durante los últimos 150 años () , y de los valores estimados de fondo en el mismo intervalo de tiempo () , en función de su localización geográfica.

claramente como se produce un descenso de las concentraciones de este metal y lo que es más importante, una disminución en la cantidad en exceso, conforme más al Norte se encuentre el lago estudiado. Esto puede ser a su vez relacionado con la distribución de la actividad industrial y de la población en la Península Escandinava, donde la gran mayoría de la concentración humana e industrial está situada en el Sur. El Pb es un metal que se produce no solo por actividad industrial, sino que una gran fuente es la producción y expulsión al medio ambiente de este metal por el consumo de productos petrolíferos en los medios de locomoción, y, por tanto, su aportación al medio ambiente depende de la densidad de población en la zona estudiada (His 85).

Además, teniendo en cuenta que los valores obtenidos no están relacionados con el tamaño de las zonas de drenaje, y la imposibilidad de contaminaciones directas a través de estas zonas por estar los lagos especialmente protegidos, se puede afirmar que las concentraciones de Pb en exceso, provienen directamente de la atmósfera.

De la misma Figura IV. 16, también se puede deducir que el tiempo de permanencia de este metal en la atmósfera no es lo suficientemente elevado para una homogeneización o distribución más espaciada de este metal. Los valores casi nulos de Pb en exceso en los lagos situados en el Norte avalan dicha hipótesis.

Por último se procedió a observar la posible existencia de correlación entre los resultados obtenidos para el Pb estable en exceso y el ^{210}Pb en exceso existente en los diversos sedimentos. Se comprobó, como podía intuirse, la no existencia de esta

correlación, ya que aunque ambos tengan en los sedimentos un origen atmosférico, su fuente primaria es completamente diferente.

Estudiando los datos de Hg obtenidos en cada sedimento, (estudio que ha requerido un método de medición especial, pero que es importante realizar debido al muy alto poder nocivo de este metal), se ha podido observar también la existencia de este metal en exceso durante los últimos 150 años, como se muestra en la Figura IV. 17 (análoga a la representada para el Pb).

En ella se puede observar, también, que a diferencia de los resultados obtenidos con el Pb, existe Hg en exceso en toda la Península y además que los valores de fondo obtenidos son, en proporción, superiores a los obtenidos para el Pb en el Sur y Centro de Suecia. Esto refleja la existencia de inputs naturales de este elemento, aunque los marcados ascensos en la concentración durante los últimos 150 años, indican un aumento de la contaminación artificial y , atendiendo a las características de los lagos estudiados, presumiblemente de origen atmosférico, Por otra parte el tiempo de permanencia de este elemento en la atmósfera puede ser sensiblemente superior al estimado para el Plomo lo que permite su mayor homogeneización y distribución en zonas extensas de ésta.

Como punto que puede confirmar la teoría de que el Hg en exceso presente en los sedimentos tiene un origen fundamentalmente artificial, se ha procedido al estudio de la correlación existente entre las concentraciones de los dos metales (Plomo y Mercurio) en las diversas capas de un mismo sedimento para todos los lagos incluidos en este estudio.

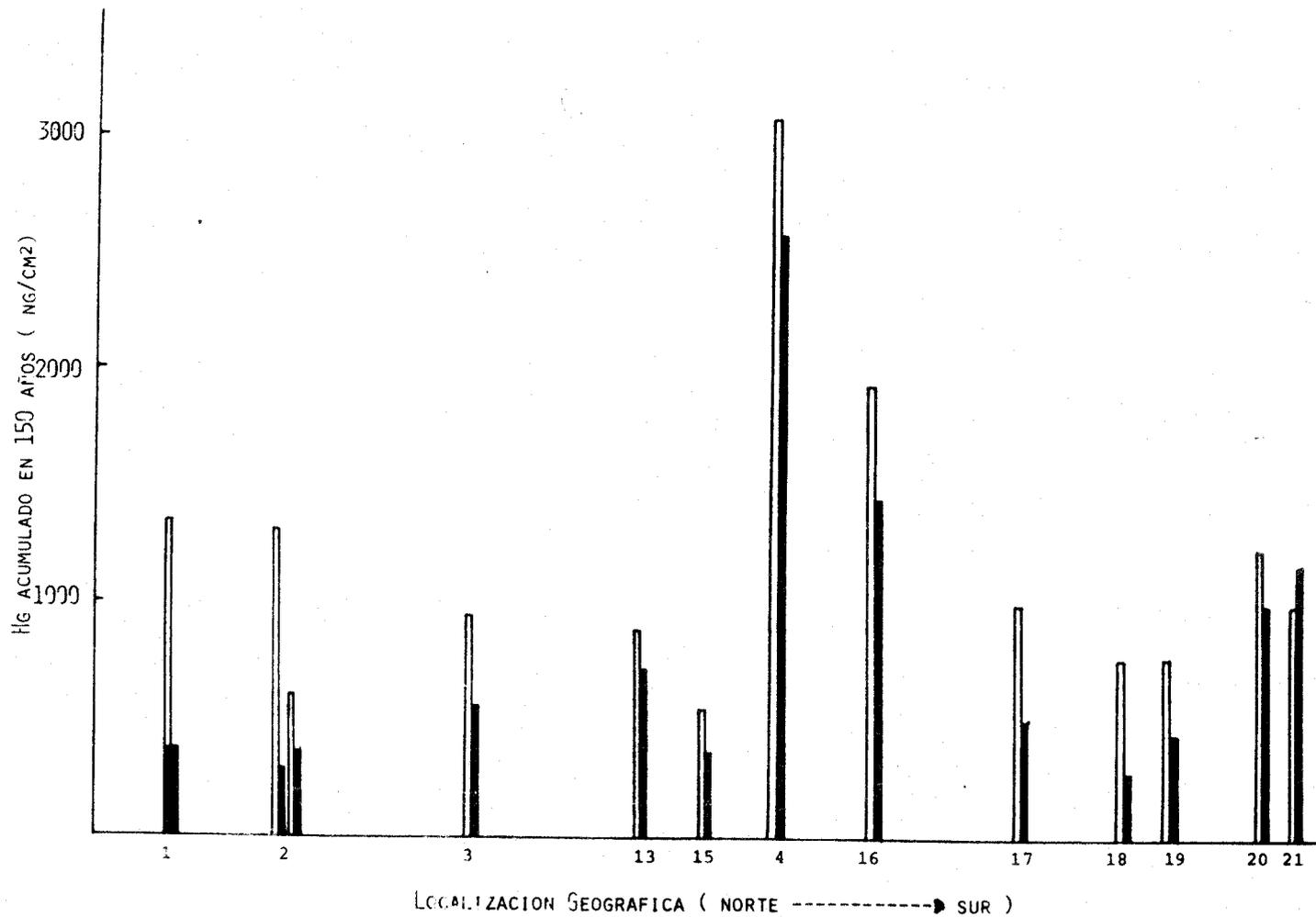
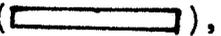
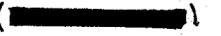


FIGURA IV.17.- Representación gráfica de las concentraciones acumuladas de Hg en los sedimentos, durante los últimos 150 años (), y de los valores estimados de fondo en el mismo intervalo de tiempo () en función de su localización geográfica.

Los resultados de los coeficientes de correlación obtenidos, en todos los casos con el número de datos para cada sedimento $n > 6$, son mostrados en la Figura IV. 18. En ella se puede observar como en general existe una buena correlación Hg-Pb, lo que en otras palabras indica que la forma de evolución de estos dos metales presentan características análogas. Este similar comportamiento no es ni mucho menos general para todos los metales, tal y como se puede deducir de la misma Figura IV. , en la que se muestran los coeficientes de correlación obtenidos para Pb y Zn , y Hg y Zn respectivamente.

Es de indicar que estos cálculos se han hecho con las cantidades totales en cada capa (Fondo+ metal en exceso). La concentración de Hg " natural " presente en estos sedimentos no afecta a nuestras observaciones de correlación entre el Hg y el Pb, ya que es perfectamente asumible que las concentraciones de Hg " natural " se mantienen constantes en todo el sedimento.

Por último entre la totalidad de resultados obtenidos, vamos a mostrar los referentes al Hierro. De este metal, debido a sus altas concentraciones se sospechaba que su origen era natural. No obstante se decidió la realización de su análisis, debido a que eventualmente podía actuar como portador o coprecipitador de otros metales, presentes en la zona de drenaje de los lagos o en las aguas de los mismos. Por ello hemos estudiado la posible existencia de relaciones de este metal con otros metales, no habiendo obtenido resultados que muestren esta correlación.

De todas maneras, a partir de los cálculos realizados se ha podido comprobar su origen natural. Esta afirmación se basa en dos argumentos. Las concentraciones de este metal durante los

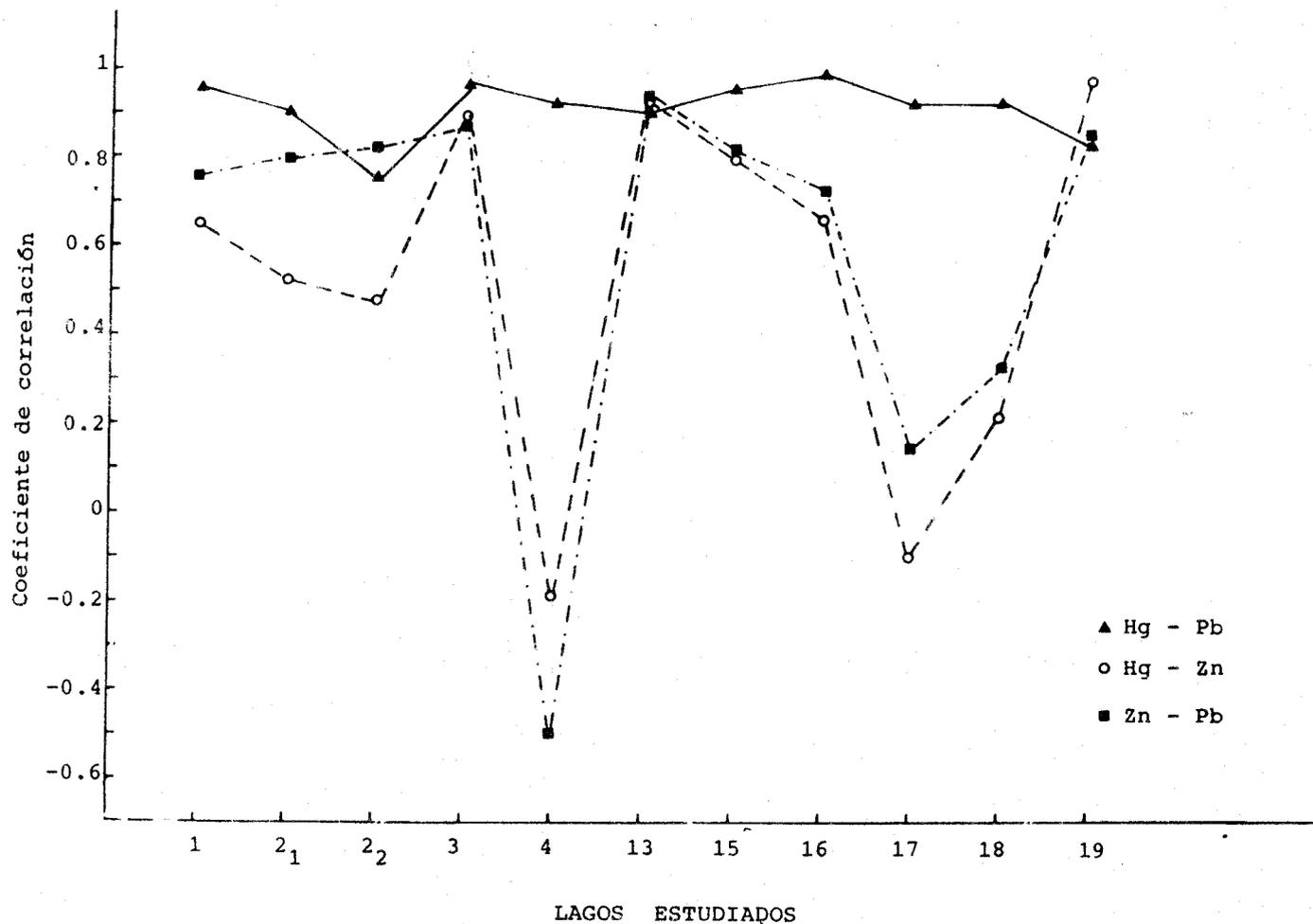


FIGURA IV.18.- Valores de los coeficientes de correlación obtenidos al ajustar a una línea recta, y para cada sedimento, las concentraciones de Hg con Pb, las de Zn con Pb y las Zn con Hg en cada una de sus capas.

últimos 150 años y las concentraciones de fondo estimadas en esos mismos lagos y en ese mismo intervalo temporal son cercanos a 1 o incluso algo inferiores a 1 en algún caso. Esto muestra la imposibilidad casi, de notar incrementos en la concentración durante los últimos 150 años. Los valores de fondo obtenidos, junto con la hipótesis realizada para su cálculo, de constancia durante los últimos 150 años, impiden asegurar con certeza la existencia de un input artificial de este metal, aunque en algunos casos se puede observar ligeros incrementos respecto del fondo.

En segundo lugar, esta afirmación se sustenta, también, en la buena correlación obtenida entre las cantidades totales de hierro acumuladas en estos sedimentos y el valor de su zona de drenaje. Se ha observado como las concentraciones de hierro aumentan con el valor de la zona de drenaje lo que indica su procedencia.

Con este estudio de 12 lagos, hemos mostrado la validez del método de fechado por ^{210}Pb en el estudio de problemas ambientales. Como se habrá comprobado no se ha entrado en esta memoria en un estudio muy exhaustivo de los datos de los diferentes metales. Sin embargo, si se ha pretendido llegar a partir del breve estudio realizado a una serie de conclusiones que permitan observar y mostrar con la mayor nitidez posible, una de las aplicaciones del método de fechado objeto de estudio.

En concreto a partir del fechado de los 12 sedimentos, y del estudio en esta memoria de las concentraciones de 3 metales, han podido obtenerse las siguientes conclusiones :

a) el origen atmosférico y artificial del Pb presente en estos sedimentos.

b) la presencia de inputs artificiales de Hg, aunque su proporción con respecto a los valores de fondo es menor que en el caso del Plomo.

c) El origen natural del Hierro.

d) La seguridad de que el tiempo de residencia del Mercurio en la atmosfera o, mejor expresado, la distribución espacial del Mercurio en la atmosfera por contaminación artificial es superior a la del Plomo.

y e) Aunque sean lagos especialmente protegidos por el Estado Sueco, notan la presencia de contaminación de la mayoría de estos metales, fundamentalmente por inputs atmosféricos en los últimos 150 años.

SECCION V

PROBLEMATICA DEL METODO ASOCIADA AL COMPORTAMIENTO AMBIENTAL DEL ^{210}Pb .

Como ya hemos comentado son numerosos los problemas que influyen en la distribución del ^{210}Pb en los sedimentos, lo que provoca dificultades adicionales para una aplicación correcta del método de fechado. Uno de los problemas más importantes es la forma de asociación del ^{210}Pb a la materia. Para tener un mayor conocimiento de cómo y cuando ha actuado este factor en nuestro sedimento hemos estudiado como se encuentra el ^{210}Pb ligado a la materia y en que condiciones de estabilidad. Para ello hemos procedido en nuestro laboratorio a la preparación y puesta a punto de un método químico que nos permita la división de las muestras en varias fracciones (fundamentalmente fracción inorgánica y fracción orgánica) y la posterior determinación del ^{210}Po ligado a cada una de ellas.

Además, este experimento, nos permitirá comprobar si la teoría de diversos autores, expuesta con anterioridad, sobre la tendencia del ^{210}Pb a ligarse a la materia orgánica, es correcta.

Teniendo en cuenta que determinaremos el ^{210}Po ligado a las diversas fracciones en que se descomponga la muestra, asumimos que el comportamiento del ^{210}Pb y del ^{210}Po es análogo, es decir, que el ^{210}Po formado por la desintegración del ^{210}Pb no experimenta movilidad, o cambio en su ligazón a la materia, al producirse la desintegración.

Por otra parte, una de las características fundamentales que se observan en el estudio de sedimentos procedentes de sistemas acuosos, donde el pH de las aguas es menor que 7, es una deficiencia de ^{210}Pb respecto a los valores esperados en las

capas más cercanas a la superficie. Este hecho ha llevado a pensar la posibilidad de que o bien se produzca una redisolución del ^{210}Po presente en los sedimentos, en las aguas situadas por encima de éstos, debido a su acidez, o bien no se produzca su total deposición por la tendencia a permanecer disuelto en el sistema acuoso acidificado.

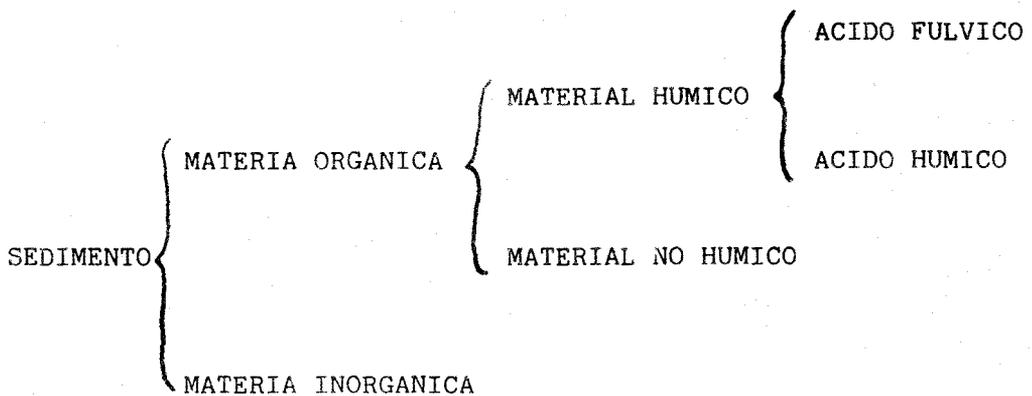
Conviene saber la forma de asociación del ^{210}Pb a la materia. Ello lo hemos hecho desarrollando el método que describimos a continuación.

V.1.- ESTUDIO DE LA FORMA DE ASOCIACION DEL $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ A LA MATERIA.

Los sedimentos pertenecientes a diferentes sistemas acuosos están formados por dos fracciones : materia inorgánica y materia orgánica. Esta última fracción está formada por restos de plantas que no han sufrido descomposición y por todo el resto de componentes y compuestos bioquímicos que han sido sintetizados o totalmente descompuestos por organismos vivientes.

Ya desde el siglo XIX numerosos intentos han sido realizados para la extracción y aislamiento de la materia orgánica presente en suelos y sedimentos. El primer intento fué realizado con éxito por Sprengel (1837), el cual comprobó que utilizando alcali (NaOH) como reactivo, se producía la solubilización de una gran cantidad de la materia orgánica, correspondiente a la materia totalmente descompuesta y sintetizada. Además comprobó que parte de esta fracción de la materia orgánica, una vez que había sido disuelta en alcali, era soluble en medio ácido.

A partir de entonces, han surgido numerosos métodos para la extracción de la materia orgánica y su posterior división en diferentes fracciones (ver monografía de Stevensson (Ste 82)). No obstante, el método más convencional utilizado en la actualidad para la división de los sedimentos está basado en los experimentos de Sprengel, procediendo a la decomposición de éstos en cuatro fracciones, que esquemáticamente son mostradas en el siguiente diagrama.



Donde denominamos material húmico y material no húmico respectivamente, a las fracciones de la materia orgánica que son y no son solubles en medio alcalino. El ácido fúlvico es la fracción de material húmico que siendo soluble en alcali, posteriormente es soluble en ácido. Y ácido húmico es la fracción de material húmico que es soluble en alcali y, posteriormente, es insoluble en ácido.

El material húmico está formado por la casi totalidad de materia orgánica que se encuentra descompuesta, mientras que el material no húmico está formado por los restos de plantas y tejidos animales no descompuestos, y por pequeños restos de materia orgánica sintetizada que no ha podido ser extraída por alcali.

Teniendo en cuenta esta división y adoptandola como ideal para nuestros propósitos, procedimos a aplicar el siguiente tratamiento a una serie de muestras de origen lacustre y marino.

Tomamos 2 gramos de la muestra de sedimento a estudiar, previamente secada, y le añadimos unos 50 ml de una solución de HCl 1% (solución ácida, pH=0). Este tratamiento previo es realizado ya que al tratar los sedimentos con una solución ácida reducida eliminamos por disolución el Ca y otros cationes que inhibirían la posterior extracción de materia orgánica con alcali u otro reactivo. Una vez añadida la solución, y dejandola actuar durante 24 horas, se centrifuga la muestra. El sobrenadante resultante de esta centrifugación es la fracción que denominaremos materia soluble.

Con este tratamiento previo, quizás una cantidad de materia orgánica es disuelta también, presumiblemente perteneciente a la fracción de materia orgánica que se denomina ácido fúlvico, por lo que la fracción materia soluble podría estudiarse conjuntamente con esta última fracción, la cual es extraída posteriormente.

Sin embargo, decidimos estudiarla individualmente para conocer la fracción de ^{210}Pb directamente soluble en medio ácido (extrapolable a los problemas de acidificación de algunos sistemas acuosos).

Separada esta fracción, se trata químicamente para la extracción del ^{210}Po por el nuevo método químico. El ^{210}Po se mide con el sistema de espectrometría alfa, y, seguidamente se procede a realizar la separación del material húmico del precipitado obtenido en la centrifugación.

Para la extracción de este material húmico, una gran variedad de reactivos pueden ser utilizados. La mayoría han sido recogidos por F.J. Stevansson (Ste 82) y se listan en la siguiente Tabla.

Sustancia extractora	% Material humico extraido	
Bases fuertes	NaOH	Hasta 80%
	Na CO	Hasta 30%
Sales neutras	Na P O , NaF	Hasta 30%
	Sales acidas organicas	Hasta 30%
Sust. organicas	Acetilacetona	Hasta 30%
	Acido formico	Hasta 55%
	Acetona-H O-HCl	Hasta 30%

A partir de estos datos usaremos NaOH para esta separación.

La concentración de este reactivo (0.5% en peso) fué elegida de forma que se conociera su eficacia para la extracción del material húmico, pero, a su vez, que no fuera elevada y pudiera atacar las superficies de la materia inorgánica.

Concretamente, el precipitado, procedente del previo tratamiento del sedimento con HCl 1%, fué sometido a la acción de 75 ml NaOH 0.5% (para 2 gramos de muestra), calentando la mezcla a 70-80°C durante 24 horas para favorecer la disolución del material húmico. Una vez fría, la muestra es centrifugada y el precipitado nuevamente tratado con NaOH 0.5%, en las mismas condiciones, para obtener el máximo rendimiento de extracción . Después de un nuevo centrifugado, se unen los sobrenadantes,

donde se encuentra el material húmico extraído, mientras que el precipitado es guardado para su posterior tratamiento.

Este sobrenadante es a su vez descompuesto en dos fracciones , tratándolo con una solución ligeramente ácida (en nuestro caso nuevamente HCl 1%) hasta que se produzca el cambio de pH del sobrenadante a medio ácido (pH=2-3). A estos valores de pH se produce la precipitación del material húmico no soluble en medio ácido. Una vez dejada la muestra decantar durante 6-8 horas, se centrifuga la muestra. El sobrenadante es la fracción ácido fúlvico y el precipitado es la fracción ácido húmico. Sus tratamientos químicos posteriores son analogos al de la fracción materia soluble.

El precipitado obtenido en el tratamiento anterior de la muestra con NaOH está formado por la materia inorgánica existente en el sedimento y por la materia orgánica que no ha sido solubilizada en alcali. Esta materia orgánica está formada por restos vegetales y animales no descompuestos, por polimeros con un gran peso molecular que no pueden ser extraídos y por una fracción de material húmico que se encuentra asociada fuertemente a la materia orgánica, y cuya unión no puede ser rota por este reactivo.

Desgraciadamente, para tratar de separar esta materia orgánica que permanece ligada al precipitado, no existen métodos efectivos. Sucesivos lavados con NaOH 0.5% no logran aumentar la eficiencia de extracción. Por ello con el precipitado procedente del tratamiento con NaOH 0.5% procedemos de la siguiente forma :

Se realiza una calcinación húmeda con $H_2SO_4 + HNO_3$. Se diluye la solución resultante en ClH 1N, con lo que el Po liberado permanece en el sobrenadante al disolverse, y se centrifuga la muestra. El sobrenadante es la fracción que denominaremos materia inorgánica.

El precipitado obtenido en esta última centrifugación, según los resultados de la Sección III va a poseer una cantidad despreciable de ^{210}Po . No obstante, y para la realización del más completo estudio se procedió en algunas muestras al tratamiento del precipitado final.

Para ello, añadimos a este precipitado aproximadamente 30-40 ml de HCl concentrado, realizándose un proceso de disolución durante 12 horas a $70-80^\circ C$ en un baño de arena.

A esta solución se le han añadido 20 mg Fe^{3+} que actúa como portador e impide la adsorción del posible Po liberado a las paredes del vaso de precipitado. (Durante la realización de la disolución, puede ser necesaria la reposición de ácido clorhídrico por su evaporación, y ha de evitarse también, en lo posible, la evaporación a sequedad de la muestra).

Finalizada la disolución, se realiza la centrifugación de la muestra. En el sobrenadante se encontrará el ^{210}Po que estaba ligado al precipitado final.

Esta fracción recibirá el nombre de materia insoluble y el Po será extraído aplicando el nuevo método químico.

En conclusión, la muestra original de un sedimento lacustre o marino la hemos descompuesto en cinco fracciones : materia soluble, ácido fúlvico, ácido húmico, materia inorgánica y materia insoluble. Un esquema simplificado del proceso utilizado, únicamente para la descomposición de los sedimentos, es mostrado en la Figura V.1.

Este método químico ha sido aplicado a una serie de muestras procedentes de sedimentos lacustres y marinos. Los resultados y las conclusiones obtenidas a partir de ellos serán mostrados a continuación. Ahora bien, previamente a entrar en este tipo de estudio, es necesario destacar dos puntos fundamentales que clarifiquen la finalidad de este tipo de experimentación.

1) El objetivo de esta parte de la memoria, no es realizar una aportación nueva en el campo de la geoquímica ni proceder al estudio de nuevos reactivos que produzcan tal o cual fraccionamiento. Nuestro objetivo es poder comprender mejor el comportamiento del ^{210}Pb en la materia, para a su vez tener una mayor comprensión de los diferentes problemas que pueden aparecer en el fechado por ^{210}Pb .

y 2) Podía pensarse que este estudio sería igual de interesante sólo observando la proporción de Po-210 en el material húmico y en la materia restante, por lo que sería necesario solo hacer la extracción de NaOH y no realizar un método de descomposición tan complicado. No obstante, el fraccionamiento realizado tiene su base en los siguientes razonamientos.

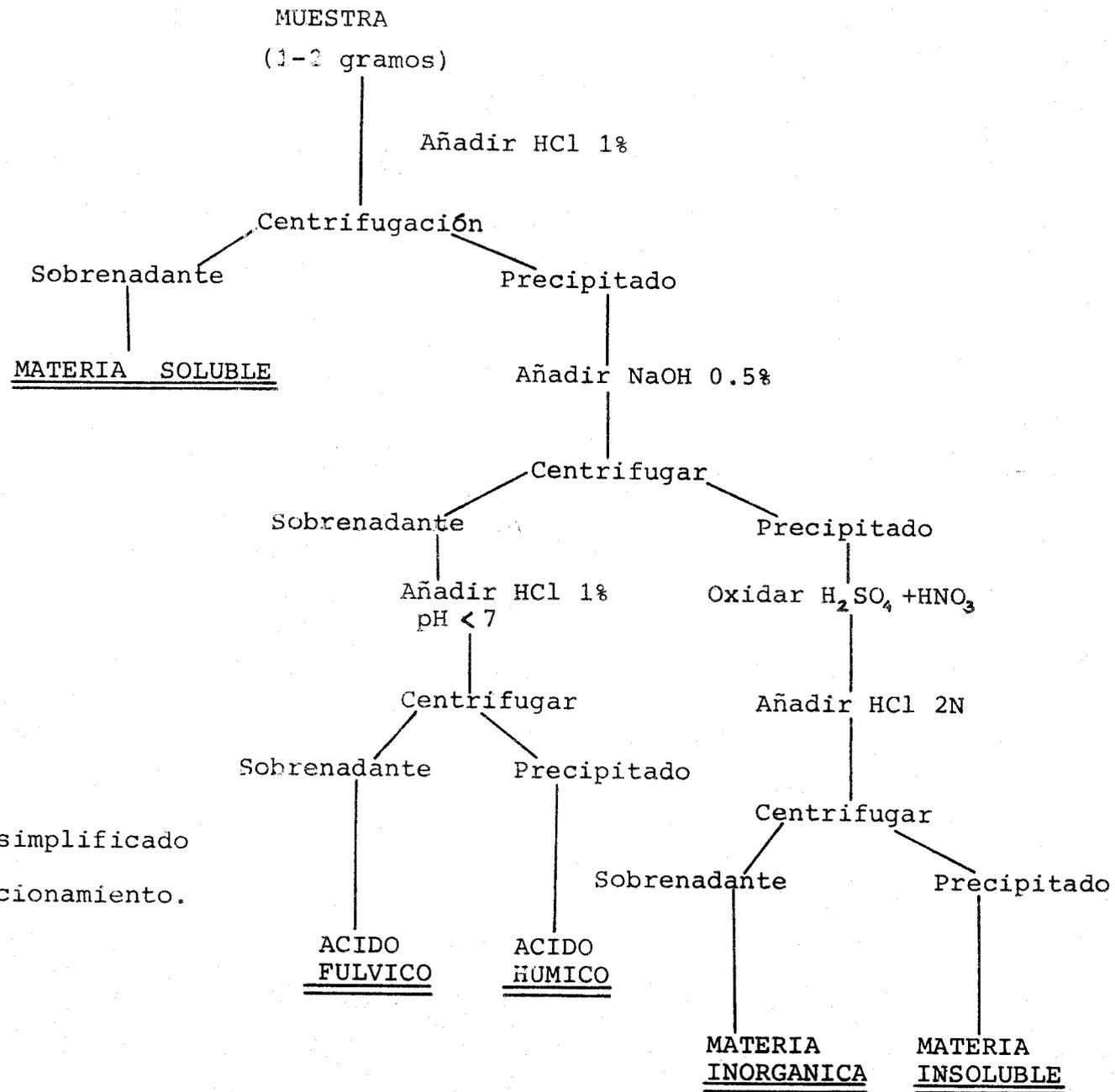


Figura V.1.- Esquema simplificado de la técnica de fraccionamiento.



a) La fracción materia soluble puede darnos información sobre problemas de acidificación.

b) La fracción ácido fúlvico, soluble en alcali y soluble posteriormente en ácido, juega un papel fundamental en el proceso de movimientos y difusión de metales en los sedimentos (Ste 82), debido a su bajos pesos moleculares y alta acidez, por lo que puede ser interesante para la observación de fenómenos de dilución.

c) La fracción ácido húmico, soluble en alcali e insoluble posteriormente en ácido, puede ser importante, no solo para conocer ya la cantidad de ^{210}Po ligada a la materia orgánica, sino para ver si se verifica para el ^{210}Pb la propiedad de su alta capacidad para "llevar" con él metales. Se sabe, por ejemplo, que el ácido húmico puede llevar con él de 3 a 10 veces su peso en óxido de hierro. (Ste 82)

El método de fraccionamiento ha sido aplicado a un total de catorce muestras, siete correspondientes a tres sedimentos marinos y siete correspondientes a tres sedimentos lacustres. Los resultados obtenidos en cada una de las fracciones, junto a las características principales de cada una de las muestras (peso analizado, profundidad de la muestra en el sedimento, valor de ^{226}Ra estimado, % de materia orgánica, etc) son mostrados en las Tablas V.1 y V.2. A primera vista se observa que las mayores concentraciones de ^{210}Po se encuentran en la fracción materia inorgánica. No obstante y para extraer algunas conclusiones detalladas, a continuación realizamos una discusión de los resultados obtenidos, estudiando algunas de ellas y agrupandolas por sedimentos.

SEDIMENTO, NUMERO MUESTRA.	Profundidad, Masa Tratada.	Materia Soluble. (pCi/g)	Acido Fulvico. (pCi/g)	Acido Humico. (pCi/g)	Materia Insoluble. (pCi/g)	Total Pb-210. (pCi/g)	Ra-226* (pCi/g)	Materia Organica (%)
OSLLOFJORDEN, 9	40 - 45 cm 2.360 g	0.26±0.02	0.23±0.02	0.82±0.05	1.24±0.08	2.55±0.13	0.55±0.13	2.4
OSLLOFJORDEN, 10	175 - 180 cm 2.536 g	0.04±0.01	0.03±0.01	0.02±0.01	0.44±0.04	0.53±0.05	0.55±0.03	1.9
GULLMARSFJORDEN, 11	2.5 - 5 cm 2.541 g	0.89±0.06	0.25±0.02	0.34±0.03	1.26±0.09	2.74±0.16	0.5±0.2**	9
GULLMARSFJORDEN, 12	5 - 7.5 cm 2.540 g	0.77±0.05	0.55±0.04	0.78±0.06	1.25±0.08	3.35±0.17	0.5±0.2**	10
GULLMARSFJORDEN, 13	17.5 - 20 cm 2.570 g	0.34±0.03	0.63±0.04	0.29±0.04	0.77±0.05	2.03±0.11	0.5±0.2**	9
GULLMARSFJORDEN, 14	65 - 67.5 cm 2.549 g	0.08±0.01	0.05±0.01	0.11±0.02	0.45±0.04	0.69±0.05	0.5±0.2**	7
FRIERSFJORDEN, 8	1 - 2 cm 1.773 g	0.54±0.05	1.49±0.11	0.36±0.05	1.89±0.11	4.28±0.25	0.60±0.06	9.8

FRACCION MATERIA INSOLUBLE

Sedimento	Profundidad	Actividad (pCi/g)
Gullmarsfj.	2.5 - 5 cm	0.02 ± 0.01
Gullmarsfj.	5 - 7.5 cm	0.09 ± 0.02

* Las medidas de Ra-226 fueron realizadas por Dr. El-Daoushy, previamente a la realización de este trabajo.

** Valores estimados.

TABLA V.1.- Resultados obtenidos en la aplicación del método de fraccionamiento en siete muestras correspondientes a tres sedimentos marinos.

SEDIMENTO, NUMERO MUESTRA.	Profundidad, Masa Tratada.	Materia Soluble. (pCi/g)	Acido Fulvico. (pCi/g)	Acido Humico. (pCi/g)	Materia Insoluble. (pCi/g)	Total Pb-210. (pCi/g)	Ra-226* (pCi/g)	Materia Organica (%)
KRAGEHOLMSS., 1	40 - 42.5 cm 2.010 g	0.56±0.10	0.52±0.04	1.05±0.07	1.98±0.12	4.11±0.21	1.4±0.2	23.4
BARESJO, 2	7 - 9.5 cm 1.007 g	0.21±0.02	0.15±0.02	2.18±0.13	2.67±0.23	5.21±0.32	-----	33.2
BARESJO, 3	14.5 - 17 cm 1.006 g	0.54±0.05	0.37±0.05	2.13±0.15	2.41±0.13	5.45±0.26	-----	30.9
VAXJOSJON, 4	5 - 10 cm 2.126 g	0.42±0.04	0.16±0.02	2.95±0.19	3.33±0.21	6.86±0.36	2.04±0.10	15-25**
VAXJOSJON, 5	15 - 20 cm 2.008 g	0.07±0.01	0.48±0.05	1.48±0.09	3.58±0.21	5.61±0.29	2.10±0.10	15-25**
VAXJOSJON, 6	45 - 50 cm 1.700 g	0.21±0.03	0.23±0.03	1.45±0.11	2.92±0.18	4.81±0.26	3.23±0.13	15-25**
VAXJOSJON, 7	95 - 100 cm 2.061 g	0.28±0.02	0.27±0.02	0.52±0.04	1.83±0.12	2.90±0.16	1.99±0.09	15-25**

FRACCION INSOLUBLE

Sedimento	Espesor	Actividad (pCi/g)
Krageholmss.	40 - 42.5 cm	No detectable
Vaxjosjon	5 - 10 cm	0.03±0.01

* Las medidas de Ra-226 fueron realizadas por Dr. El-Daoushy.
** Valores estimados.

TABLA V.2.- Resultados obtenidos en la aplicación del método de fraccionamiento en siete muestras correspondientes a tres sedimentos lacustres.

El sedimento Oslofjorden, es un sedimento marino tomado a gran profundidad. La localización geográfica del punto de colección es mostrada en la Figura V.2 con el número 1. Fué colectado en el año 1983 y, ese mismo año, determinado el ^{210}Pb total y el ^{226}Ra en el laboratorio de ^{210}Pb de la Universidad de Uppsala. Debido a la bondad de los resultados obtenidos en su estudio convencional, este sedimento fué elegido para intentar con la realización de dos muestras por fraccionamiento resolver las dos primeras interrogantes.

- En primer lugar, estudiando una muestra muy profunda, observar dónde se puede considerar que está asociado el ^{210}Pb , que con seguridad será ^{210}Pb en equilibrio.

- En segundo lugar, estudiando una muestra que sepamos posee una considerable fracción de ^{210}Pb en exceso, intentar deducir la posible forma de asociación de este ^{210}Pb en exceso en el sedimento.

Para la realización de este estudio fueron elegidas muestras correspondientes a los intervalos 175-180 cm y 40-45 cm de profundidad, conociendo que la muestra más profunda posee sólo ^{210}Pb en equilibrio.

De los resultados obtenidos en la muestra 175-180 cm es posible obtener las siguientes conclusiones:

1) Se observa que la gran mayoría del ^{210}Po , que en este caso es ^{210}Po en equilibrio, se encuentra en la fracción llamada materia inorgánica. Es la única fracción que presenta valores significativos, conteniendo más del 85% del total del ^{210}Po existente a esta profundidad.

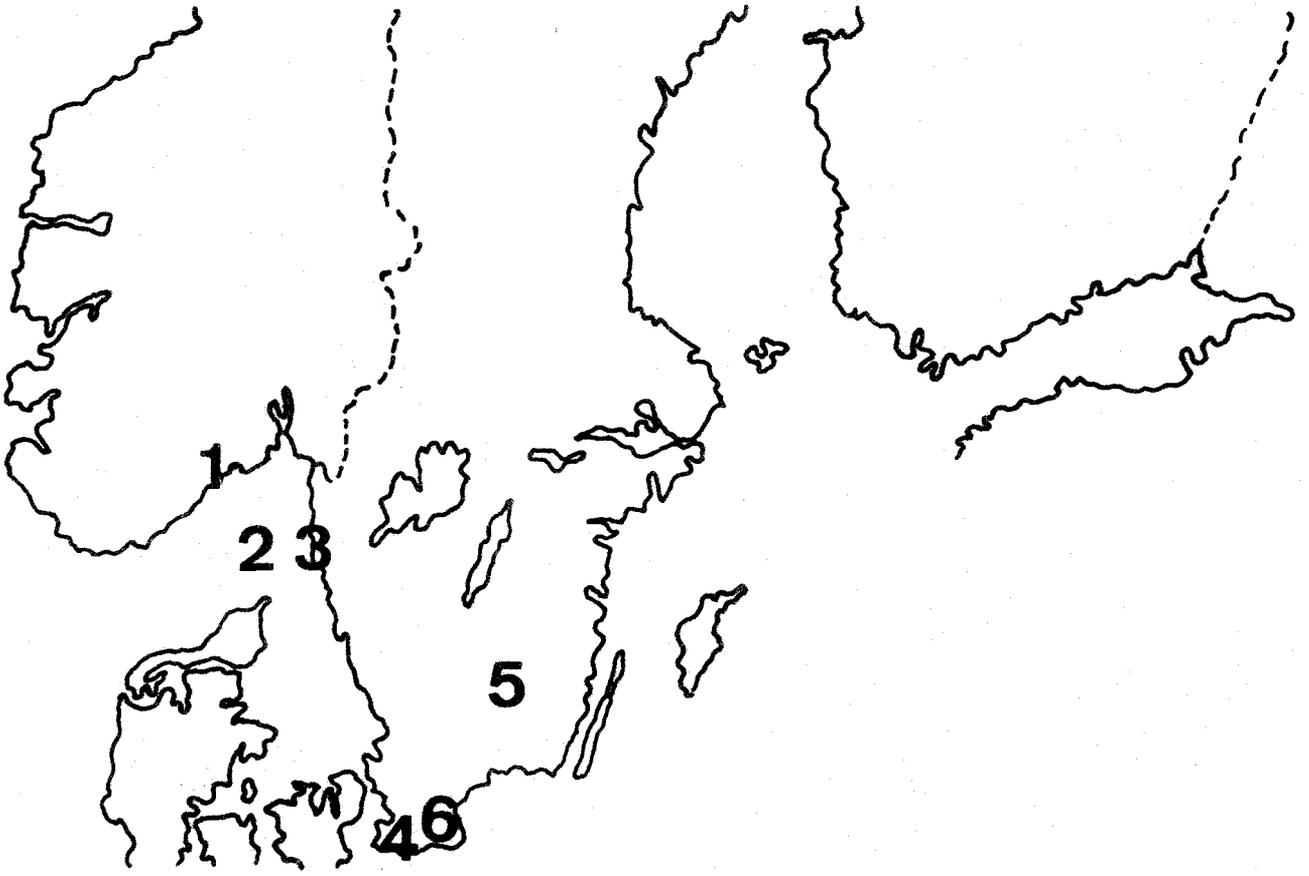


FIGURA V.2.- Mapa donde se muestra la localización geográfica de los sedimentos que han sido objeto de estudio por fraccionamiento.

2) Se observa que el valor de las otras tres fracciones es mínimo, cobrando especial importancia en este caso el hecho de que sea muy pequeño el valor asociado a la fracción ácido húmico. Como este hecho no es común en las muestras estudiadas como veremos posteriormente, el resultado parece indicar que si en muestras menos profundas aparece ^{210}Po en esa fracción, éste será ^{210}Po en exceso.

y 3) Es importante destacar que la actividad total calculada, cuyo valor es 0.53 ± 0.07 pCi/g, concuerda perfectamente con el valor de ^{210}Pb en equilibrio que es de 0.55 ± 0.03 pCi/g (calculado a partir de los valores de ^{226}Ra y los valores de ^{210}Po en las muestras más profundas, Tabla V.1), lo que reafirma la validez de nuestro método de fraccionamiento.

Se hicieron medidas de fondo antes y después de la medición de estas muestras en nuestro sistema de espectrometría alfa (debido a la suposición previa de que contaríamos bajas actividades) y que los resultados están corregidos por los valores de fondo obtenidos.

Por otra parte, de los resultados obtenidos para la muestra 40-45 cm, se puede comentar lo siguiente :

1) En primer lugar, la fracción materia inorgánica contiene mucho más ^{210}Po que el valor obtenido en esta misma fracción para la muestra de mayor profundidad, y, por lo tanto, más que el valor del ^{210}Po en equilibrio. Esto indica junto al resultado obtenido en esta misma fracción en la muestra más profunda, que en ella además de ^{210}Pb en equilibrio, puede haber una proporción de ^{210}Pb en exceso.

2) El ^{210}Po asociado a las diferentes fracciones de la materia orgánica ha sufrido un notable incremento, en especial la fracción ácido húmico, con respecto a los resultados obtenidos en la muestra de mayor profundidad. Teniendo en cuenta que la diferencia entre ambas muestras estriba en la presencia de ^{210}Po en exceso en la muestra estudiada, esto nos induce a decir que la fracción orgánica de la muestra tiende a tener asociada una gran proporción de ^{210}Po en exceso. Para ello baste saber que mientras la materia orgánica representa menos del 10% en peso de la totalidad de la muestra a este espesor, las fracciones material húmico y ácido fúlvico poseen asociadas más del 50% del ^{210}Po en exceso. Para esta deducción, claro, nos hemos basado en el hecho de que los resultados obtenidos en la primera muestra estudiada nos indicaban que la gran mayoría del ^{210}Pb en equilibrio se encuentra asociado a la fracción materia inorgánica, y por lo tanto asumiendo que en la fracción orgánica esta cantidad es nula.

3) Para el cálculo de la actividad de ^{210}Po en exceso en la materia orgánica no hemos tenido en cuenta la fracción llamada materia soluble, como medida cautelar. Hemos indicado ya con anterioridad, que, junto a cierta cantidad de ^{210}Po asociado a la sustancia orgánica, se puede producir la liberación de Po ligado a carbonatos y otras sales, lo que no nos permite asociar esta muestra a una fracción (orgánica o inorgánica) determinada. Lo que si podemos asegurar, a partir de los resultados obtenidos para esta fracción en las dos muestras estudiadas, es que el ^{210}Po asociado a la fracción materia soluble es en su mayoría ^{210}Po en exceso.

y 4) Como punto interesante y que ratifica la bondad del método de descomposición en diversas fracciones de la muestra estudiada, es de indicar que la suma de las actividades de las diferentes fracciones para esta muestra coincide con el valor del ^{210}Pb total determinado en 1983 por Dr.El-Daoushy . Logicamente es necesario, realizar correcciones por la desintegración del ^{210}Pb en el intervalo de tiempo entre las dos medidas.

Por último es de destacar que como en algunos casos explicados en la sección III, se estudió en la muestra 40-45 cm la posibilidad de no liberación total del ^{210}Po en la fracción materia inorgánica, tratándose el precipitado final mediante el método de disolución (fracción materia insoluble). El resultado obtenido (^{210}Po no detectable) indica que en este caso particular se ha producido la total liberación de Polonio en la fracción materia inorgánica.

Las conclusiones obtenidas del estudio de este sedimento, quedan ratificadas con los datos obtenidos en las muestras estudiadas del sedimento marino Gullmarsfjorden (punto 2, Figura V.2). De estos datos, por otra parte, conviene resaltar que se produce una anomalía en la superficie, ya que hay un incremento de la actividad total en la muestra correspondiente al intervalo 5-7.5 cm, con respecto al intervalo 2.5-5 cm. Estudiando los resultados obtenidos en el estudio fraccionado de estas dos muestras, se observa que la principal y gran diferencia estriba en los resultados obtenidos en las fracciones correspondientes a la materia orgánica y en particular en la fracción ácido húmico en el que la muestra 2.5-5 cm tiene un valor bastante inferior al de la muestra 5-7.5 cm. Es esta deficiencia de ^{210}Po en la materia orgánica la que origina esa depresión o disminución en el

valor de la actividad total, pudiendo ser esta deficiencia solo parcialmente explicada por el hecho de que la muestra 2.5-5 cm posee un 10% menos de sustancia orgánica que la muestra correspondiente al intervalo 5-7.5 cm.

La deficiencia de ^{210}Pb en la fracción ácido húmico ha sido observada también en la muestra del sedimento Friersfjorden (punto 3, Figura V.2), sedimento que presentaba también resultados anómalos en la zona de donde fué tomada la muestra cuando se hizo su estudio convencional.

Además, y refiriendonos de nuevo a las muestras del sedimento Gullmarsfjorden, en el estudio de las tres muestras con cantidad apreciable de ^{210}Pb en exceso, los valores en % de la fracción materia soluble decrecen con la profundidad de la muestra estudiada, mientras que los valores de la fracción ácido fúlvico sufren un incremento. Estas afirmaciones son claramente observadas en la Figura V.3. Hay que tener en cuenta que estas fracciones contienen solo ^{210}Po en exceso y que por lo tanto, para su correcta comparación, es necesario tener en cuenta las correcciones por desintegración.

Efectivamente, de igual forma que se dedujo en el sedimento estudiado anteriormente, del resultado obtenido en la fracción materia soluble en la muestra de profundidad 65-67.5 cm, se puede concluir que la mayoría del ^{210}Po asociada a esta misma fracción en las demás muestras es ^{210}Po en exceso. Además, los resultados obtenidos para estas tres muestras, parecen indicar que la gran mayoría del ^{210}Po en exceso ligado a la fracción materia soluble, proviene de la materia orgánica disuelta en este proceso. Para ello basta ver que su decrecimiento con la profundidad es

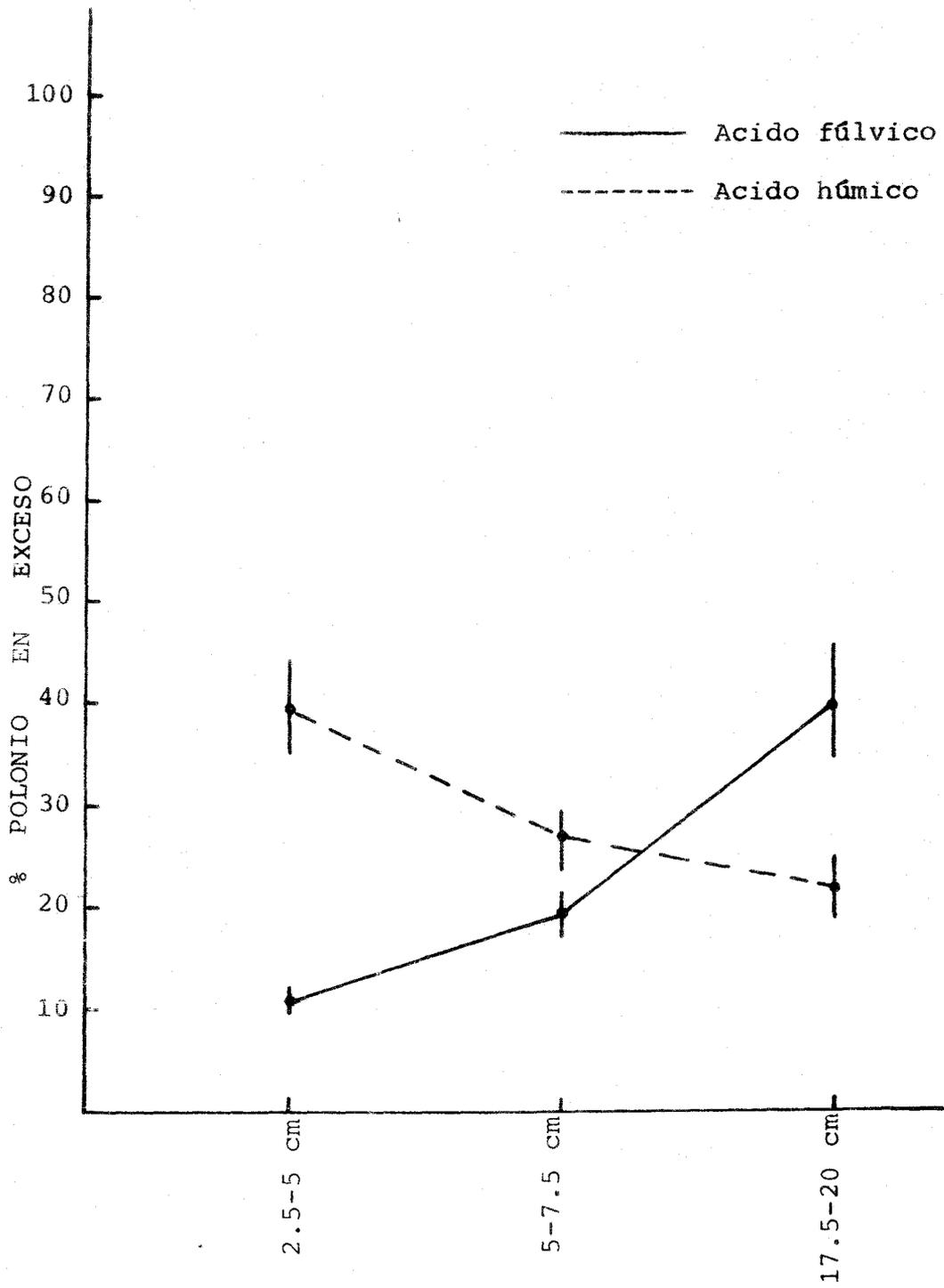


Figura V.3.- Representación gráfica donde se muestra el incremento (en % de Po-210 en exceso) de la fracción ácido fúlvico con la profundidad de las muestras y el decrecimiento de los valores de la fracción materia soluble, en el sedimento Gullmarsfjorden.

superior al esperado sólo por desintegración, y que viene acompañado por un incremento de ^{210}Po en la fracción ácido fúlvico, lo que induce a pensar que el proceso que se produce en el sedimento es una mayor ligazón del ^{210}Po asociado a la materia orgánica soluble en medio ácido conforme aumenta la profundidad, es decir la antigüedad de la muestra. Eso hace que la liberación de ^{210}Po previa a la separación de esta fracción orgánica sea menor conforme mayor es la profundidad o la edad de la capa estudiada y que, por lo tanto, se produzca una disminución en el valor de la fracción materia soluble y un posterior incremento de la fracción ácido fúlvico.

En cuanto a los resultados obtenidos en las muestras correspondientes a los sedimentos lacustres, las conclusiones generales que se pueden obtener son similares a las de los sedimentos marinos.

Efectivamente, si nos fijamos, por ejemplo, en los resultados de la muestra 1:17 del lago Krageholmssjon, y tenemos en cuenta que también fué estudiada parcialmente (la fracción materia inorgánica se perdió) una muestra profunda del mismo lago (1:41), cuyos resultados fueron:

Materia Soluble 0.09 ± 0.02 pCi/g

Acido Fulvico 0.05 ± 0.01 pCi/g

Acido Humico 0.06 ± 0.01 pCi/g

se comprueba que se ratifican las siguientes conclusiones :

1) El ^{210}Po existente en las fracciones materia soluble, ácido fúlvico y ácido húmico es en su gran mayoría ^{210}Po en exceso.

2) En la muestra materia inorgánica, se encuentra la mayoría del ^{210}Po en equilibrio (se deduce de los resultados parciales de la muestra 1:41) y puede tener parte de ^{210}Po en exceso (se deduce del valor de la materia inorgánica en la muestra 1:17), presumiblemente por la presencia en ella de parte de la parte orgánica que no puede ser extraído por NaOH 0.5%.

y 3) En las diferentes fracciones de la materia orgánica se encuentra la mayoría del ^{210}Po en exceso, ya que las fracciones ácido húmico y ácido fúlvico para la muestra 1:17 contienen casi el 60% del ^{210}Po en exceso y las fracciones ácido húmico, ácido fúlvico y materia soluble casi el 80% (el % de materia orgánica presente en esta muestra es del 23.4%). También es de reseñar que entre estas fracciones, la mayor proporción de ^{210}Po se encuentra en la fracción ácido húmico.

El estudio de sedimentos por el método de fraccionamiento además nos permite estudiar una serie de muestras, procedente de unos sedimentos (Lago Vaxjosjon y Lago Bjaresjo) que presentaban una gran cantidad de problemas para sus fechados e intentar explicar algunos de los fenómenos que los han afectado. En el caso del Lago Vaxjosjon su presumible alta velocidad de sedimentación, un perfil de ^{210}Pb con numerosas irregularidades y variación con la profundidad de la cantidad o actividad específica de ^{226}Ra , lo convierten en un conjunto muy complicado para la realización de un correcto fechado .

Este sedimento fué estudiado en 1977 por Dr. El-Daoushy y los resultados obtenidos en la medición de ^{210}Pb y ^{226}Ra han sido publicados (Dao 78).

En los datos mostrados en dicha publicación, se pueden observar tres importantes hechos :

1) Una gran dificultad para una estimación de la velocidad de sedimentación.

2) La variabilidad de los valores de la actividad específica de ^{226}Ra . Concretamente en los primeros 40 cm, el valor de ^{226}Ra es de 2.0-2.1 pCi/g, de 40 a 80 cm el valor es superior a 3 pCi/g, para a partir de 80 cm volver a obtener los valores de Ra obtenidos en los primeros centímetros.

y 3) La existencia de una zona más profunda que la zona donde se observa por primera vez concordancia entre ^{226}Ra y ^{210}Pb , en la que esta concordancia no existe al ser los valores de ^{210}Pb superiores a los de ^{226}Ra . A partir del estudio tradicional realizado, no se puede conocer si este fenómeno es debido a que en esta zona existe ^{210}Pb en exceso o si es que existe discrepancia entre el valor del ^{210}Pb en equilibrio y el ^{226}Ra .

Un intento de describir alguno de los enigmas y peculiaridades de este sedimento, ha sido realizado estudiando un total de 4 muestras de éste por fraccionamiento.

Las dos primeras muestras corresponden a los intervalos de espesor 5-10 cm y 15-20 cm que en este caso pertenecen a la zona inicial no afectada por los altos valores de la actividad de ^{226}Ra , la tercera muestra corresponde al intervalo 45-50 cm en la zona de altos valores de ^{226}Ra y la cuarta muestra corresponde a una zona mucho más profunda, 95-100cm, zona en la que como hemos comentado, sorpresivamente no existía equilibrio secular entre

los valores de ^{210}Pb y ^{226}Ra .

Del conjunto de datos obtenidos para estas muestras, los cuales han sido mostrados en la Tabla V.2, podemos deducir la siguiente información :

a) En primer lugar, teniendo en cuenta el gran espesor de las muestras y la corrección por desintegración en el tiempo del Pb en exceso en los años transcurridos desde la medición original realizada por F.El-Daoushy y la medición realizada por nosotros, se ha observado concordancia en los resultados de la actividad total obtenidos en tres de las muestras. Esta concordancia por primera vez no se produce en el estudio de la muestra 15-20 cm, cuya actividad calculada por fraccionamiento es un 20% inferior a la calculada por F.El-Daoushy.

b) En segundo lugar se observa un comportamiento totalmente distinto en los resultados de las diferentes fracciones para las cuatro muestras, tal y como se esperaba por las características del sedimento. Esto imposibilita el poder demostrar nuevamente las conclusiones deducidas con anterioridad en el estudio de otros sedimentos. No obstante es posible obtener muy válida información, entre la que cabe destacar la siguiente :

Estudiando las dos primeras muestras, pertenecientes a la primera zona del sedimento, donde el valor de Radio es prácticamente constante, es posible observar que hay un decrecimiento con el espesor, del ^{210}Po asociado a la fracción materia soluble y un incremento de la fracción ácido fúlvico. Esto vuelve a reafirmar nuestra idea de que aunque parte de la fracción materia soluble puede ser producida por la disolución de ciertas sales, la mayoría proviene de la disolución de materia

orgánica soluble en medio ácido previa a la separación del ácido fúlvico.

En el estudio de la muestra 45-50 cm, se observa un crecimiento de la fracción materia soluble y sólo un ligero decrecimiento de la fracción materia inorgánica con respecto a las dos primeras muestras, hecho que era esperado por la cantidad de ^{210}Po en equilibrio existente en la muestra. Por otra parte es bastante sorprendente que el valor de la materia inorgánica coincida con el del Radio a estos espesores y que el valor del ^{210}Po ligado a la fracción ácido húmico tenga un valor equivalente al obtenido en esta fracción en la muestra 15-20 cm. Esto nos induce a pensar, en un principio, en una composición química de la muestra totalmente distinta.

Y por último observando los resultados obtenidos en la muestra más profunda, podemos afirmar que en el intervalo 95-100 cm existe ^{210}Pb en exceso. El valor determinado para el ^{226}Ra es prácticamente el valor obtenido en la fracción materia inorgánica y una apreciable cantidad de ^{210}Po se encuentra en las fracciones ácido húmico y ácido fúlvico, que como hemos deducido de sedimentos anteriores, pueden asociarse a ^{210}Po en exceso.

Con ello deducimos una nueva aplicación del método de fraccionamiento. Además de permitirnos observar por los resultados obtenidos si el ^{210}Po que posee la muestra es ^{210}Po en exceso o no, podemos particularmente estudiar en los casos en que presumiblemente la edad de la muestra hace suponer que no debe existir ^{210}Po en exceso y existe discrepancia entre los valores de ^{210}Po y ^{226}Ra , si esta es debido : a) A un posible rompimiento del equilibrio secular entre el ^{226}Ra y el ^{210}Po ,

bien por liberación de ^{222}Rn ($^{226}\text{Ra} > ^{210}\text{Po}$) o bien por posible dilución de Ra ($^{210}\text{Po} > ^{226}\text{Ra}$) (especialmente en sedimentos marinos), ó b) A la existencia en realidad de ^{210}Pb en exceso en la muestra.

En el caso de que el $^{210}\text{Po} > ^{226}\text{Ra}$ por problemas de dilución de Radio, todo el ^{210}Po sería ^{210}Po en equilibrio y por lo tanto según nuestras deducciones debería encontrarse en la fracción materia inorgánica y quizás alguna pequeña proporción en la fracción materia soluble. Por contra, si $^{210}\text{Po} > ^{226}\text{Ra}$ debido a la existencia de ^{210}Po en exceso, este o quedaría reflejado en la presencia de ^{210}Po en las fracciones ácido fúlvico y ácido húmico.

Por otra parte, a partir de los resultados suma de fracciones para cada muestra, es sintomático observar el hecho de que los resultados deducidos de ^{210}Pb en exceso para las cuatro muestras

5 - 10 cm	4.82 ± 0.31 pCi/g
15 - 20 cm	3.51 ± 0.26 pCi/g
45 - 50 cm	1.58 ± 0.26 pCi/g
95 -100 cm	0.90 ± 0.16 pCi/g

confirman la dificultad de la determinación de la velocidad de sedimentación media. Con las tres primeras muestras se puede calcular un valor para la velocidad de sedimentación de 1.0 ± 0.1 cm/año, lo que implicaría que en la muestra 95-100 cm, sin tener en cuenta la compactación, podíamos esperar $0.25-0.30$ pCi/g.

Alguna anomalía se ha producido o bien en nuestros cálculos o bien en el desarrollo y formación del sedimento. Una importante información que clarifica el conjunto de resultados y el diferente comportamiento que presentan las diferentes muestras es obtenida a partir del artículo del Prof. Battarbee (Batt 74) en el que se estudia la historia y evolución durante los últimos 200 años del lago. En la evolución de este sistema acuoso, dos factores importantes pueden tener influencia en los resultados obtenidos:

1) Se ha producido en los últimos 200 años dos cambios en el nivel de agua del lago que pueden haber afectado a la velocidad de sedimentación. En 1814 se produjo una disminución del nivel de agua de 0.9 m y en 1878 se produjo otra disminución, esta vez de 0.2 m.

2) Por otra parte se produjo entre 1900 y 1927 el drenaje del lago debido a la gran contaminación que sufría.

Este último hecho es muy importante para poder explicar a través de él, el fenómeno que había sido observado por F.El-Daoushy en el estudio del sedimento de altos valores de ^{226}Ra en una determinada zona, así como para explicar los resultados particulares obtenidos en el estudio por fraccionamiento.

Concretamente, si tenemos en cuenta que el sedimento fué colectado en 1977, es decir que el drenaje del lago finalizó hace 50 años, y que la velocidad de sedimentación media obtenida con los resultados de las dos muestras menos profundas es de 0.98 cm/año, podía pensarse idealmente que si el drenaje del lago tuviera influencia, esta se notaría a partir del intervalo de

profundidad 45-50 cm. Nosotros observamos un cambio en los valores de ^{226}Ra a partir de los 40 cm. Ahora bien, a) El cálculo de la velocidad de sedimentación es solo estimativo y b) No se ha tenido en cuenta el efecto de compactación, por lo que factiblemente, los altos valores de ^{226}Ra obtenidos en la zona intermedia de nuestro sedimento (40-80 cm) han sido producidos por este fenómeno.

Esta hipótesis, y de aquí la importancia de la aplicación del método de fraccionamiento concuerdan con varios hechos observados en nuestros resultados. Así es posible explicar :

1) Los resultados especiales obtenidos en la muestra 45-50 cm. El drenaje del lago produce movimiento, suspensión y acumulación de materia en las zonas más profundas (donde fué colectado el sedimento), que puede influir en la velocidad de sedimentación y en el tipo de materia que se deposita. Esto puede explicar la existencia de un alto valor de ^{210}Po en la materia inorgánica y que este además sea solo ^{210}Po en equilibrio.

2) Los resultados obtenidos en la muestra 95-100 cm. El cambio posible en el sistema acuoso por la acción de drenaje durante más de 25 años y el hecho de que durante esa época la velocidad de sedimentación aumentara (propugnamos una zona de 40 cm producida en 25 años), hace que sea posible que la edad de la capa estudiada sea inferior a la estimada a partir de la velocidad de sedimentación media calculada a partir de los resultados obtenidos en las capas menos profundas, y que por lo tanto la actividad de Po en exceso que obtenemos en nuestros cálculos sea correcta. Es de indicar además que en la zona de

profundidad superior a 80 cm, la velocidad de sedimentación puede ser totalmente distinta a la calculada en los primeros 40 cm, ya que el drenaje puede haber producido unos cambios notables en la cuenca de deposición del lago.

En base a ello, nosotros propugnamos la existencia en el sedimento a) de una zona de 0 a 40 cm que corresponde al desarrollo del lago posteriormente a la realización del drenaje b) de una zona de 40 cm de espesor (de 40 a 80 cm de profundidad), que corresponde al intervalo temporal de drenaje y c) de una zona (80 cm de profundidad), en la que los valores presumiblemente altos obtenidos en el cálculo de actividades puede ser producido por dos hechos: 1) Las condiciones que presentaba el lago antes del drenaje eran diferentes y 2) También puede haber influido el hecho del cambio del nivel de agua producido en esa época.

En vista de la importancia que el método de fraccionamiento tuvo en la explicación de la evolución del sedimento Vaxjosjon, y en la aclaración de ciertas anomalías que se observaban en su perfil, aplicamos este método a dos muestras del lago Bjaresjo que vimos en la sección IV que presentaba una zona de unos 15 cm de espesor en la zona cercana a la superficie, en la que había una constancia de la actividad de ^{210}Pb . En vista de los resultados nosotros especulábamos con tres ideas para explicar este fenómeno :

- 1) La existencia de mezcla por efecto físico o biológico

2) La existencia de raíces en los sedimentos, lo que hace pensar en la existencia de vegetación por encima del sedimento y la posibilidad de aporte continuo a través de estas raíces de ^{210}Pb a las capas profundas. y 3) La posibilidad de disolución de ^{210}Pb .

Las dos muestras elegidas pertenecían a la zona problemática y del conjunto de resultados obtenidos y mostrados en la Tabla V.2, podemos deducir lo siguiente : a) Que atendiendo a los valores obtenidos de ^{210}Pb en equilibrio, en este sedimento la gran mayoría de ^{210}Po en exceso se encuentra en la fracción orgánica y en particular en la fracción ácido húmico.

b) Que se produce concordancia entre los resultados obtenidos por el método de medida normal y el resultado por fraccionamiento.

c) Se observa que aunque las actividades que obtenemos en su valor global son coincidentes, su descomposición en las diferentes fracciones da resultados distintos. Los valores de las dos fracciones solubles (materia soluble y ácido fúlvico) son mayores en la muestra más profunda.

Esto nos induce a desechar la idea de la existencia en esta zona de mezcla de sedimentos por efectos físicos o biológicos ya que en ese caso se tendría que observar cierta concordancia en los resultados de las diferentes fracciones entre las dos muestras. Por contra ciertos valores favorecen la hipótesis de la existencia de dilución de ^{210}Pb . Las fluctuaciones observadas en la zona conflictiva en los valores de ^{210}Pb total y el hecho sintomático de que los resultados obtenidos en las fracciones que es más fácil liberar el ^{210}Po , como son la fracción materia

soluble y ácido fúlvico, presenten unos valores más elevados en las muestra más profunda, mientras que la fracción ácido húmico sufre un ligero decrecimiento, avalan dicha hipótesis.

La posibilidad de la influencia de las raíces encontradas en los sedimentos, en los resultados, queda descartada al observar los valores en las fracciones materia inorgánica. La coincidencia entre los valores obtenidos en esta fracción y el ^{210}Pb en equilibrio, hace que el ^{210}Pb ligado a estas raíces (que se encontraría en esta fracción , pues no puede ser disuelto por NaOH) sea mínimo.

Por último y después de haber procedido a la descripción del método de fraccionamiento y a su aplicación a un total de 14 muestras correspondientes a seis sedimentos , vamos a realizar un resumen de las características de este nuevo método y los resultados más reseñables obtenidos. A la vez, del conjunto total de resultados podrán afianzarse con mucha más intensidad algunas ideas que nosotros hemos expuesto en el estudio parcial de sedimentos.

Hemos descompuesto las muestras en cuatro fracciones. la calidad de las muestras obtenidas queda reflejada en los espectros de las Figuras V.4 y V.5.

Comentando los resultados , podemos decir, en primer lugar, que en el estudio de las 14 muestras por fraccionamiento se ha observado que existe una gran concordancia entre la actividad suma de las diferentes fracciones con las actividades conocidas para las mismas muestras determinadas por el método standard de fechado.. Gráficamente esta concordancia es mostrada en la Figura V.6, donde, en eje de abscisas, se representan los valores

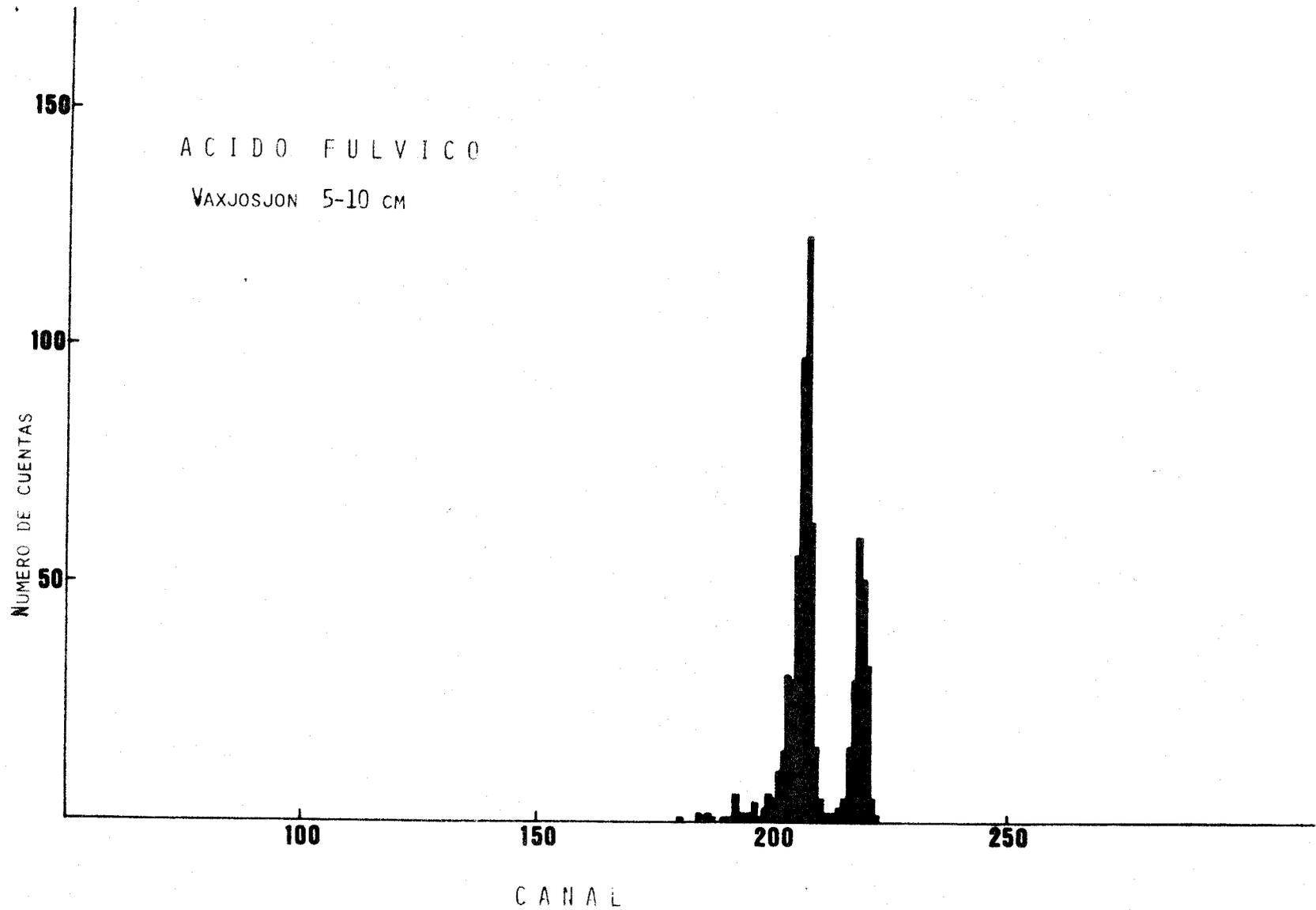


FIGURA V.4.- Espectro alfa correspondiente a la fracción ácido fúlvico de la muestra 5-10 cm del sedimento Vaxjosjon.

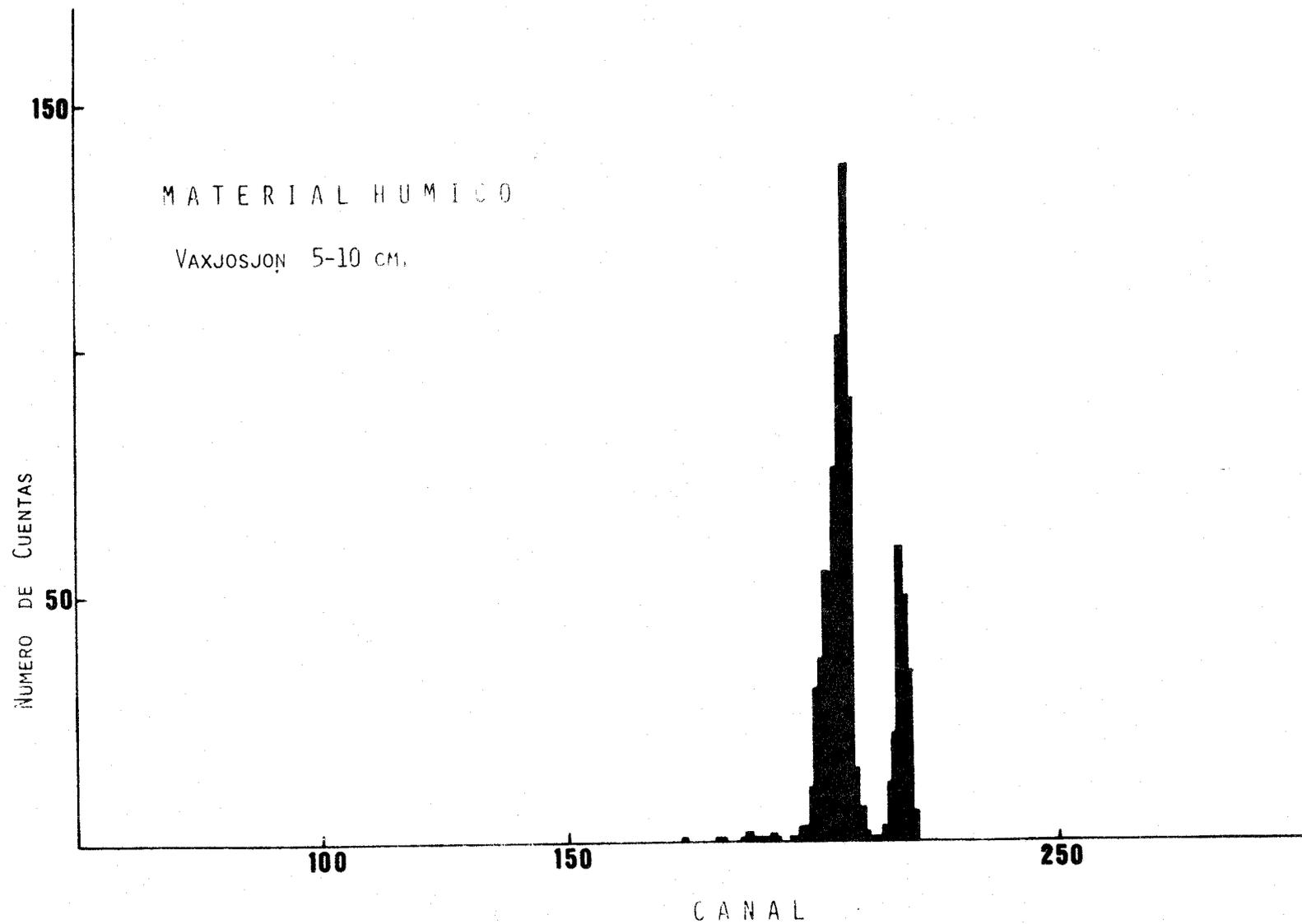


FIGURA V.5.- Espectro alfa correspondiente a la fracción ácido húmico de la muestra 5-10 cm del sedimento Vaxjosjon.

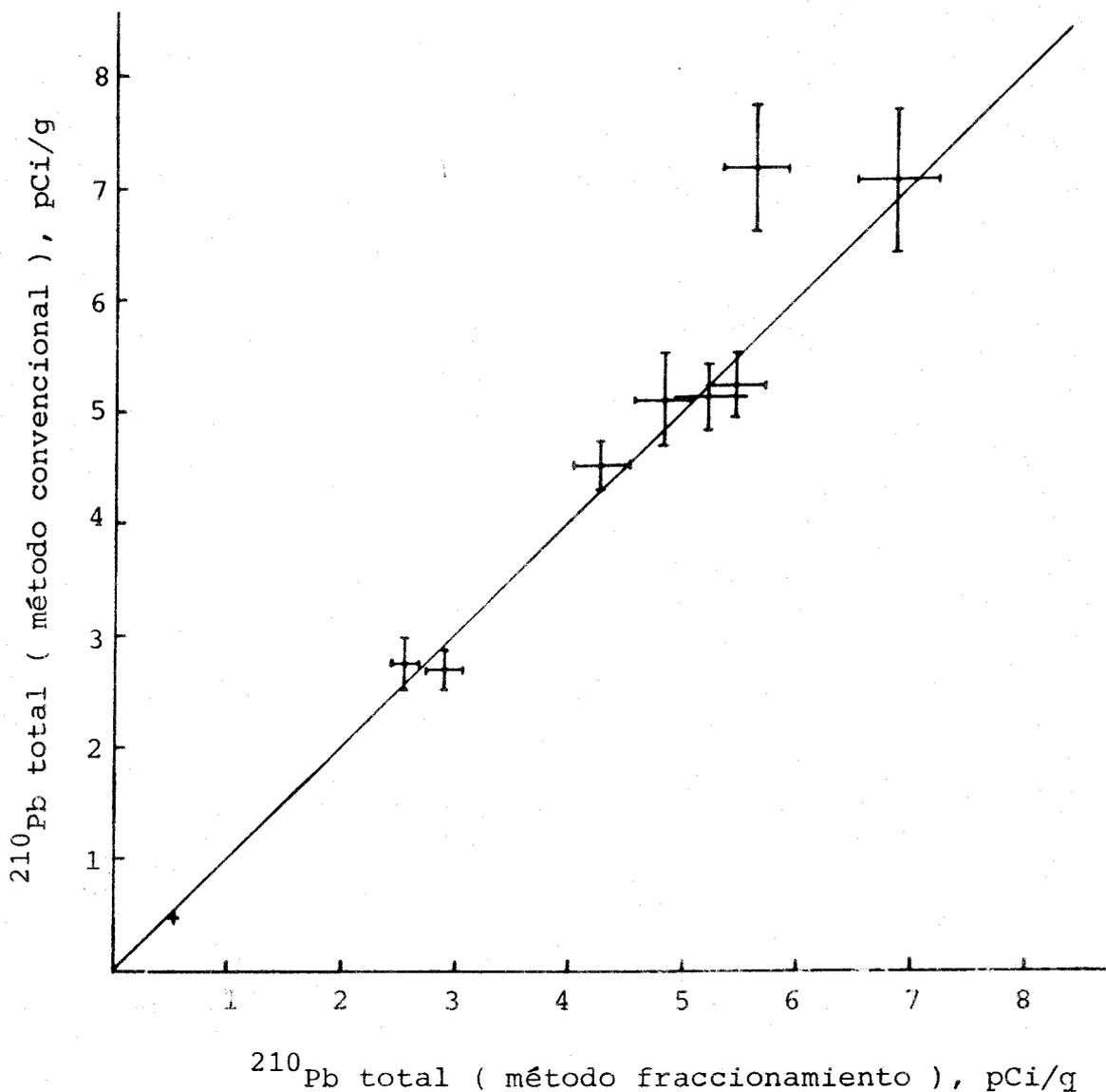


Figura V.6.- Representación de los valores de las actividades suma obtenidas en el estudio de diferentes muestras por fraccionamiento, en función de sus actividades determinadas por métodos convencionales. El buen ajuste de los puntos a la bisectriz de esta representación indica la bondad del método de fraccionamiento utilizado.

de la actividad determinados por métodos standard y en el eje de ordenadas los valores de la actividad determinados por suma de las fracciones.

Es de indicar que en esta representación, los errores asignados a las medidas por las diferentes técnicas son errores totales, ya que para la determinación de ellas se usaron diferentes soluciones trazadoras de ^{210}Po , y por lo tanto las incertidumbres de éstas no pueden ser soslayadas.

Esta concordancia nos permite asegurar la no influencia en los resultados del proceso complicado y largo a que hay que someter a las diferentes fracciones, y nos permite asegurar la bondad de nuestro método.

En cuanto al primer objetivo planteado, que era el estudio de la forma de asociación del ^{210}Pb a la materia, hemos obtenido las siguientes conclusiones:

1) Estudiando muestras bastante profundas, en el sentido de que sabemos que su edad supera, o ronda, los 150 años y que por lo tanto el ^{210}Pb existente en ella es todo o en su mayoría ^{210}Pb en equilibrio, hemos observado que éste se encuentra en una elevadísima proporción en la fracción que hemos denominado materia inorgánica.

En estos casos las actividades ligadas a las fracciones de materia orgánica son mínimas y solo puede intuirse que una pequeña cantidad de ^{210}Po en equilibrio se encuentra ligada a la fracción materia soluble, por la disolución de ciertas sales.

Sin embargo, estudiando muestras jóvenes con edades inferiores a 100 años, ha sido posible observar que la actividad específica de ^{210}Pb existente en la fracción materia inorgánica, es superior al valor del ^{210}Pb en equilibrio, indicando ello la existencia de ^{210}Pb en exceso en dicha fracción. Ambas conclusiones quedan mostradas en la Figura V.7, donde se compendian las actividades total, de la materia inorgánica y ^{226}Ra en las muestras estudiadas. En ella se observa que cuando la razón actividad total de ^{210}Pb - actividad de ^{226}Ra es inferior a 1.5, los valores de las actividades obtenidas en la fracción materia inorgánica y las actividades de ^{226}Ra son prácticamente coincidentes. Para valores de esta razón superiores a 1.5, el valor de la actividad en la fracción materia inorgánica es superior al valor de ^{226}Ra .

2) Se ha comentado en algunos casos la posibilidad que la existencia de ^{210}Po en exceso en la fracción materia inorgánica en las muestras más jóvenes del sedimento es debido a la no total efectividad del tratamiento de disolución y separación de la materia orgánica con NaOH. De hecho ya indicamos que existe una proporción de materia orgánica (material no húmico) que es insoluble en este medio.

Dos hechos avalan esta hipótesis : la comprobación cuando se ha realizado la calcinación de esta fracción, de la existencia de materia orgánica en ella y, en particular, los resultados obtenidos en el estudio que se ha realizado con turbas (depósitos que como indicamos en la sección III son susceptibles también de fechado).

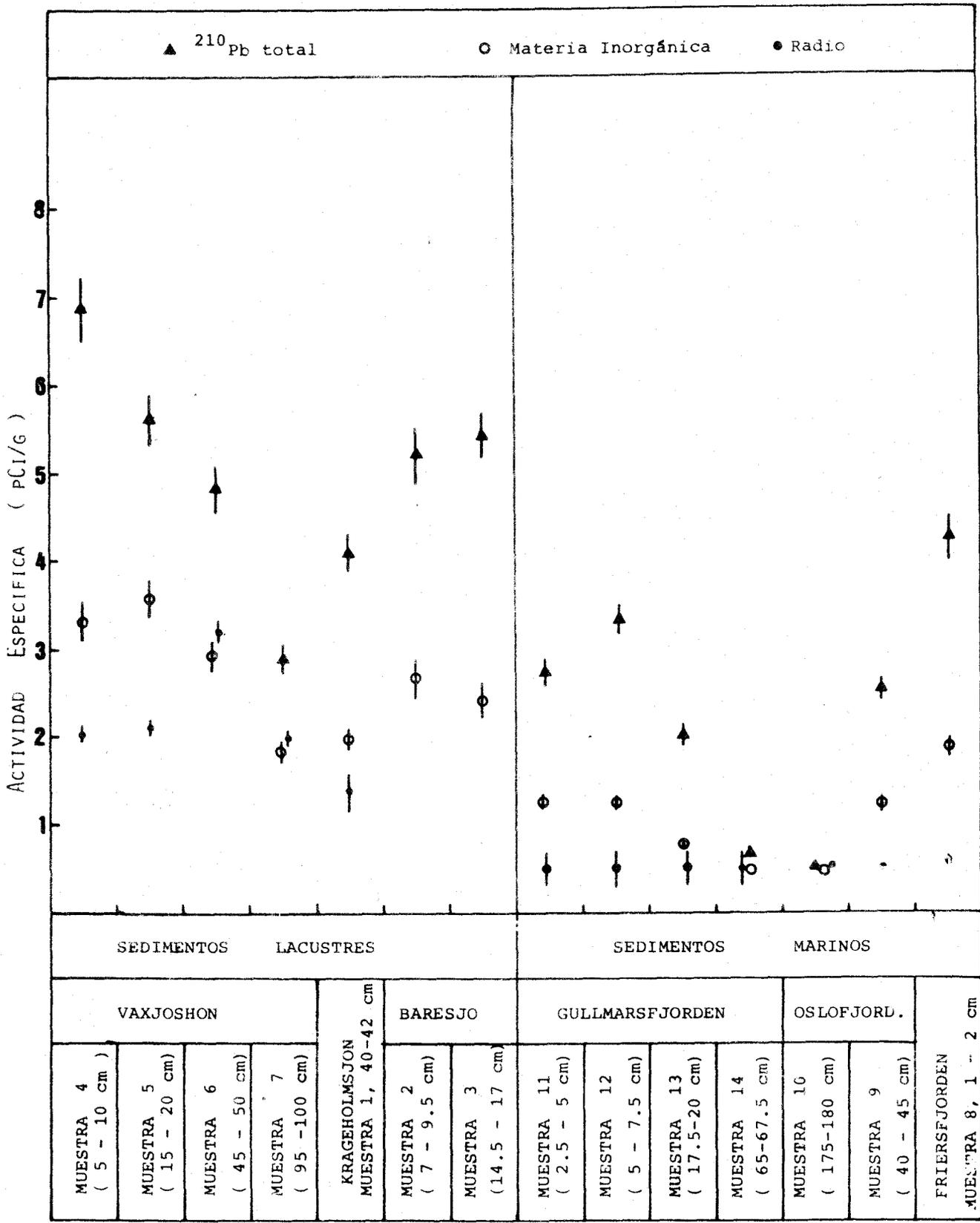


FIGURA V.7. Valores de ^{210}Pb total, ^{226}Ra y ^{210}Pb en la fracción materia inorgánica, para las muestras estudiadas por fraccionamiento en esta memoria.

Este último estudio ha sido realizado sobre un total de cinco muestras correspondientes a diversas profundidades de una misma turba. Los resultados son mostrados en la Tabla V.3, habiéndose aplicado un tratamiento ligeramente diferente que a los sedimentos, pues aunque hemos tratado previamente la muestra con HCl 1%, esta solución fué añadida a la solución producto de la extracción con NaOH 0.5% , de forma que obtenemos en realidad sólo tres fracciones.

De los resultados se deduce que, en la materia remanente de la extracción con NaOH 0.5%, queda ^{210}Po sobre un 20-25% del total existente en la muestra. Teniendo en cuenta que las medidas realizadas por Farid El-Daoushy en alícuotas de esta turba, indican la mínima presencia de Radio ($0.1 \pm 0.1 \text{ pCi/g}$), y que el contenido de la materia inorgánica es insignificante, parece claro el hecho de que no toda la materia orgánica es extraíble con NaOH, y que ésta contiene ^{210}Pb en exceso. Además teniendo en cuenta la composición de estas turbas, y los valores de ^{210}Pb obtenidos en la fracción insoluble en NaOH 0.5%, nos inclinamos a pensar en la ligazón de una parte del ^{210}Pb en exceso a la materia orgánica que no ha sufrido descomposición y que, por lo tanto, no es extraída en elevada proporción por NaOH

3) Por otra parte, y volviendo al comentario de los sedimentos, los resultados obtenidos en muestras con edad superior a 150 años, al compararlos con los obtenidos en muestras más jóvenes, indican que la inmensa mayoría del ^{210}Po asociado a las fracciones ácido fúlvico y ácido húmico es ^{210}Po en exceso. Además, se ha observado la gran tendencia de la asociación de este ^{210}Po en exceso a la materia orgánica, como graficamente queda mostrado en la Figura V.8, donde se representan los valores

Número de muestra, Profundidad.	Insoluble en NaOH	Soluble en NaOH		Actividad específica total.
		Acido fúlvico	Acido Húmico	
15, 2 - 3 cm	1.94 ± 0.11	3.73 ± 0.20	9.20 ± 0.46	14.87 ± 0.70
16, 5 - 6 cm	3.37 ± 0.20	1.05 ± 0.06	4.05 ± 0.21	8.47 ± 0.41
17, 8 - 9 cm	1.53 ± 0.08	0.66 ± 0.04	4.87 ± 0.25	7.08 ± 0.38
18, 14 - 15 cm	0.53 ± 0.04	0.19 ± 0.03	0.62 ± 0.05	1.34 ± 0.10
19, 19 - 20 cm	0.21 ± 0.02	0.09 ± 0.01	0.40 ± 0.03	0.70 ± 0.06

TABLA V.3.- Resultados obtenidos en el estudio por fraccionamiento de muestras de turbas correspondientes a diversas profundidades.

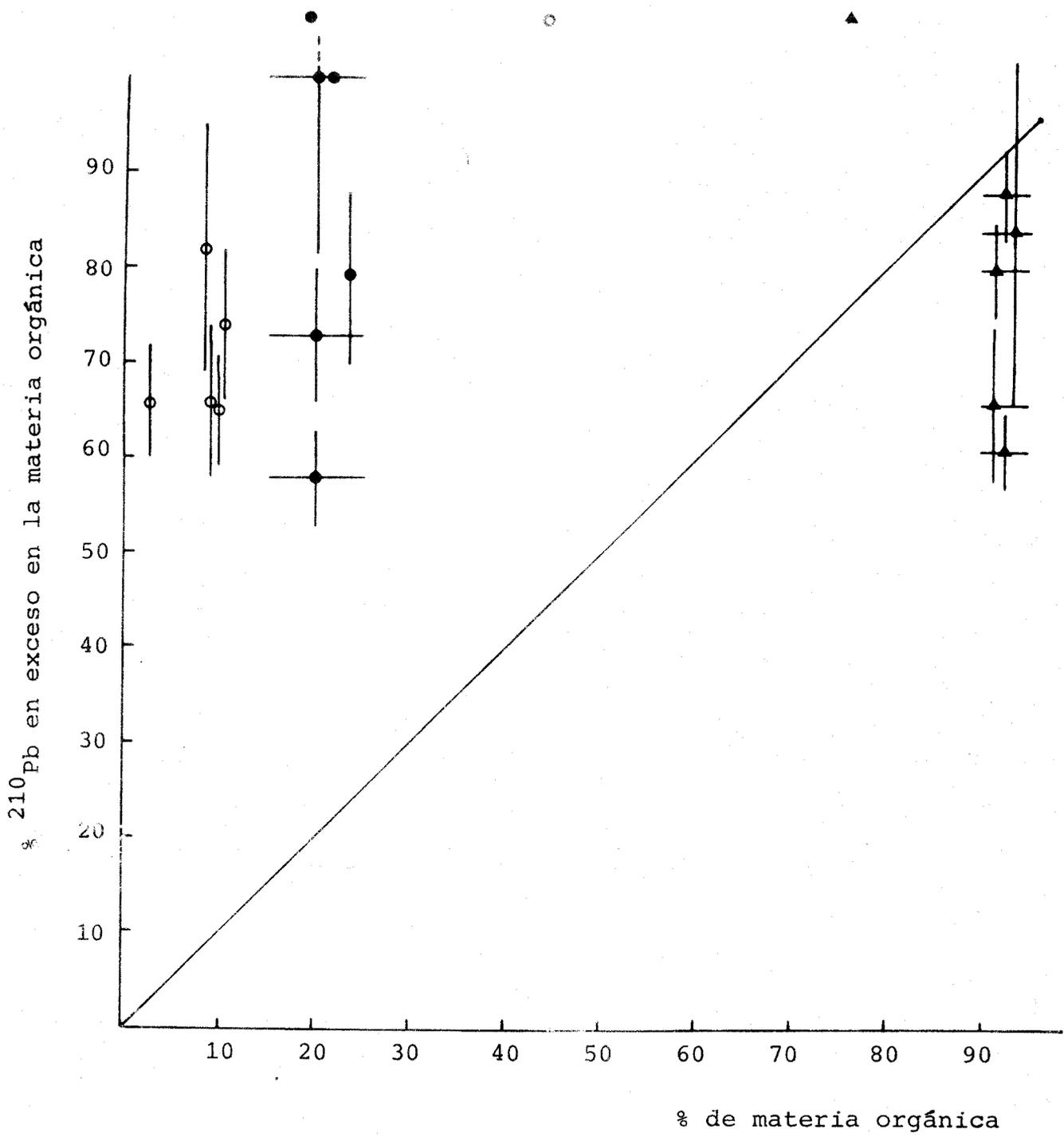


Figura V.8.- Representación de los % de Po-210 en exceso existentes en las fracciones de materia orgánica, deducidos del estudio realizado por fraccionamiento, en función del % de materia orgánica (en peso) existente en muestras correspondientes a sedimentos marinos y lacustres y turbas.

del % de ^{210}Po en exceso existente en la suma de las fracciones ácido húmico, ácido fúlvico y materia soluble, respecto al % de materia orgánica. Se observa, en ella, como para todos los sedimentos, el % de ^{210}Po en exceso existentes en estas fracciones es superior al % de materia orgánica que poseen los sedimentos. Esta tendencia es aún más clara para los sedimentos marinos.

4) Hemos estudiado en algunas de las muestras, una última fracción proveniente del tratamiento previo de la materia inorgánica, para comprobar si en la fracción de tratamiento más complicado, la liberación de ^{210}Po es completa. De los resultados obtenidos, se deduce la bondad de nuestro método en el sentido de que la cantidad de ^{210}Po encontrada en estos precipitados es muy pequeña. En sedimentos lacustres es, en general, no detectable, mientras que en los marinos los resultados, aunque variables, son en general algo mayores que para los lacustres.

5) Cuando en la mayoría de los sedimentos tratados, se ha realizado un estudio de muestras a diversas profundidades se ha comprobado que se produce en general un incremento de la actividad de ^{210}Po en la fracción ácido fúlvico con la profundidad y un decrecimiento de la actividad presente en la fracción materia soluble. Este hecho, que necesita ser ratificado en el estudio de más muestras, parece corroborar nuestra idea de que la mayoría del ^{210}Po asociado a la fracción materia soluble no es sólo ^{210}Pb en exceso, sino que además proviene de una fracción de la materia orgánica, concretamente de la fracción ácido fúlvico.

y 6) Es curioso comprobar el diferente comportamiento observado en las fracciones correspondientes a la materia orgánica, entre los sedimentos y depósitos correspondientes a sedimentos acuosos de agua dulce y los correspondientes a los sedimentos marinos. Mientras que en los sedimentos lacustres, y turbas, la razón de la actividad entre las fracciones ácido fúlvico y ácido húmico es, en todos los casos, inferior a 1, en los sedimentos marinos esta razón es variable tal y como puede observarse en la Figura V.9. Esto puede mostrar la tendencia de la materia orgánica soluble en medio ácido a permanecer en los sistemas acuosos de agua dulce sin depositarse.

El estudio por fraccionamiento además, ha permitido aclarar, al menos en parte, algunos problemas que se presentan en sedimentos difíciles de fechar, a la vez que ha permitido obtener algunas conclusiones que pueden facilitar el fechado de éstos. Concretamente en el estudio realizado en este capítulo :

1) Se ha observado en el caso de sedimentos marinos en el que presumiblemente había una deficiencia en las capas más cercanas a la superficie, que este hecho se relaciona con valores bajos y deficiencias de ^{210}Po en la fracción ácido húmico.

2) Ha sido posible, en el caso del sedimento Bjaresjo afianzar la idea de que los valores obtenidos en la primera parte del sedimento, con unos valores de ^{210}Pb prácticamente constantes, se debe a la existencia de un fenómeno de disolución, al menos de ^{210}Po .

RAZON ACIDO FULVICO / ACIDO HUMICO

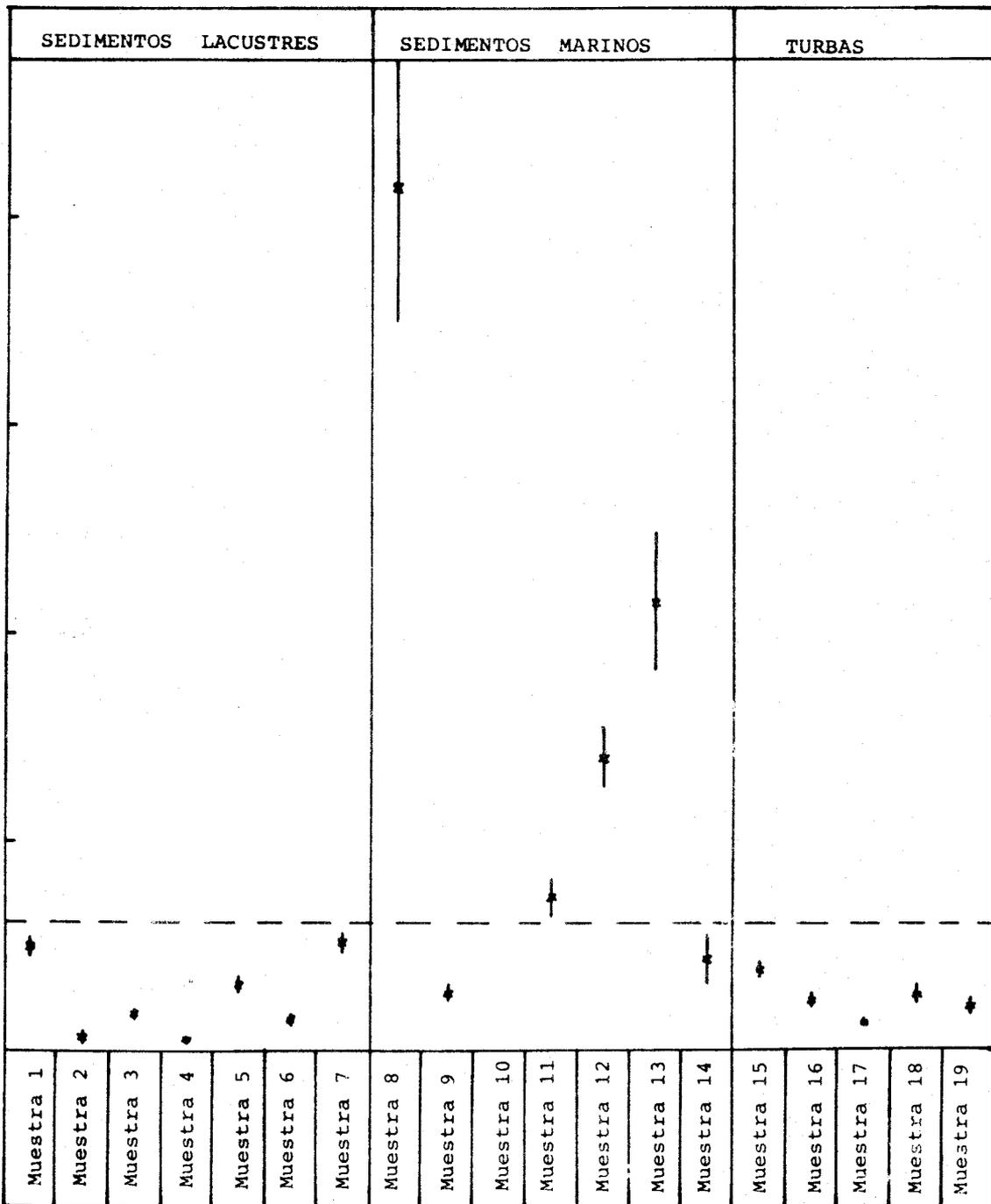


FIGURA V.9.- Razón de actividades de ^{210}Pb entre las fracciones ácido fúlvico y ácido húmico para todas las muestras analizadas por el método de fraccionamiento.

3) Hemos observado como en un sedimento con un comportamiento totalmente anómalo (lago Vaxjosjon), las diferentes muestras presentan un comportamiento diferente en los resultados obtenidos al realizar su descomposición, y como a partir de los datos deducidos se puede proceder a una explicación de ciertas anomalías del sedimento, ligando estas anomalías con las características de los eventos históricos que se han producido en el lago y sus alrededores.

4) Y por último, hemos comprobado la bondad de esta técnica para confirmar de la elección de un correcto valor de ^{210}Pb en equilibrio y para resolver la problemática que se presenta en algunos sedimentos cuando hay discrepancia entre los valores de ^{210}Pb y ^{226}Ra en zonas del sedimento que se presupone en un principio que tienen una antigüedad mayor de 150 años.

En este estudio se ha procedido a la aplicación del método a 19 muestras. Creemos que la información obtenida es interesante y que algunas de las interrogantes que pueden surgir, a la vista del perfil de ^{210}Pb en exceso, pueden quedar solucionados aplicando éste método. No obstante es de reseñar que éste es un campo abierto y que quedan todavía algunas incógnitas que resolver. Entre ellas destacan las siguientes :

- Estudiar algún método químico que permita la total liberación de la materia orgánica.

- Realizar el método de fraccionamiento aunque sólo sea para el estudio de la fracción materia inorgánica, para el ^{226}Ra , para comprobar nuevamente que los valores obtenidos para la fracción materia inorgánica de ^{210}Po en muestras con edad superior a 150 años corresponde al valor de ^{210}Po en equilibrio y que todo el

Radio se encuentra en dicha fracción.

- Observar y tratar de explicar ciertos fenómenos por fraccionamiento que aquí no han sido estudiados, siendo los fundamentales la mezcla de sedimentos por origen biológico o físico.

- Así mismo, tratar de confirmar nuestra idea de que la mayoría del ^{210}Po liberado en la fracción materia soluble pertenece a la materia orgánica.

En estos puntos se está trabajando en la actualidad.

V.2.- ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA ACIDIFICACION EN EL FECHADO DE SEDIMENTOS

Una de las características mas destacadas en el estudio de sedimentos pertenecientes a sistemas acuosos pH ácido, es en general una deficiencia de ^{210}Pb en las capas más cercanas a la superficie. Este hecho ha llevado a pensar en la posibilidad de una cierta inhibición del ^{210}Pb a depositarse en los sedimentos por permanecer en disolución en el sistema acuoso, o bien en la posibilidad de cierta redisolución del Polonio en las aguas por encima del sedimento, debido a la acidez de éstas.

Para estudiar esta última posibilidad,

hemos realizado un experimento de laboratorio que pueda darnos información sobre este fenómeno.

El desarrollo de este experimento de laboratorio es resumido a continuación :

Se toma una muestra perteneciente a un sedimento de un lago , o de otro sistema acuoso, en el cual es perfectamente conocido el pH de sus aguas en el momento de colección, así como la edad aproximada de la muestra estudiada que ha sido determinada con anterioridad por el método tradicional de fechado.

Generalmente escogemos esta muestra de sedimentos con pH de sus aguas 7 o ligeramente superior a 7, por lo que no han sufrido el problema de acidificación. La alícuota de la muestra es pesada y posteriormente es tratada sucesivamente con soluciones ácidas diluídas de diferente valor de pH (pH=5, pH=3 y pH=1) en el orden indicado. Después de la adición de la solución ácida de mayor pH, se deja a ésta actuar durante 18-20 horas con

agitaciones para una mejor mezcla, y se procede a la centrifugación de la muestra. Al sobrenadante se le añade cierta cantidad conocida de trazador, se evapora lentamente a sequedad y por último se extrae el ^{210}Po del pequeño precipitado remanente de la evaporación, mediante el tratamiento ya explicado de calcinación húmeda. El precipitado procedente de la centrifugación es nuevamente tratado con otra solución cuyo valor de pH es el inmediatamente inferior al utilizado en el proceso anterior y se repite análogamente el proceso.

Para la formación de las soluciones ácidas con que han sido tratadas las muestras, hemos utilizado una mezcla de $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$. Estos ácidos han sido utilizados por ser los principales causantes de la acidificación de los sistemas acuosos. Numerosas industrias contaminantes expelen a la atmósfera dióxido de azufre y óxido de nitrógeno, los cuales reaccionan con el agua y el oxígeno para formar los ácidos antes citados. Estos precipitan hacia la superficie terrestre y los sistemas acuosos en su mayor proporción a través de la lluvia (lluvia ácida). En Suecia, concretamente ha sido estimado (Rod 72) que más del 70% del sulfuro en la atmósfera proviene de estas industrias contaminantes, habiendo producido este hecho una progresiva acidificación de ríos y lagos en estas zonas.

Como claro ejemplo se muestra en la Figura V.10 la evolución que en la Península Escandinava han experimentado el pH de una serie de lagos (Stu 78). Se observa en dicha Figura como desde 1930 hasta 1971 el pH de las aguas de los lagos mostrados ha sufrido una notable disminución. Por otra parte, se observa la existencia de lagos que se pueden considerar fuertemente acidificados (pH entre 4 y 5).

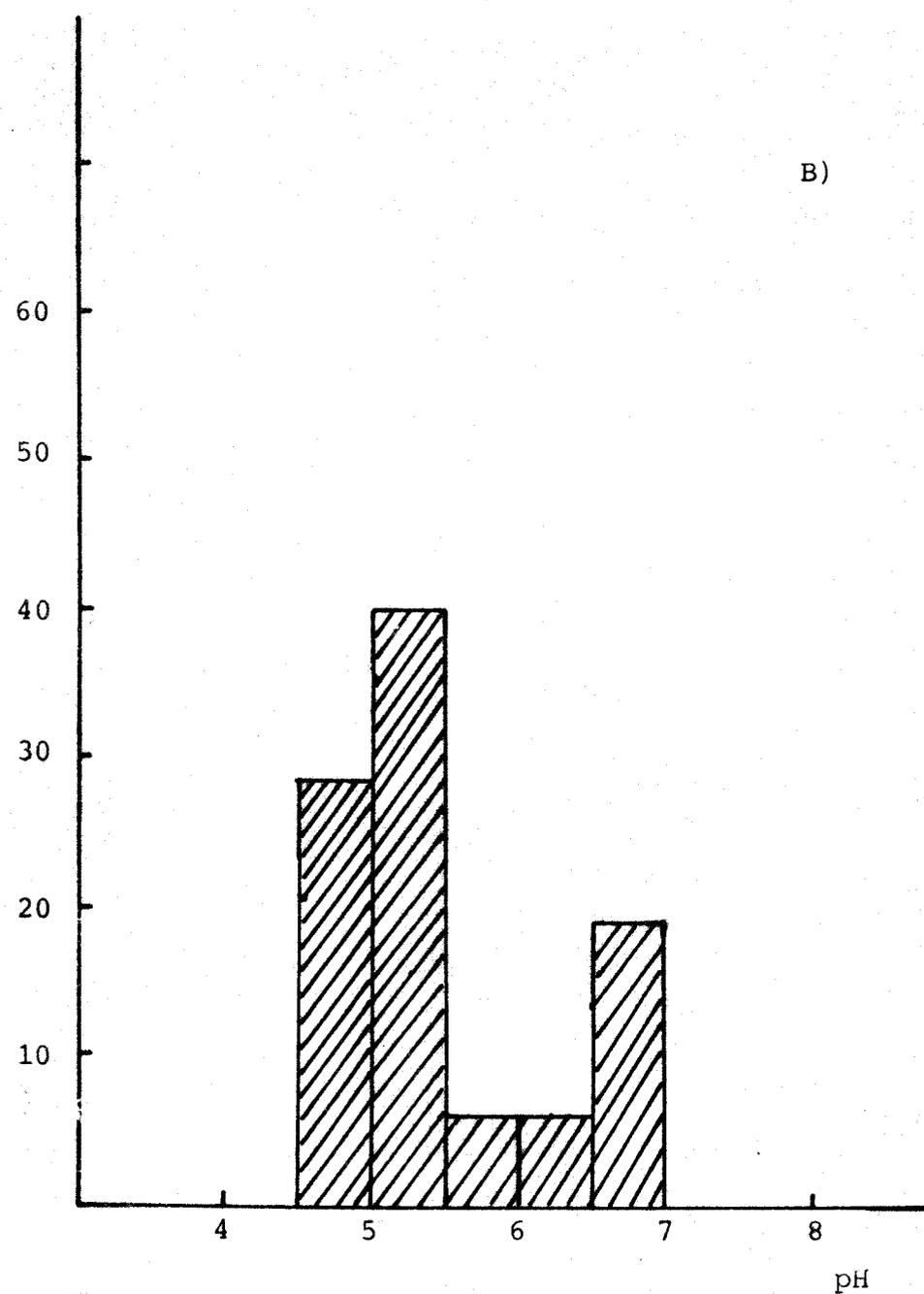
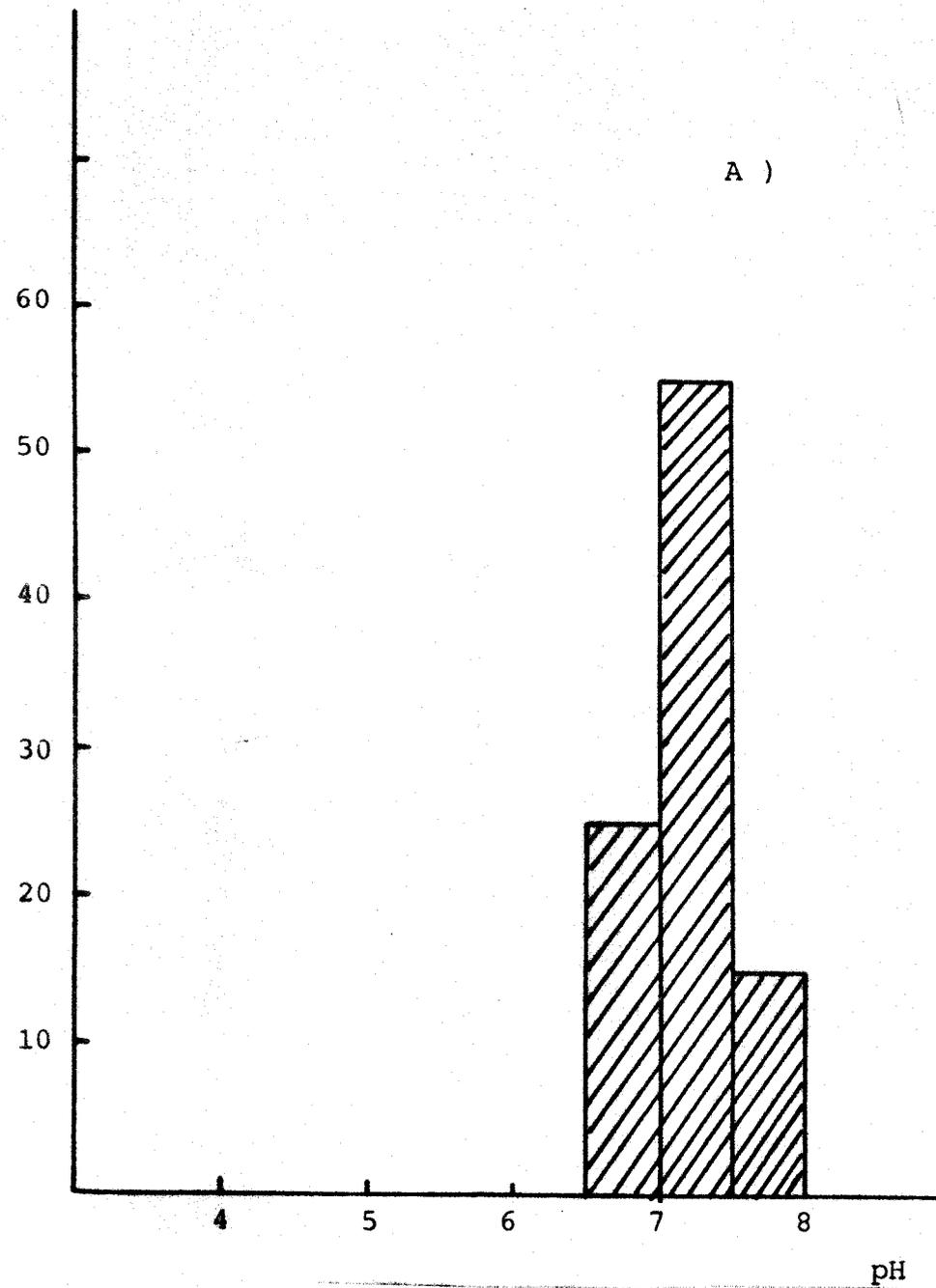


FIGURA V.10 - Valores del pH de las aguas de un número determinado de lagos de la

Si se tiene en cuenta que estas mediciones fueron realizadas en 1971, no debe extrañar el hecho de que existan en la actualidad lagos que presenten un pH todavía inferior.

Esto hace que, en el experimento de laboratorio realizado por nosotros, el someter las muestras a soluciones de pH=5 y pH=3 sea realista. Se ha tratado a pH todavía inferior para comprobar la tendencia de disolución del ^{210}Po .

Por último y antes de entrar en el estudio detallado de los resultados obtenidos, es necesario destacar dos puntos:

1) El estudio ha sido realizado en sedimentos lacustres por ser los sistemas que han notado más la influencia de la lluvia ácida. Un esquema de la situación geográfica de los lagos estudiados, se muestra en la Figura V.11.

y 2) Las edades de las capas estudiadas se encuentran en el rango de 0 a 150 años.

Aunque el problema de deficiencia de ^{210}Pb se presenta en las capas superiores - al ser éstas las que han estado y se encuentran más en contacto con las aguas acidificadas, es interesante el estudiar los resultados obtenidos en la disolución de Po en capas más profundas, pues, con ello, podemos obtener información sobre la variación sufrida por el ^{210}Po susceptible de solubilizarse, en su ligazón con la materia. Este estudio será especialmente interesante, en el caso de muestras de diferente profundidad pertenecientes a un mismo sedimento.

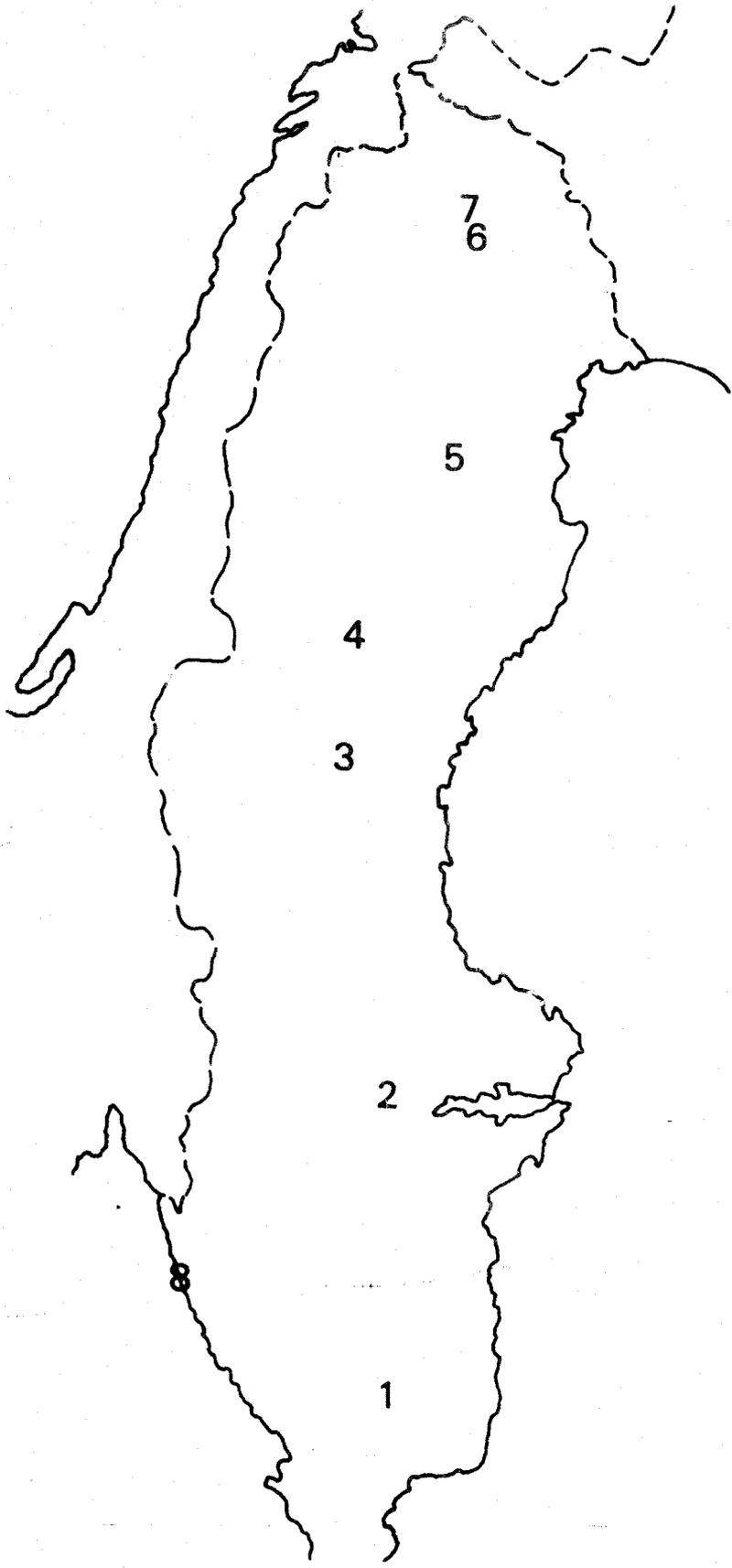


FIGURA V.11.- Localización geográfica de los lagos objeto de estudio a través del experimento de laboratorio.

El número de muestras estudiadas ha sido 12, tratando para obtener la mayor información posible, estudiar más de una muestra correspondiente al mismo sedimento. Los resultados obtenidos son mostrados en la Tabla V.4. En dicha tabla además de la edad y la profundidad de la muestra tratada se han expresado los valores absolutos y el % de ^{210}Po disuelto a cada valor de pH, y a su vez, el % total de Po disuelto en la prueba en conjunto.

De una rápida observación de los datos, la primera conclusión que salta a la vista es que, oscilando los valores de ^{210}Po disuelto entre el 2 y el 13%, las mayores proporciones de disolución se producen en las capas superiores o más jóvenes de los sedimentos.

Para observar más claramente esta tendencia, mostramos en las Figuras V. 12 y V. 13 los resultados de los % de disolución (a pH=5, a pH=5+pH=3 y pH=5+pH=3+pH=1) del ^{210}Po en las muestras estudiadas en función de las edades medias de éstas. En las Figuras se observa como el % de ^{210}Po disuelto a cualquiera de los valores de pH es superior (incluso en un 300 ó 400%) en las capas de los sedimentos que son muy jóvenes.

Esto lleva a pensar, sobre todo teniendo en cuenta los % de ^{210}Po disueltos a pH=5 y pH=3 que son los más realistas, que se puede producir una disolución de ^{210}Po en los sistemas naturales, (eso sí, en una proporción no muy elevada) por efecto de la acidificación de las aguas.

Partiendo de los resultados, la cuestión inmediata que surge es el porqué se observan los % de Po disueltos más elevados en las capas jóvenes.

Nombre del lago	Profundidad	Edad	²¹⁰ Pb liberado, %			²¹⁰ Pb total liberado	
			pH=5	pH=3	pH=1	pCi/g	%
1 Vaxjosjon	45 - 50 cm	50-70 a.	0.87	1.02	0.66	0.12 ± 0.01	2.55
2 Bjorken	1 - 2 cm	7-20 a.	1.05	0.45	0.30	0.34 ± 0.03	1.80
2 Bjorken	17 - 19 cm	200 a.	0.67	0.85	0.42	0.07 ± 0.02	1.74
3 Vaster-Tackelsjon	1 - 3 cm	5-25 a.	0.48	0.54	0.57	0.21 ± 0.03	1.59
4 Rensjon	0 - 1 cm	0 - 5 a.	1.12	1.85	2.38	0.67 ± 0.04	5.35
4 Rensjon	1 - 3 cm	5 - 25 a.	0.52	0.96	0.52	0.22 ± 0.03	2.00
5 Ellisjaur	1 - 3 cm	5 - 15 a.	0.60	1.01	0.92	0.46 ± 0.04	2.53
5 Ellisjaur	7 - 9 cm	50-60 a.	0.27	0.60	0.46	0.13 ± 0.01	1.33
6 Ala Makkarijarvi	0 - 1 cm	0 - 3 a.	4.60	1.73	5.27	1.70 ± 0.11	11.60
6 Ala Makkarijarvi	13 - 15 cm	80 a.	0.60	0.62	0.56	0.08 ± 0.01	1.78
7 Tunturijarvi	1 - 3 cm	7 - 35 a.	0.65	0.82	0.61	0.17 ± 0.02	2.08
8 Goteborg	0.5-1 cm	2 - 5 a.	7.05	3.68	2.27	0.30 ± 0.02	13.00

TABLA V.4.- Resultados obtenidos en la aplicación del experimento de laboratorio a un total de 12 muestras. Se expresan los porcentajes de ²¹⁰Pb liberados en comparación con la actividad específica total de la muestra.

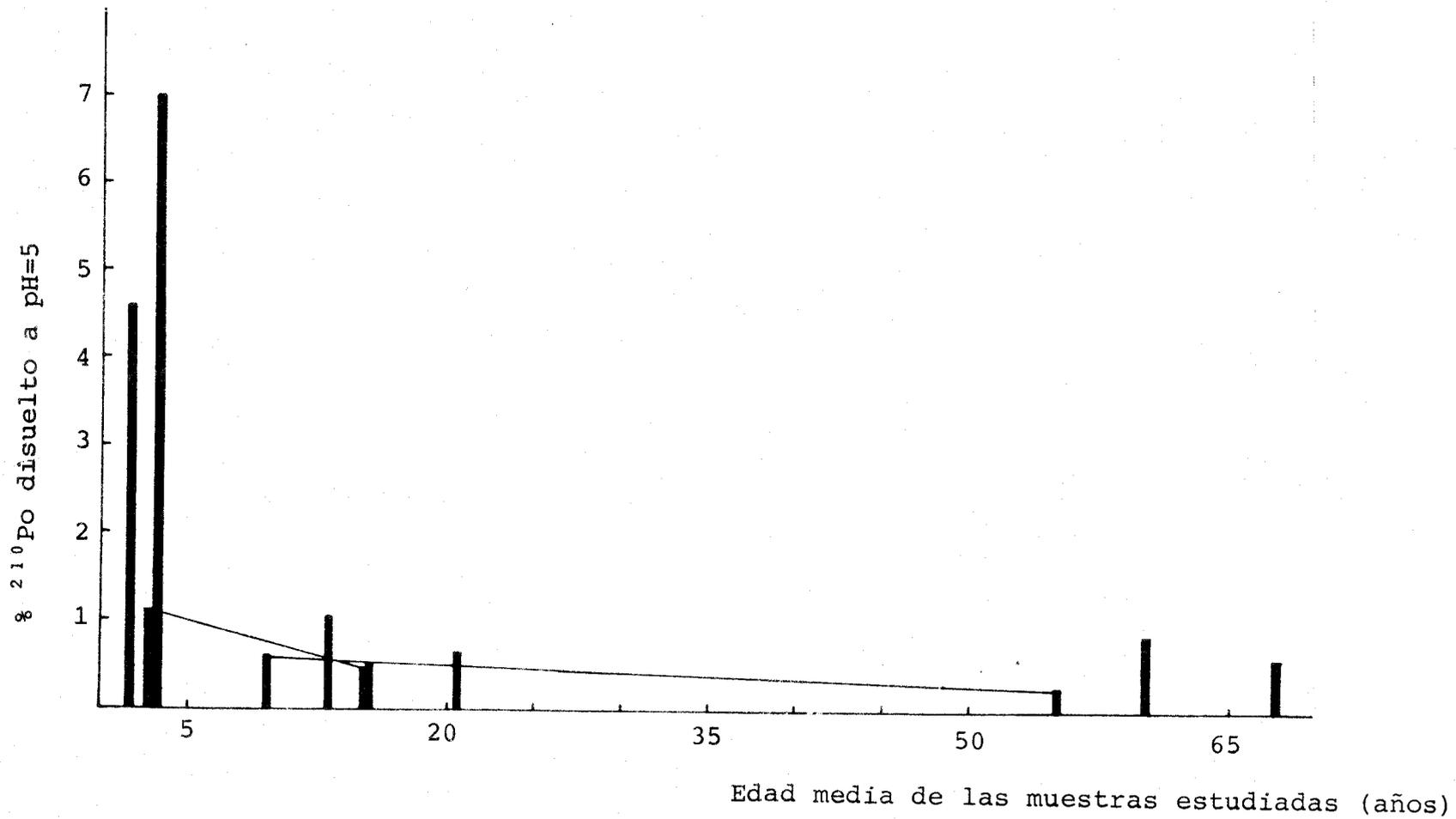


FIGURA V.12.- Representación del porcentaje de ^{210}Po liberado en las muestras tratadas con una solución de pH=5, en función de la edad media de estas muestras.

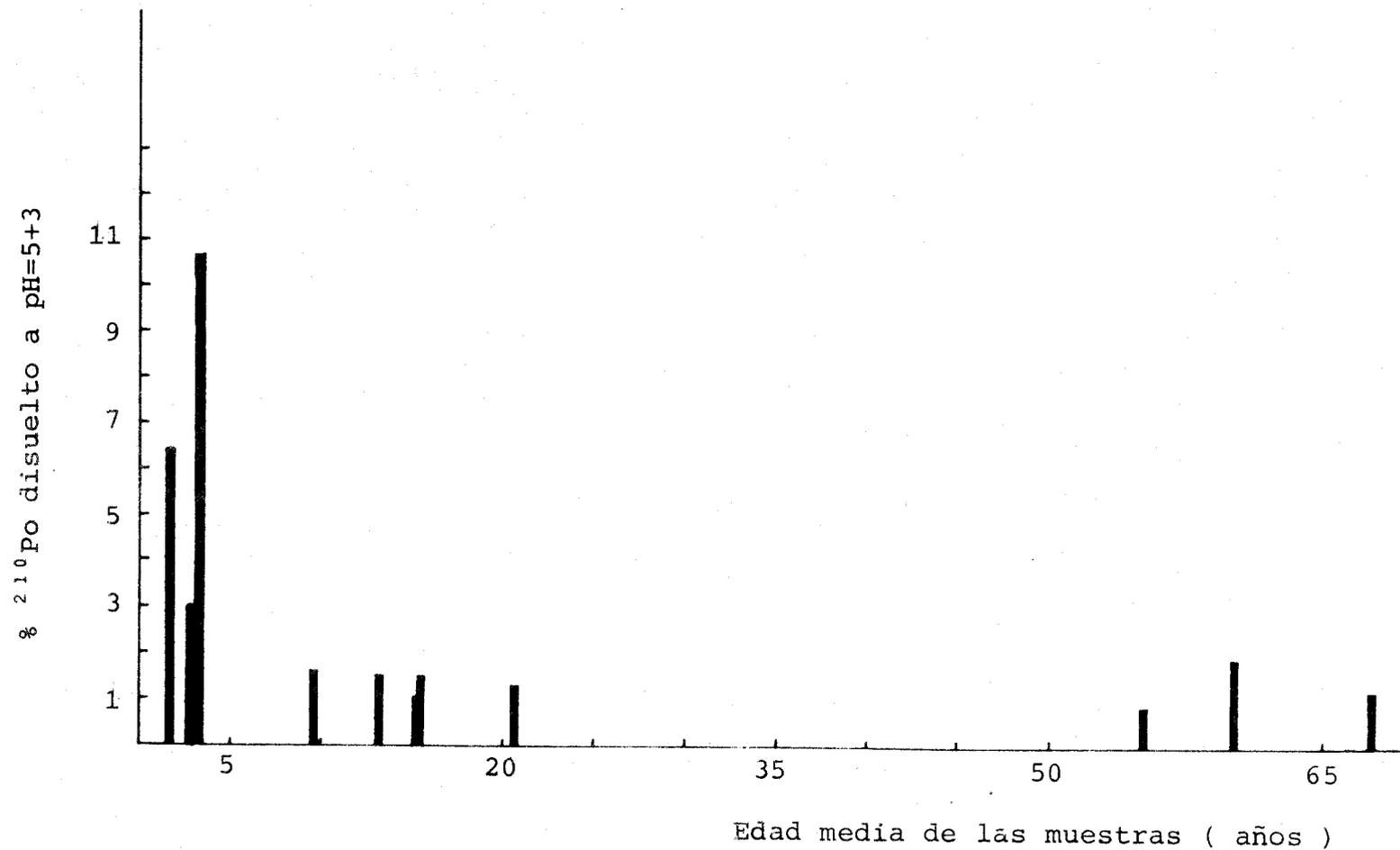


FIGURA V.13.- Representación del porcentaje liberado de ^{210}Po en las muestras tratadas con las soluciones de pH=5 y pH=3 , en función de la edad media de estas muestras.

La explicación de este hecho creemos que se encuentra en que la ligazón del ^{210}Po a la materia, o incluso como vimos en el apartado anterior, la ligazón de la materia orgánica, va aumentando con el tiempo de deposición del ^{210}Po . Conforme más edad tiene la muestra estudiada el tiempo transcurrido desde la deposición del ^{210}Po en ella es superior, habiéndose producido en ese intervalo una ligazón que imposibilita su disolución al actuar sobre la muestra una solución ácida.

Esta teoría se ve reafirmada observando los datos obtenidos para los lagos (4) y (6). De los sedimentos de estos lagos se han estudiado dos capas, una muy joven, y otra de mayor edad. Se observa en ambos casos que el % de ^{210}Po disuelto para cada valor de pH es muy superior para la capa de edad más joven.

La composición de los sedimentos puede también tener influencia en los resultados obtenidos. En particular, puede explicar los diferentes resultados de las dos muestras muy jóvenes de los lagos Ala-Makkarijarvi y Rensjon, aunque esta diferencia puede ser debida también al hecho de que el segundo lago tenía un pH ligeramente ácido en el momento de colección del sedimento. Por tanto, una parte del ^{210}Po susceptible de solubilización, puede haber sufrido este efecto en el propio sistema natural antes de la colección del sedimento.

De hecho, (hay que tener en cuenta el reducido número de muestras que han sido estudiadas), no es descartable que el estudio de muestras muy jóvenes obtenidas en otros lagos muestren valores de disolución de ^{210}Po inferiores o superiores. Lo que si es evidente, a partir del estudio realizado, es la posible influencia de la acidificación del sistema acuoso en el perfil de

^{210}Pb obtenido en los primeros centímetros de sedimento.

En la Tabla V.4 y en las Figuras V.12 y V.13 se muestran también los resultados obtenidos en la aplicación del experimento a una muestra de un sedimento marino. Obviamente no se pueden obtener conclusiones del estudio de una sola muestra, pero si podemos decir que:

1) Se ha producido una disolución de ^{210}Po , que , en %, es comparable a los resultados obtenidos en muestras correspondientes a sedimentos lacustres con la misma edad.

2) El comportamiento de la muestra, y los resultados obtenidos a los diferentes valores de pH, son diferentes a los obtenidos en los sedimentos lacustres. Este hecho queda reflejado graficamente en la Figura V.14 donde se muestra el comportamiento del sedimento marino y de un sedimento lacustre , de la misma edad. En el caso del sedimento marino la gran proporción de ^{210}Po disuelto se produce al someter a la muestra a la solución de $\text{pH}=5$, es decir, en el primer tratamiento de la muestra, lo que lleva a pensar en su relación con la disolución de sales presentes en la muestra, sales que están en una mayor concentración en este tipo de muestras que en los sedimentos lacustres y que podían tener asociadas parte del ^{210}Pb que se ha solubilizado.

Con este experimento de laboratorio sólo hemos pretendido mostrar la tendencia a solubilizarse del ^{210}Po presente en los sedimentos. La acción de las soluciones ligeramente ácidas sobre los sedimentos en el propio sistema natural podría tener una influencia algo superior por actuar sobre ellos un tiempo más prolongado. Por ello, una crítica que puede recibir el

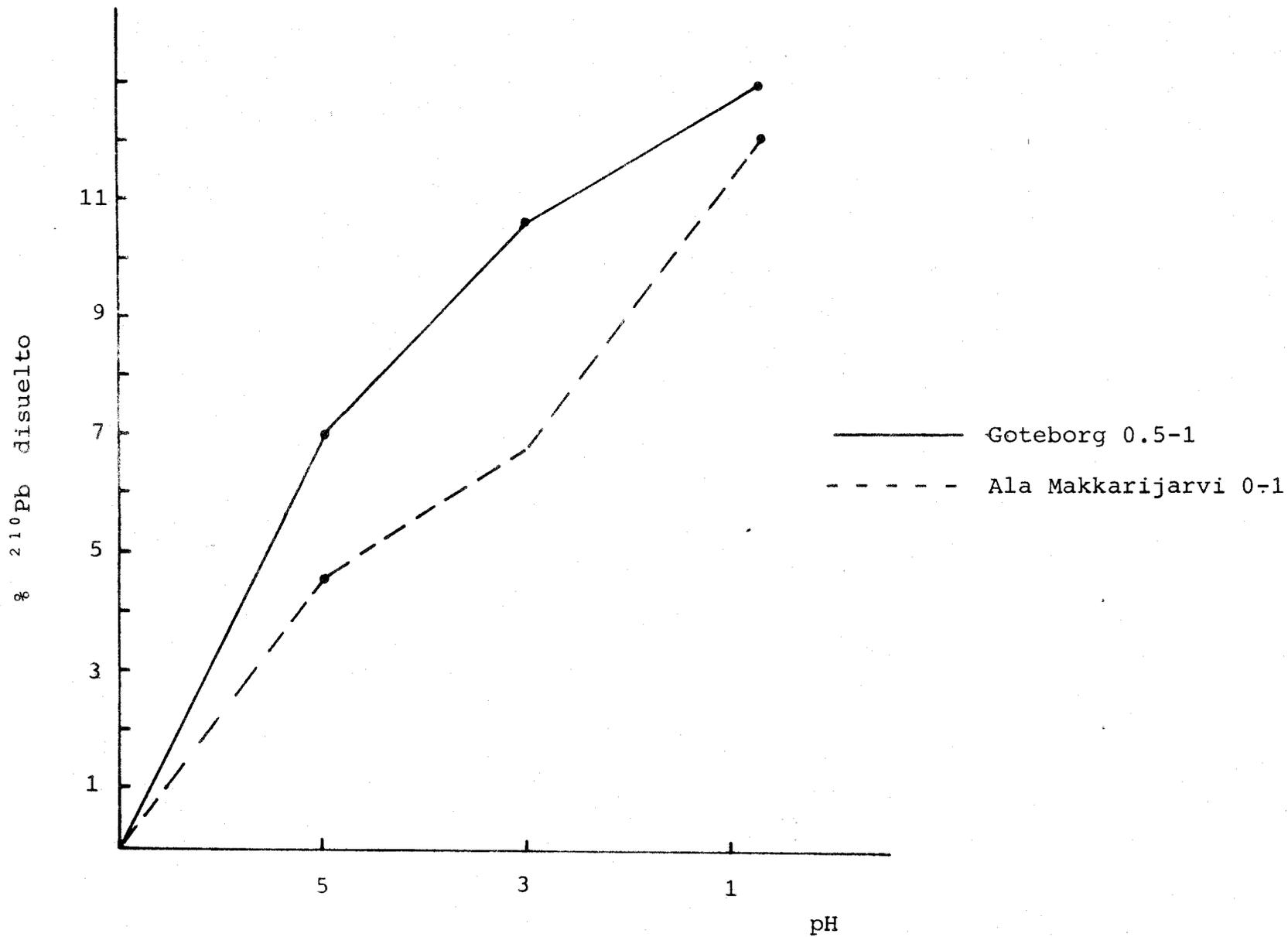


FIGURA V.14.- Tanto por ciento acumulado de ^{210}Po liberado a) en un sedimento marino y b) en un sedimento lacustre, ambos con aproximadamente la misma edad

experimento de laboratorio desarrollado en este capítulo es que para la obtención de los resultados únicamente dejamos actuar la solución durante 18-20 horas.

Hemos realizado un pequeño estudio sobre la influencia del tiempo de actuación de las soluciones ácidas. Para ello se ha sometido a una alícuota de la muestra de profundidad 1-2 cm del lago Bjorcken, a la acción de estas soluciones durante una semana cada una de ellas.

Los resultados obtenidos son los siguientes :

pH = 5 0.48%

pH = 3 0.97%

pH = 1 0.52%

Total de ^{210}Po disuelto 1.97%

Si se comparan los resultados obtenidos en este estudio, con los obtenidos en una alícuota de la misma muestra por el método original (Tabla V.4) , se llegan a las siguientes conclusiones :

1) El tiempo de actuación de las soluciones ácidas no ha tenido influencia en el resultado de ^{210}Po total disuelto.

2) Existen fluctuaciones en los valores obtenidos al tratar las muestras a cada pH. No obstante estas fluctuaciones son explicables si se tienen en cuenta la dificultad de una homogeneización absoluta de la muestra y la dificultad que teníamos para fijar con exactitud el valor del pH de la solución con que iba a ser tratada la muestra (Esta exactitud, se puede cifrar en ± 0.5 en el valor del pH deseado). Este último hecho viene avalado porque el ligero desfase en la cantidad de ^{210}Po disuelto a pH=5, se ve compensado totalmente con los resultados

obtenidos a pH=3.

Para realizar un estudio sobre la influencia que la incertidumbre en la fijación del valor del pH podía tener en nuestras conclusiones, una alícuota de la muestra Rensjon 0-1 cm, que era una de las muestras que había presentado por su edad una mayor tendencia a la disolución de ^{210}Po , fué analizada de nuevo, pero con las soluciones de pH=5 y pH=3. Los resultados obtenidos (1.41% disuelto a pH=5 y 1.71% disuelto a pH=3) indican la existencia de ligeras fluctuaciones (anteriormente obtuvimos 1.12% a pH=5 y 1.85% a pH=3), pero que no influyen en nada en las conclusiones.

Así y como conclusión del experimento de laboratorio, hemos podido deducir la posibilidad de que la acidificación de los sistemas acuosos de donde son tomados los sedimentos produzcan la solubilización de ^{210}Po que puede ser del 3-10% del total. Esto, unido a la posibilidad de que otra proporción de ^{210}Pb no se deposite en los sedimentos debido a su tendencia a permanecer disuelto en el sistema acuoso acidificado, hace que la irregularidad del perfil de ^{210}Pb en exceso pueda ser manifiesta.

CONCLUSIONES

1) Presentamos en esta memoria, un estudio en profundidad del método para el fechado de sedimentos por ^{210}Pb . Ello ha llevado consigo el desarrollo de varias técnicas físicas, químicas y matemáticas para la determinación de ^{210}Po y ^{226}Ra en sedimentos.

2) La radiación alfa de ^{210}Po se mide con un sistema de espectrometría alfa con detectores de barrera que ha sido puesto a punto con detalle. Para la extracción de ^{210}Po de una muestra de sedimento, hemos desarrollado un método radioquímico de alto rendimiento, con el que además mejoramos la resolución de los espectros alfa obtenidos al medir el ^{210}Po .

3) El ^{226}Ra se ha medido con una cámara de ionización por la técnica de emanación gaseosa. Hemos estudiado la respuesta de dicha cámara a la radiación alfa del ^{222}Rn , así como las características de fondo y eficiencia.

4) Recopilamos los diversos métodos físico-matemáticos para el fechado de ^{210}Pb en un programa desarrollado en lenguaje BASIC. Dicho programa incluye tanto los modelos tradicionales para sistemas cerrados, como algunas extensiones de los mismos que hemos encontrado útiles para sistemas no cerrados. Así mismo, en él, se hace especial énfasis en la asignación de errores a los resultados.

5) Aplicamos el método de fechado a tres sedimentos : dos de origen lacustre y uno de origen marino.

6) De los resultados obtenidos confirmamos la potencia del método en el rango temporal de 150 años, aunque en algún caso, encontramos la necesidad de usar otro método de fechado, como el ^{137}Cs , a la misma muestra, para confirmar o aclarar los resultados obtenidos con ^{210}Pb . Al contrario de algunos autores recomendamos la medida de ^{226}Ra para determinar el ^{210}Pb en equilibrio. Ello es necesario, sin ninguna duda, en el caso de que el sedimento sea corto, como confirmamos en la memoria.

7) Hemos estudiado de qué forma está asociado el ^{210}Pb a la materia.

El ^{210}Pb en exceso, de origen fundamentalmente atmosférico, tiende a asociarse a la materia orgánica, mientras que todo el ^{210}Pb en equilibrio se encuentra asociado a la materia inorgánica o a la orgánica fuertemente ligada a ella.

8) Proponemos, a partir de este estudio, un método para comprobar el equilibrio secular entre el ^{226}Ra y el ^{210}Pb en equilibrio. Adicionalmente del estudio realizado intuimos la utilidad del ^{210}Pb como trazador de procesos geoquímicos que se dan en la formación de un sedimento. Por ejemplo, la emigración de metales a lo largo de la columna del sedimento.

9) Mostramos la utilidad del método de fechado por ^{210}Pb en el estudio de la concentración, a lo largo del tiempo, de metales pesados en un sedimento. En este marco hemos deducido como la actividad humana e industrial ha afectado a 12 sistemas acuáticos de la Península Escandinava.

10) Confirmamos que la acidificación de los sistemas acuosos influye en el perfil del ^{210}Pb en los sedimentos, con lo cual respondemos a una reciente controversia al respecto.

En concreto, hemos observado que en presencia de sistemas acuosos ácidos, el ^{210}Pb depositado en las capas jóvenes de un sedimento puede redisolverse en cantidades pequeñas pero significativas. Ello explicaría la deficiencia que se encuentra de ^{210}Pb en las capas superiores de algunos sedimentos.

R E F E R E N C I A S

- (Agg 75). S.K. Aggarwall. Report Bhabha Atomic Research Centre, Bombay, 1975.
- (App 78). P.G. Appleby y F. Oldfield. *Catena* 5 (1978) 1-8
- (Bat 76). R.W. Battarbee y G. Digerfeldt. *Hydrobiol.* 3 (1976) 330-346
- (Bla 85). C.J. Bland. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* 36 (1985) 733-738
- (Blo 82). J. Bloesch y R.D. Evans. *Hydrobiol.* 92 (1982) 579-586
- (Bru 74). K.W. Bruland, M. Koide y E. Goldberg. *J. Geoph. Research.* 79 (1974) 3083-3086.
- (Cet 73). CETAMA. Commission d'Établissement des Methodes d'Analyse du Commissariat à l'Énergie Atomique, " Mesures d'Activité Nuclear ". Masson et Cie, Paris, 1973.
- (Cha 83). J.P. Chanton, C.S. Martens y G.W. Kipphut. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47 (1983) 1791-1804.
- (Cus 83). N.H. Cuthall, I.L. Larsen y C.R. Olsen. *Nucl. Instrum. Meth.* 206 (1983) 309-312.
- (Dao 78). F. El-Daoushy. Reports of Uppsala University. Institute of Physics. UUIP-979 (1978).
- (Dao 81). F. El-Daoushy. *Nucl. Instrum. Meth.* 189 (1981) 647
- (Dao 84). F. El-Daoushy y K. Tolonen. *Nucl. Instrum. Meth.* 223 (1984) 392-399.
- (Dao 86a). F. El-Daoushy. Comunicación privada. Aceptado para publicación en Radiocarbon.
- (Dao 86b). F. El-Daoushy y R. García-Tenorio. Comunicación presentada al 5° Symposium on Environmental Radiochemical Analysis. Harwell (Inglaterra) 1-3 Octubre 1986. Será publicado en *Sci. Tot. Environ.*
- (Dao 86c). F. El-Daoushy y R. García-Tenorio. Artículo en preparación.
- (Eak 77). J.D. Eakins y R.T. Morrison. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* 6 (1977) 351
- (Edd 76). D.N. Eddington y J.A. Robbins. *Environmental Radiochemistry.* Vol 2. Ed: J.O. Nriagu (1976).

- (Erl 74). H.Erlenkeuser, E.Suess y H.Wilkamm . Geochim.Cosmochim. Acta. 38 (1974) 823-842.
- (Eva 82). R.D.Evans y P.J.Dillon. Hydrobiol. 91(1982) 131-137.
- (Far 78). J.G.Farmer. Sci.Tot.Environ. 10 (1978) 117-127.
- (Fly 68). W.W.Flynn. Anal.Chim.Acta 43 (1968) 221.
- (For 74). G.Fornest y R.Muller. Tschermaks.Min.Petr.Mitt 21(1974) 145-163.
- (Gae 76). H.Gaegler, H.R.Van Gunten y U.Nyffeler. Earth and Planetary Science Letters 33 (1976) 119-121.
- (Gai 86). M.J.Gaillard. Comunicación privada.
- (Gar 84). M.García-León, C.Piazza y G. Madurga. Int.J.Appl.Radiat. Isot. 35 (1984) 961.
- (Gar 85). M.García-León, E.García-Montaña, R.García-Tenorio, M.C.Morón, G.Madurga y C.Piazza. "Radiactividad ambiental en Sevilla ". Premio Ciudad de Sevilla de investigación, 1984.
- (Han 84). Handbook of Chemistry and Physics. 65th Edition.CRS Press, Florida. (1984)
- (Hal 84). L. Hallstadius. Nucl.Instrum.Meth 223 (1984) 266.
- (His 85). Historical Monitoring.Technical Report Monitoring and Assesment Research Centre.University of London.(1985)
- (Has 77). E.Hasanen. Radichem.Radioanal.Lett. 31 (1977) 207.
- (Hog 73). S.A.C.Hogberg y J.E.Gustavsson. Nucl.Instrum.Meth. 113 (1973) 583-588.
- (Jaa 84). T.Jaakola, K.Tolonen, P.Huttunen y S.Leskinen. Hydrobiol. 103 (1984) 15-19.
- (Kar 74). D.P.Karkhar y D.Lal. Geochim.Cosmochim.Acta 30 (1974) 621-631.
- (Kem 76a). A.L.W.Kemp y R.L.Thomas. Geoscien. Can. 3 (1976) 191-207.
- (Kem 76b). A.L.W.Kemp y R.L.Thomas. Water, Air, Soil.Pollution 5 (1976) 469-490.
- (Koc 82). Radioactive Decay Data Tables, D.C.Kocher, Technical Information Center.U.S Department of Energy. (1982).

- (Koi 73). M.Koide, K.W.Bruland y E.D.Goldberg. *Geochim.Cosmochim. Acta.* 27 (1973) 1171-1187.
- (Koi 76a). M.Koide, K.W.Bruland y E.D.Goldberg. *Earth and Planetary Science Letters.* 31 (1976) 31-36.
- (Koi 76b). M.Koide y K.W.Bruland. *Anal.Chim.Acta* 75(1976) 1.
- (Koi 80). M.Koide, E.D.Goldberg y V.F.Hodge. *Earth and Planetary Science Letters.* 48 (1980) 250-256.
- (Kri 71). S.Krishnaswami y D.Lal. *Earth and Planetary Science Letters.* 11 (1971) 407-414.
- (Kri 78). S.Krishnaswami y D.Lal. *Lakes: Chemistry, Geology, Physics.* Ed. Springer-Verlag. Berlín (1978) 153-157.
- (Li 77). Y.H.Li, G.Mathieu, P.Biscaye y H.J.Simpson. *Earth and Planetary Science Letters* 37 (1977) 237-241.
- (Lie 84). *Radichemistry Procedures Manual*, Ed. R.Lieberman, Eastern Environmental Radiation Facility, Montgomery, USA. (1984).
- (Mor 85). M.C.Morón, R.García-Tenorio, E.García-Montaño, M.García-León y G.Madurga. *Comunicación presentada al I Congreso Nacional de Protección Radiológica.* Madrid 1985.
- (Mor 86). M.C.Morón, R.García-Tenorio, E.García-Montaño, M.García-León y G. Madurga. *Int.J.Radiat.Appl.and Instrum. Part A* 37 (1986) 383-390.
- (Mul 81). G.Muller. *Int. Conf.Heavy Metals in the Environment*, Amsterdam, Septiembre 1981. CEP Consultant Ltd, Edimburgo, p.12-17.
- (Old 78). F.Oldfield, P.G.Appleby y R.W.Battarbee. *Nature* (1978) 339-341.
- (Old 79). F.Oldfield, P.G.Appleby, R.S.Cambray, J.D.Eakins, K.E.Barber, R.W.Battarbee, G.W.Pearson y J.M.Williams. *Oikos* 33 (1979) 40-45.
- (Old 84). F.Oldfield. *Lake Sediments and Environmental History.* Ed: E.Y.Haworth y J.W.G.Lund. Leicester University Press, 1984.
- (Pai 82). G.Paic, A.Reggoug, A.Paic y A.Chouak. *Int.J.Appl.Radiat. Isot.* 33 (1982) 1389-1392.

- (Pen 76). W.Pennington,R.S.Cambray,J.D.Eakins y D.D.Harkness. Freshwater Biology 6 (1976) 317-331.
- (Rob 75). J.A.Robbins y D.N.Eddington. Geochim.Cosmochim.Acta. 39 (1975) 285-304.
- (Rob 77). J.A.Robbins. Biochemistry of Lead. Elsevier Scientific Publishers. Holanda (1977).
- (Rob 78). J.A.Robbins,D.N.Eddington y A.L.W.Kemp. Quaternary Research. 10 (1978) 256-278.
- (Rod 72). H.Rodhe. Tellus 24 (1972) 128-138.
- (Rom 84). D.Roman. Int. Journal.Radiat.Appl.Isot 35 (1984) 990.
- (San 86). C.I.Sánchez-Angulo. Tesina de Licenciatura. Universidad de Sevilla. Septiembre 1986.
- (Sch 74). W.R.Schell. USAEC Report RLO-2225-6 (1974).
- (Sim 76). H.J.Simpson,C.R.Olsen,R.M.Trier y S.C.Williams. Science. 194 (1976) 179-183.
- (Smi 80). J.N.Smith y A.Walton. Anal.Chim.Acta 44 (1980) 225.
- (Smi 84). J.D.Smith y T.F.Hamilton. Anal.Chim.Acta 160 (1984) 69-77.
- (Ste 82). Humus Chemistry. Willey Interscience Publication. Nueva York (1982).
- (Stu 78). W.Stumm y P.Baccini. Lakes: Chemistry,Geology and Physics. Ed: Springer-Verlag.Berlín (1978). p 153-157.
- (Sue 77). E.Suess y D.Djafari. Earth and Planetary Science Letters. 35 (1977) 49-54.
- (Ten 83). R.García-Tenorio. Tesina de Licenciatura. Universidad de Sevilla. Junio 1983.
- (Ten 86a). R.García-Tenorio,M.García-León,C.Piazza y G.Madurga.Aceptado para publicación en Anales de Física, serie B.
- (Ten 86b). R.García-Tenorio,F.El-Daoushy y M.García-León.Comunicación presentada a las II Jornadas sobre Fondo Radiactivo Ambiental. Barcelona, Mayo 1986.
- (Ten 86c). R.G.Tenorio y M.García-León. Int.J.Radiat.Appl. and Instrum, Part A 37 (1986) 441-442.
- (Tur 77). K.K.Turekian,Y.Nozaki y L.Benninger.Ann.Rev.Earth Planetary Science 5 (1977) 227-255.

APENDICE I.

Sea una capa de sedimento de masa m y volumen v y que contiene en %, un TV% de materia total y un GF% de materia orgánica, referidos ambos porcentajes a la masa total m (materia inorgánica+materia orgánica+agua).

De acuerdo con estos datos la densidad del sedimento vendrá dada por:

$$\rho_{sed} = \frac{m}{v} \quad (A 1)$$

y, por tanto, la densidad de materia en este sedimento vendrá expresada por:

$$\rho_{mat} = \frac{TV\%}{100} \frac{m}{v} \quad (A 2)$$

La masa m del sedimento sabemos que es igual a la suma de la masa de materia (m_{mat}) y de la masa de agua (m_a) presentes en él

$$m = m_{mat} + m_a \quad (A 3)$$

Por otra parte, sabemos que la masa de materia viene dada por la expresión:

$$m_{mat} = \frac{TV\%}{100} m \quad (A 4)$$

y ocupa un volumen en %, $r\% = \frac{TV\%}{ad}$ del volumen v del sedimento, donde ad es el valor del peso específico de esta materia.

Por tanto, la masa de agua ocupará, en %, el $100-r\%$ del volumen del sedimento o, lo que es lo mismo, un volumen igual a $v \frac{(100-r\%)}{100}$. Como el peso específico del agua es 1, resulta que la cantidad de agua (m_a), existente en la masa del sedimento m es:

$$m_a = v \left(\frac{100-r\%}{100} \right) \quad (A.5)$$

Por ello, y de acuerdo con (A.3), (A.4) y (A.5), resulta:

$$m = \frac{TV\%}{100} m + v \left(\frac{100-r\%}{100} \right) \Rightarrow$$

$$\frac{m}{v} = \frac{100-r\%}{100-TV\%} \quad (A.6)$$

por lo que sustituyendo (A.6) en la ecuación (A.2) obtenemos

$$\rho_{mat} = \frac{TV\%}{100} \frac{100-r\%}{100-TV\%} \quad (A.7)$$

El peso específico de la materia (ρ_{ad}) depende de los % de materia orgánica e inorgánica presentes en ésta. Si consideramos:

$$\rho_{materia\ inorgánica} = 2.5$$

$$\rho_{materia\ orgánica} = 1.1$$

(Dao81), el valor de (ρ_{ad}) viene dado por la expresión :

$$ad = \frac{(TV\% - GF\%) 2.5 + GF\% 1.1}{TV\%} \quad (A.8)$$

lo que implica que :

$$r\% = \frac{(TV\%)^2}{(TV\% - GF\%) 2.5 + GF\% 1.1} \quad (A.9)$$

Así podemos determinar según las ecuaciones (A.7) y (A.9), la densidad de materia en el sedimento, sabiendo los valores de TV% y GF%, es decir el % de materia total y el % de materia orgánica presente en él.