

Tesis Doctoral

Distribución latitudinal del radioisótopo ^{129}I en la Argentina

Negri, Agustín E.

2012

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Negri, Agustín E.. (2012). Distribución latitudinal del radioisótopo ^{129}I en la Argentina. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

Cita tipo Chicago:

Negri, Agustín E.. "Distribución latitudinal del radioisótopo ^{129}I en la Argentina". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2012.

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física

Distribución latitudinal del radioisótopo ^{129}I en la Argentina

Tesis presentada para optar por el título de
Doctor de la Universidad de Buenos Aires en el área Ciencias Físicas

Agustín E. Negri

Director de Tesis: Dr. Jorge O. Fernández Niello

Consejero de estudios: Dr. Pablo Tamborenea

Lugar de Trabajo: Laboratorio TANDAR, CNEA

Buenos Aires, 2012

Distribución latitudinal del radioisótopo ^{129}I en la Argentina

Resumen

Este trabajo de tesis analiza la presencia del radioisótopo ^{129}I en la Argentina con el objetivo de aportar nueva información para el desarrollo de aplicaciones medioambientales de este nucleido en nuestro continente. Con ese fin se midieron concentraciones de yodo y del radioisótopo ^{129}I en tiroides animales provenientes de distintas regiones del país. Los resultados obtenidos sugieren una fuerte dependencia con la latitud e indican la existencia de una variación estacional de la concentración de ^{129}I . Ambas características se pueden explicar teniendo en cuenta las fuentes de ambos isótopos, el transporte atmosférico y la deposición de los mismos. Se demuestra, además, la importancia de la quema de biomasa en el Amazonas como fuente de reciclado de ^{129}I para Sudamérica.

Las relaciones isotópicas $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ medidas son menores a las halladas en muestras del hemisferio Norte, inclusive a las tomadas en regiones lejanas a las plantas de reprocesamiento de combustible nuclear ubicadas en Europa occidental, siendo estas actualmente la principal fuente de ^{129}I . De hecho, dos sitios de muestreo presentan valores de la relación $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ similares a resultados pre-antropogénicos. El perfil latitudinal y los niveles medidos de ^{129}I permiten aseverar que no hay fuentes locales de producción de este radioisótopo.

Palabras clave: ^{129}I ; Yodo; Tiroides Animales; Espectrometría de Masas con Aceleradores (AMS); Argentina; Quema de Biomasa.

Latitudinal distribution of ^{129}I radioisotope in Argentina

Abstract

This thesis work analyzes the presence of ^{129}I in Argentina in order to develop environmental applications with this radioisotope in South-America. For this, ^{129}I and ^{127}I concentrations were measured in animal thyroids coming from several regions of Argentina. The results show a clear dependence with latitude and season, which can be understood considering tropospheric circulation patterns, possible ^{129}I sources and regional precipitation rates. It was found that biomass burning in the Amazon plays a major role as source of recycled ^{129}I for South America.

The measured $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ isotopic ratios are lower than those found in samples from the northern hemisphere, including those taken in regions far from nuclear fuel reprocessing plants located in Western Europe, nowadays the main source of ^{129}I . In fact, two sampling sites yield $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ values similar to pre-anthropogenic ones. Taken into account the latitudinal profile and ^{129}I levels measured, local sources of ^{129}I are ruled out.

Keywords: ^{129}I ; Iodine; Animal Thyroids; Accelerator Mass Spectrometry (AMS); Argentina; Biomass Burning.

Agradecimientos

Han sido cinco años muy intensos, durante los cuales me he formado tanto como profesional como persona. El balance es positivo, tanto en un plano como en el otro. Siempre hallé buena predisposición por parte de todas las personas a las cuales les pedí su ayuda, su consejo. Por esto, todos han formado parte de este trabajo, más allá de no haber agitado una ampolla de decantación o de no haber limpiado una glándula.

A mi director, Jorge, por haberme encarrilado con frases indicadas en momentos justos. Supongo que no se lo habré hecho nada fácil. Tardé en decodificar sus mensajes, anticipados un paso a la realidad próxima. Sólo al final pude valorar la entera libertad que me dio para trabajar. Creo que se ve reflejado en el espíritu del trabajo.

Quiero agradecer a mi compañero de oficina Luis, por bancarme durante el último año y medio. Supongo que no recordará al 2011 como su mejor año, no sólo por mí. Al resto de los integrantes del grupo: Alberto, Andrés, Cristian, Dafne, Darío, Diego, Ezequiel, Guillermo, Juan, María Angélica y Daniel, Oscar y Patricio. Ellos entre otras cosas, han realizado trabajo de campo buscando muestras o me han soportado teorizando sobre un tema que se “me escurría entre las manos” a cada instante. Muchas gracias por todo.

La tesis me llevó a hablar con gente formada en los más variados temas. Esas charlas han sido lo que más he disfrutado durante el doctorado. A la gente de GC (Gloria y Eugenia; FFyB) y de ICP-MS (Claudio Devida, Edgardo Bouza y Javier

Garrido; CAE). A Rodrigo Hierro y Pablito (aquella charla en la U. Austral fue fundacional para el resto del trabajo). A la gente de radiobiología, que me tuvieron de huésped durante un par de meses y contestaron mis inquietudes. A la gente de Química Ambiental, siempre me dieron una mano y tuvieron mucho que ver en la etapa final de la tesis. A Lidia Otero (CITEDEF), Pablo Canziani (h) (UCA) y Diana Mielnicki (IIIA/UNSAM) por compartir conmigo sus conocimientos sobre quema de biomasa. A la gente de la DNA (Ale, Eduardo, Oscar, Marta y Gabriela) por las muestras y por hacerme parte de su grupo. Indudablemente quedarán por siempre en mi recuerdo. También es imposible olvidarme de Ana María La Gamma la cual me guió en mi incursión al laboratorio. Mil gracias a Andrés y Hugo por “bancarme” durante mi estadía en sus laboratorios. A la gente del TANDAR que me abrió sus laboratorios y siempre accedió a mis pedidos.

Durante este trabajo he tenido contacto, generalmente vía telefónica o sólo por e-mail, con una gran cantidad de personas a las cuales les he pedido el favor de enviarme muestras. Siempre he recibido la mejor de las respuestas de cada una de ellas, completamente desinteresadas. A este grupo de personas, más de 30, parte fundamental de esta investigación, muchísimas gracias.

En lo personal considero que he vivido los mejores años de mi vida. Estoy con la mujer que amo, la que hace que la vida sea mejor solo con estar a su lado. Compañera de fierro en las buenas y en las malas.

A mis viejos, Má Liliana y Pá Hugo, por ser incondicionales y “dar su vida por mí”. A mi familia de sangre (Abuela, Horacio, Chichi) y a mi nueva familia por estar siempre detrás mio para brindarme su apoyo y protegerme. No puedo olvidarme de mi suegra Liliana. Ella me hizo sentir un hijo más. Gracias.

A mis amigos, Camilín, Fede y Marian. Ellos saben lo que significan para mí. A Annette, Javi, Pablito y Yamile (+1). Un grupo de amigos con el cual siempre se puede contar. Todos han sido un apoyo durante estos años. Un cable a Tierra.

Termino de escribir estos agradecimientos en la Antártida. Debe ser poco común en la vida de un hombre cumplir dos objetivos tan importantes de manera simultánea.

Otra etapa comienza. Veremos que ocurre.

a Yanina,
por lo vivido y
por vivir.

Índice

1	Introducción	1
2	Yodo en la naturaleza.....	5
2.1	Yodo estable (^{127}I).....	5
2.2	^{129}I y aplicaciones de su estudio.....	15
2.2.1	^{129}I natural.....	16
2.2.2	^{129}I antropogénico.....	18
2.2.3	Modelo de exposición tiroidea a ^{129}I debido a la dieta.....	24
2.3	Aplicaciones asociadas al estudio de ^{129}I	27
2.3.1	Aplicaciones hidrológicas.....	27
2.3.2	Análisis retrospectivo de isótopos de semivida corta.....	28
2.3.3	Salvaguarda nuclear.....	28
2.3.4	Forense.....	28
3	Procesamiento químico de las muestras y técnica de química analítica empleada.....	31
3.1	Obtención y preparación de las muestras.....	31
3.2	Extracción de yodo en glándula tiroides.....	33
3.3	Medición de yodo en glándula tiroides.....	35
4	Medición de la concentración de ^{129}I mediante AMS.....	37
4.1	Técnica AMS. Generalidades.....	37
4.2	^{129}I y AMS.....	39
4.3	Acelerador tándem AMS.....	40

4.3.1 Fuente de iones.....	40
4.3.2 Sistema de inyección.....	42
4.3.3 Acelerador tándem.....	43
4.3.4 Sistema de análisis en la región de alta energía.....	45
4.3.5 Sistema de detección de iones pesados para AMS.....	46
4.4 Procedimiento de medición de ^{129}I	47
4.4.1 Corrección del fondo.....	49
4.5 Medición de ^{129}I por otras técnicas.....	49
5 Resultados.....	53
5.1 Inventario de ^{129}I en el hemisferio Sur.....	53
5.2 Yodo, ^{129}I y $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ en tiroides.....	56
5.2.1 Yodo.....	56
5.2.2 ^{129}I y $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$	58
5.2.2.1 Transporte y deposición de ^{129}I desde Amazonas.....	61
5.3 Comparación con datos publicados.....	67
6 Conclusiones.....	69
Referencias.....	71

Lista de figuras

Figura 2.1: Inventarios y flujos globales considerados en el modelo de compartimentos del ciclo global del yodo [Kocher, 1981].....	7
Figura 2.2: Simulación de flujos medios estacionales de CH ₃ I desde el océano a la atmósfera [Bell et al., 2002].....	9
Figura 2.3: Esquema de reacciones fotoquímicas del yodo en la atmósfera oceánica [Vogt, 1999].....	10
Figura 2.4: Concentraciones de yodo en ríos y lagos en función de la latitud [Snyder y Fehn, 2004].....	13
Figura 2.5: Concentraciones de ¹²⁹ I (a) y relaciones isotópicas ¹²⁹ I/ ¹²⁷ I (b) como función de la latitud presentes en ríos y lagos alrededor del mundo [Snyder et al., 2010].....	21
Figura 2.6: Cálculo de deposición integrada debido a ensayos nucleares atmosféricos, emisiones gaseosas de las plantas de reprocesamiento de combustible nuclear y re-emisión oceánica de las descargas líquidas [Reithmeier et al., 2010]. De esta simulación se desprende que el principal aporte antropogénico al inventario de ¹²⁹ I en el hemisferio Sur corresponde a los ensayos nucleares atmosféricos. Los valores de deposición deben ser corregidos por el nivel de precipitación local.....	23
Figura 3.1: Sitios de muestreo estudiados en este trabajo. Los cuadrados negros corresponden a muestras de tiroides tomadas en abril 2010, mientras que los cuadrados blancos a muestras tomadas en invierno de 2009.....	32

Figura 3.2: Diagrama de flujo mostrando los pasos básicos de la extracción química de yodo en tiroides para la medición de concentración de ^{127}I y ^{129}I [Gu et al., 1997; Marchetti et al., 1997].....	33
Figura 4.1: Rango de valores de relaciones isotópicas (radioisótopo/isótopo estable) que presentan varias muestras naturales. También se muestra el límite de sensibilidad aproximado de AMS para cada isótopo [Tuniz et al., 1998].....	38
Figura 4.2: Esquema de la instalación del laboratorio VERA.....	41
Figura 4.3: Esquema de la fuente de iones negativos por ablación con Cesio (SNICS-II) que forma parte de VERA. El Cesio es ionizado y enfocado sobre el cátodo porta-muestras. Los iones negativos formados son finalmente extraídos.....	42
Figura 4.4: Esquema del sistema de detección de iones pesados.....	46
Figura 4.5: Rangos y límites de detección para el sistema $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$	51
Figura 5.1: Contribución a los inventarios de ^{129}I en los distintos compartimentos en función del tiempo transcurrido luego de la detonación de un artefacto nuclear de 50 kilotonnes detonado en la atmósfera oceánica. Hoy en día (marcado por la flecha) la mayor parte se halla en el océano profundo.....	55
Figura 5.2: Variación de la concentración de yodo con la latitud.....	56
Figura 5.3: Vientos medios en m/s a 1500m en Agosto (a) y Noviembre (b) de 2009. Los vientos húmedos del Norte ingresan a la Argentina luego de atravesar el Amazonas, siendo estos más intensos en verano. Además, se pueden observar los intensos vientos del Oeste por arriba de los 40° de latitud.....	57

Figura 5.4: Columna de agua precipitable media en kg/m ² para agosto (a) y noviembre (b) de 2009. Se puede observar una fuerte disminución Norte→Sur en los valores. En la región norte, las precipitaciones son mayores durante el verano.....	58
Figura 5.5: Variación de la concentración de ¹²⁹ I en función de la latitud.....	59
Figura 5.6: Focos de incendios acumulados mensualmente en Brasil y en los estados amazónicos de Pará y Maranhão. Las flechas indican las fechas de muestreo y la vida media biológica del yodo en la tiroides (100 días).....	63
Figura 5.7: (a) Incendios en Brasil durante noviembre 2009 [CPTEC, 2011] y (b) Clusters de retrotrayectorias de 10 días desde Posadas para el mismo período de tiempo. Puede observarse que las condiciones reinantes durante ese mes fueron favorables para el transporte de los productos de quema de biomasa en el norte de Brasil.....	64
Figura 5.8: (a) Deposición integrada de ¹²⁹ I (átomos/m ²) del 1 de noviembre al 15 de diciembre de 2009. Las ubicaciones de la fuente y el receptor están marcadas con cuadrados rojos. (b) Deposición diaria en Posadas durante el mismo período.....	65
Figura 5.9: (a) Contenido de ¹²⁹ I en pasturas (C _p) y en tiroides (Q) desde noviembre de 2009 a mediados de abril de 2010 debido a la deposición durante noviembre 2009. La flecha indica la fecha en la que fue tomada la muestra en Posadas.....	66

Lista de tablas

Tabla 2.1: Relaciones $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ pre-antropogénicas en materiales provenientes de distintos compartimentos [Schmidt et al., 1998].....	18
Tabla 2.2: Muestras reportadas en la literatura tomadas en la hidrosfera de nuestro hemisferio [Snyder et al., 2010].....	22
Tabla 2.3: Valores típicos hallados en la literatura de ^{129}I y $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ medidos en glándulas tiroides.....	25
Tabla 5.1: Niveles de ^{127}I , ^{129}I y $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ hallados en las muestras estudiadas (p.s. significa peso seco).....	60

1 Introducción

Los isótopos inestables (radioisótopos) son usualmente empleados como una fuente importante de información concerniente a una gran variedad de procesos, tales como el estudio de fenómenos atmosféricos, la cronología de procesos geológicos, la evolución humana y la dinámica de sistemas biológicos [Tuniz et al., 1998]. En general, estos radioisótopos pueden ser detectados por la medición de la radiación emitida durante su desintegración. Sin embargo, en el caso de concentraciones extremadamente bajas de radioisótopos de vida media larga, en el rango entre 10^3 y 10^8 años, donde sólo una pequeña fracción de átomos decae durante un lapso razonable de conteo, los límites de detección no permiten una determinación precisa y libre de ambigüedades [Muller, 1979]. La Espectrometría de Masas con Aceleradores (en inglés, Accelerator Mass Spectrometry, AMS) ofrece una oportunidad única para sortear esta dificultad. Mediante el conteo individual de los átomos de los radionucleídos, en lugar de observar sus infrecuentes decaimientos, esta técnica puede detectar elementos en muestras tan pequeñas como 1 mg con un límite de detección mucho menor que el alcanzable con otros métodos. La ventaja principal del método consiste en los límites de detección alcanzados debido a la utilización de aceleradores de partículas para suministrar al radioisótopo la energía necesaria que permita el empleo de las técnicas usuales de detección e identificación de partículas desarrolladas en física nuclear.

La detección de radionucleídos de vida media larga en muestras ambientales es particularmente interesante por la posibilidad que ofrece de trazar y comprender procesos naturales como mezclas de aguas marinas, tránsito de masas acuosas, intercambios atmosféricos verticales y horizontales, etc. Uno de estos radionucleídos es el ^{129}I . Este isótopo del yodo tiene un período de semi-

desintegración $T_{1/2} = 15,6$ Ma y decae a un estado metaestable del ^{129}Xe mediante una emisión β de energía $E_{\text{Máx}} = 194$ keV. Puede originarse tanto en la atmósfera, mediante reacciones nucleares de radiación cósmica con el Xenón allí presente, y en el suelo por fisión de ^{238}U y ^{235}U y, en cantidades ínfimas, como resultado de reacciones inducidas por neutrones en ^{128}Te y ^{130}Te . Todas estas fuentes naturales dan lugar a una relación isotópica $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ cercana a 1×10^{-12} (es decir, 1 radioisótopo de ^{129}I cada 1.000.000.000.000 núcleos de ^{127}I , el cual es el único isótopo estable del yodo). En la actualidad, sin embargo, la mayor contribución del ^{129}I al medio ambiente se ha originado como producto de acciones antropogénicas, debido a la actividad nuclear militar e industrial, principalmente emitido desde las plantas de reprocesamiento de combustible nuclear situadas en el hemisferio Norte, que ha elevado las relaciones isotópicas $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ a valores entre 10^{-12} y 10^{-4} [Fréchet et al., 2002].

Mientras que el empleo del ^{129}I (natural o antropogénico) como trazador ambiental fue discutido en la literatura hace décadas [Edwards, 1962], este potencial no ha sido explotado para estudios geoquímicos hasta hace poco tiempo. En hidrología, el ^{129}I natural se emplea como trazador de aguas subterráneas permitiendo la caracterización de tiempos de residencia y pathways dentro de una cuenca hidrográfica [Fabryka-Martin et al., 1984]. También se lo ha utilizado para el análisis de actividades de radioisótopos de vida media corta luego de un accidente nuclear a partir de la determinación de sus concentraciones medidas años después del incidente [vanMiddlesworth et al., 2000], aportando así a un tema sensible como la salvaguarda nuclear. De este mismo modo, la medición de niveles de ^{129}I en elementos combustibles de centrales nucleares brinda información sobre el origen y uso de estos materiales estratégicos [Lopez-Gutierrez et al.; 2011]. Las emisiones líquidas de ^{129}I de las plantas de reprocesamiento de combustible nuclear situadas en Francia e Irlanda, que dan cuenta de más del 95% del inventario antropogénico, son

empleadas como trazador de corrientes marítimas y permite estimar tiempos transitorios de interés oceanográfico, en particular del cinturón transportador oceánico frente a la costa de Groenlandia [Yiou et al., 1994].

La novedad de este trabajo de tesis es utilizar al radioisótopo ^{129}I como trazador atmosférico, obteniendo un mapeo de su presencia en Argentina e investigando los posibles fenómenos de producción y transporte que den cuenta de la misma. La investigación se centró en evaluar el nivel de concentración de ^{129}I en la biosfera, en particular glándulas tiroides animales, conocidas concentradoras naturales de yodo. Este es el primer paso dado en el hemisferio Sur con el fin de aplicar en el futuro al ^{129}I como trazador medioambiental.

El Capítulo 2 describe el origen, la presencia y las concentraciones actuales del yodo y de su isótopo ^{129}I . En el Capítulo 3 se detallan los tratamientos químicos realizados a las muestras para la posterior medición de concentración de ^{129}I . Además se comenta la técnica de química analítica empleada para determinar la concentración de yodo en las mismas. El Capítulo 4 se dedica a una descripción general de AMS, particularizando el caso de las mediciones de ^{129}I . Finalmente, en los Capítulos 5 y 6 se reportan los resultados obtenidos durante este trabajo y las conclusiones a las que se arribaron a partir de estos.

2 Yodo en la naturaleza

Este capítulo contiene una breve reseña del ciclo geoquímico del yodo, sus fuentes y niveles de concentración típicos en el ambiente. También se discuten las fuentes naturales y artificiales de ^{129}I , se reseñan las concentraciones medidas en distintas matrices y se describen las aplicaciones asociadas a su estudio.

2.1 Yodo estable (^{127}I)

El yodo (cuyo único isótopo estable es ^{127}I) fue descubierto en 1811 por el francés Courtois en algas marinas. Se encuentra ampliamente distribuido en la hidrosfera, litosfera, atmósfera y biosfera. Más del 70% del yodo en la superficie terrestre se encuentra en el océano con un rango de concentración de 45-60 $\mu\text{g/L}$. Es el halógeno menos abundante en la naturaleza y su química es relativamente compleja ya que posee gran cantidad de números de valencia (-1, 0, +1, +5, +7). Es altamente reactivo y forma varios compuestos orgánicos e inorgánicos. Las formas inorgánicas más comunes son yoduro (I^-), ácido hipoyodoso (HOI), yodo elemental (I_2), y yodato (IO_3^-). Como elemento biofílico, forma parte de gran cantidad de compuestos naturales orgánicos, entre ellos varios alcanos elementales como el metilyoduro (CH_3I), como así también de estructuras biológicas complejas como las hormonas tiroideas.

La distribución y transporte del yodo en la biosfera siempre ha sido de gran interés debido a la importancia crítica de este elemento en la dieta humana. Con el devenir de la era nuclear el estudio de su ciclo global ha tomado mayor importancia, ya que es necesario conocer su comportamiento en el medioambiente para estimar el

impacto radiológico en la población debido a la emisión de radioisótopos de yodo por ensayos o accidentes nucleares y desde plantas de reprocesamiento de combustible nuclear.

El ciclo global del yodo puede ser descrito mediante un modelo de compartimentos como el propuesto por Kocher en 1981 (Ver Figura 2.1). El yodo ingresa a la atmósfera por emisiones desde la capa oceánica de mezcla. La transferencia neta de yodo al suelo y biosfera terrestre ocurre principalmente por el proceso de deposición húmeda. Finalmente, el yodo vuelve al océano a través de aguas subterráneas. Varios de los parámetros empleados en este modelo pertenecen al ciclo global hidrológico, porque el transporte de yodo en algunas partes del medioambiente resulta directamente ligado al transporte de agua.

Existe un sub-ciclo de yodo móvil comprendido por los compartimentos correspondientes a la capa oceánica de mezcla, la atmósfera, el suelo superficial y la biosfera terrestre (con tiempos de residencia, $\leq 10^4$ a). La mayor parte del yodo se encuentra en los sedimentos y en las rocas ígneas (6×10^{18} g, no mostrado en la Figura 2.1), pero ambos reservorios, virtualmente no interaccionan con los demás compartimentos debido a flujos lentos desde/hacia ellos ($< 10^9$ g a⁻¹) y al efecto buffer del océano profundo. Por ende, el mayor reservorio de yodo móvil es el océano ($8,2 \times 10^{16}$ g), el cual libera parte de su yodo en la atmósfera. Una décima parte del flujo océano↔atmósfera es transportada de la atmósfera oceánica hacia la terrestre para finalmente depositarse sobre la superficie del suelo, agua y vegetación.

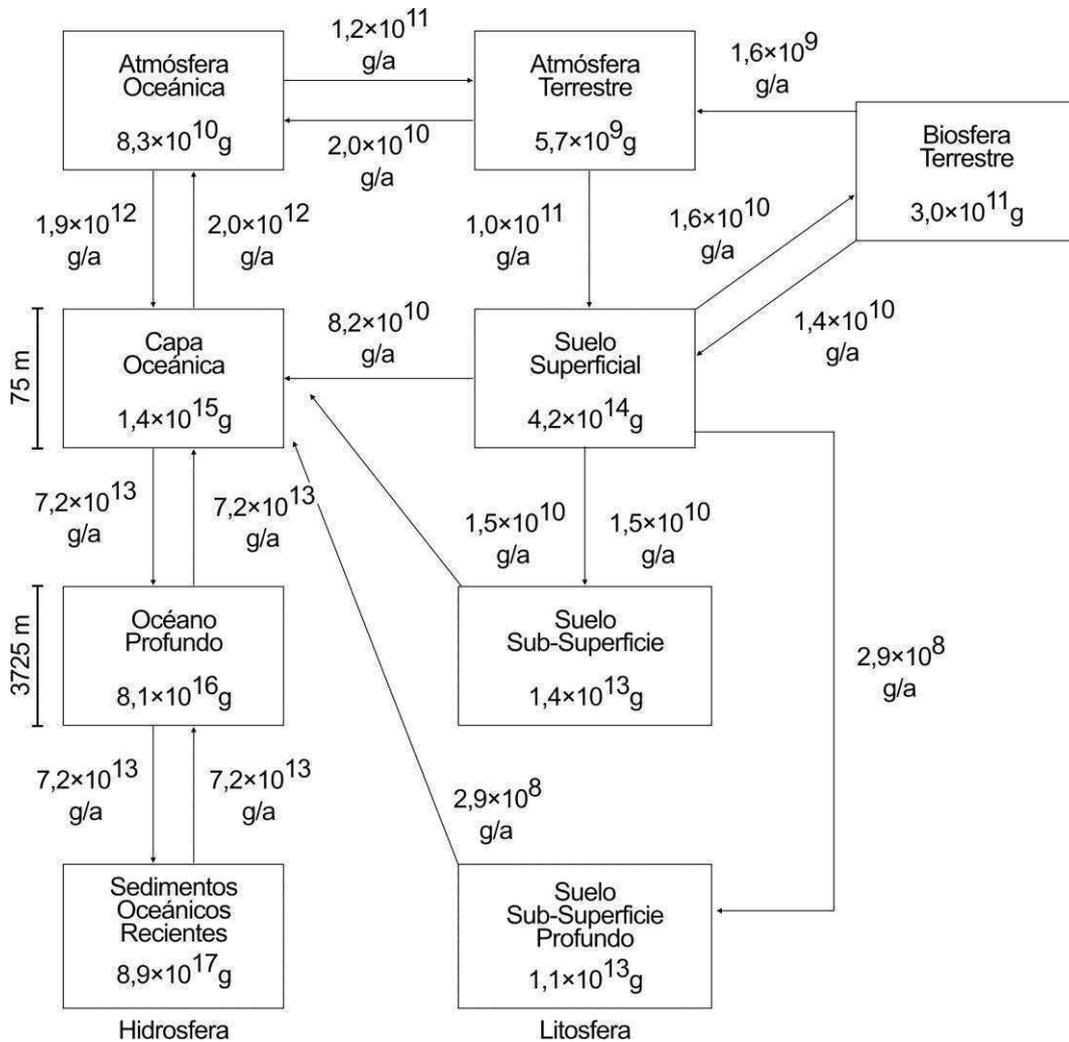


Figura 2.1: Inventarios y flujos globales considerados en el modelo de compartimentos del ciclo global del yodo [Kocher, 1981].

Desde el descubrimiento del CH_3I en la atmósfera oceánica [Lovelock et al., 1973], el océano ha sido identificado como la principal fuente de yodo atmosférico. La Figura 2.2 enseña el flujo global océano \rightarrow atmósfera de CH_3I (210 Gg/a), una de las principales formas químicas emitidas desde el océano, para las distintas estaciones del año. Además, este flujo se ve aumentado por el aporte de fuentes

terrestres como son los campos arroceros (20-71 Gg/a), la quema de biomasa (3-10 Gg/a), y humedales (7 Gg/a) [Bell et al., 2002].

El yodo en el agua marina existe predominantemente como yoduro y yodato con una concentración total aproximada de 40-60 $\mu\text{g/L}$ casi constante en función de la profundidad, con una marcada disminución en la superficie debido a la presencia de organismos que concentran este elemento. Se han identificado varios compuestos orgánicos en el agua de mar, con concentraciones típicas del ng/L . Se cree que esta pequeña porción es el mayor transportador de yodo a la atmósfera siendo CH_3I el compuesto más estudiado, mientras que CH_2I_2 es otro compuesto de similar producción pero menos estudiado. Se sabe que varios tipos de algas y fitoplancton, las cuales pueden ser halladas en aguas costeras o en el mar abierto, son capaces de transformar el yoduro y el yodato presente en el agua en diferentes compuestos orgánicos. Estas macroalgas son prolíficos productores de cada compuesto orgánico de yodo detectado en la atmósfera y se estima la producción de CH_3I de $\sim 0,5$ Gg/a. A diferencia de las algas, las microalgas o fitoplancton producen únicamente CH_3I y se calcula una producción de 1 Gg/a por parte de ellas. Sin embargo, esta producción biológica de CH_3I no da cuenta de la producción total estimada en 210 Gg/a. Actualmente se cree que la producción por fotólisis de radicales $\text{CH}_3\cdot$ e $\text{I}\cdot$ seguida por su combinación puede dar cuenta de gran parte de la producción total. Estudios en laboratorio muestran que las tasas de producción por parte de este mecanismo son mucho mayores que los fenómenos biológicos de producción de CH_3I relacionados a las algas que apoyan esta hipótesis. Por todo esto el agua puede super-saturarse con compuestos orgánicos de yodo causando un flujo por evaporación a la atmósfera [Whitehead, 1984; Vogt, 1999; Carpenter, 2003; Bell et al., 2002].

El yodo en la atmósfera presenta un balance entre los aportes que ocurren generalmente desde el océano y pérdidas que suceden por los procesos de deposición húmeda y seca. En la atmósfera hay un importante intercambio entre las formas gaseosas y de aerosoles con la formación de radicales I[•] e IO[•]. Estos pueden interactuar con compuestos como O₃, NO, NO₂ y CO con la formación, por ejemplo, de compuestos como HOI y HI.

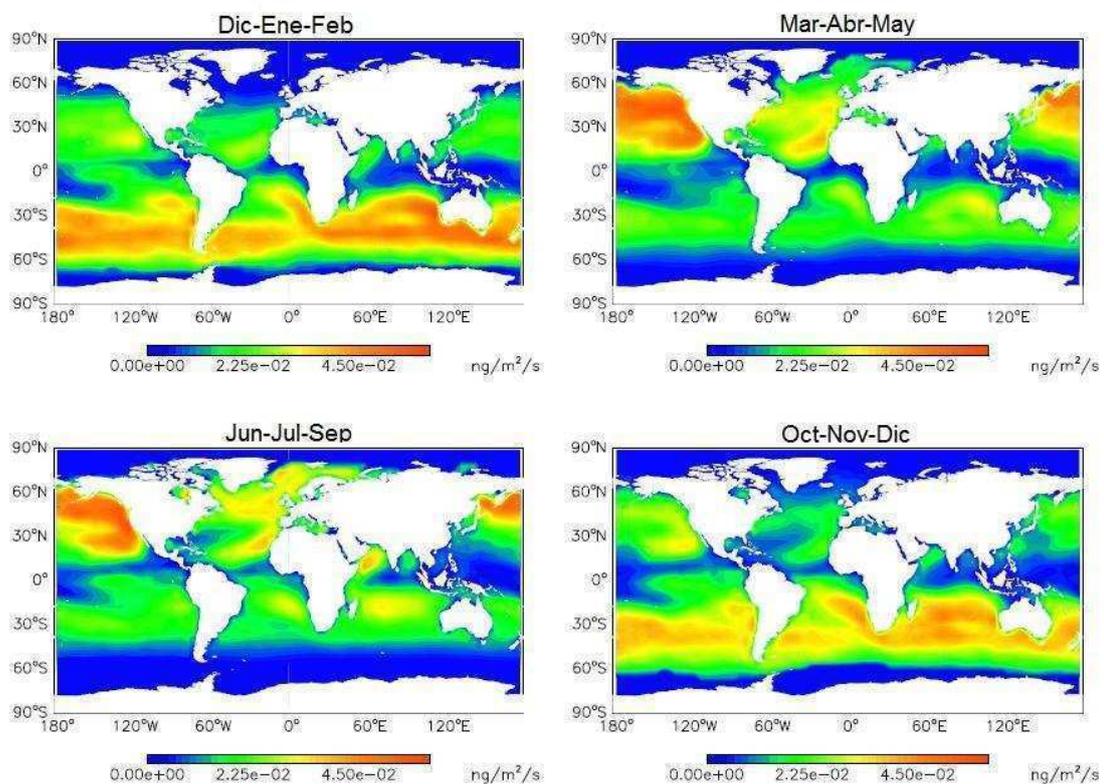


Figura 2.2: Simulación de flujos medios estacionales de CH₃I desde el océano a la atmósfera [Bell et al., 2002].

Estos compuestos sufren disociación fotolítica con vidas medias que van de los minutos a los días (~5 días en los trópicos para CH₃I) dando lugar a una serie de reacciones de reciclado durante su transporte. Las concentraciones típicas en la atmósfera rondan los 10 ng/m³. [Whitehead, 1984; Bell et al., 2002]. La Figura 2.3

resume las principales reacciones que sufre el yodo durante su transporte en la atmósfera.

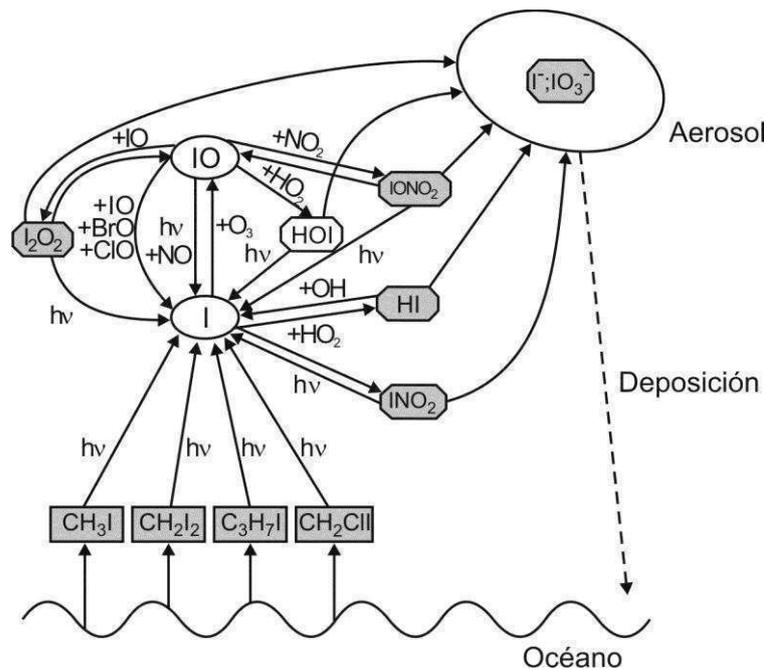


Figura 2.3: Esquema de reacciones fotoquímicas del yodo en la atmósfera oceánica [Vogt, 1999].

El yodo es removido de la atmósfera por deposición seca y húmeda. Numerosos factores influyen en la transferencia de yodo de la atmósfera a la superficie de la tierra. Un factor importante es la distribución de yodo entre sus formas gaseosas y de particulado, y de las especies químicas que componen ambas como así también el tamaño de los aerosoles. También son importantes las condiciones meteorológicas (temperatura, humedad, viento, precipitación, etc.). Debido a la gran cantidad de factores, la cuantificación de tasas de deposición es extremadamente compleja y estimar valores para un lugar en particular trae un alto grado de incertidumbre en su cálculo. Las proporciones relativas de yodo como

aerosol, gas orgánico e inorgánico varían dependiendo de la región y la estación, en promedio el aerosol conforma un 25% del total y el CH_3I un 40-80% de la forma gaseosa. Estimaciones sobre los tiempos de residencia atmosféricos de estas varias formas varían entre 10 y 20 días. [Moran et al., 1999; Rahn et al., 1976; Chameides y Davis, 1980].

La concentración de yodo en lluvia, presente principalmente como yoduro y yodato [Whitehead, 1984], está generalmente en el rango 1-5 $\mu\text{g/L}$ y hay cierta evidencia que el contenido es mayor en la primera precipitación luego de un período de clima seco. Basándose en una precipitación anual de 800 mm y un contenido de yodo de 2 $\mu\text{g/L}$, la deposición húmeda aportaría 1,6 $\text{mg/m}^2/\text{año}$. Mientras que considerando una concentración de 15 ng/m^3 y una velocidad de deposición de 0,2 cm/seg, la deposición seca aportaría 1 $\text{mg/m}^2/\text{año}$.

El suelo es el segundo mayor reservorio de yodo y presenta un amplio rango de concentraciones de 0,1 a 150 mg/kg. La proximidad al mar ejerce una importante influencia en el contenido de yodo en el suelo, resultando en una considerable variación geográfica. El tiempo de residencia en el suelo no ha sido cuantificada, pero el movimiento del yodo a través del continente probablemente esté caracterizado por múltiples episodios de intercambio atmósfera-suelo mediante los procesos de deposición, volatilización, fotólisis y re-deposición. Otra característica a destacar de la geoquímica del yodo en el suelo es que este puede ser fuertemente absorbido por varios de sus componentes, por ende su concentración y comportamiento en suelos dependerá de la composición del mismo.

Después del transporte hacia los continentes, parte del yodo queda fijado en la materia orgánica de las capas superficiales del suelo o ingresa a las aguas superficiales, o es acumulado por las plantas que al morir enriquecen de yodo al

suelo y liberan yodo a la atmósfera [Fuge y Johnson, 1986; Fuge, 2002]. Finalmente vuelve al océano a través de aguas subterráneas cerrando así el ciclo.

Las plantas terrestres no poseen un alto nivel de yodo (0,1-6 mg/kg). La presencia de altos contenidos de yodo en el suelo no implica que las plantas creciendo en él incorporarán grandes cantidades de yodo, de hecho, en general no hay correlación entre el contenido de yodo en el suelo y el de las plantas creciendo sobre él. Usualmente la mayor ruta de transferencia de elementos hacia las plantas es a través de su sistema de raíces seguido por su translocación hacia las partes superiores de la planta. En el caso del yodo, se ha demostrado experimentalmente que este puede ser tomado por el sistema de raíces, preferentemente como yoduro, pero la translocación hacia la parte aérea es mínima [Fuge, 2005]. Inclusive el alto nivel de yodo en el suelo puede no estar bio-disponible para ser tomado por el sistema de raíces. A partir de estas consideraciones parece ser que la incorporación de yodo a través de las raíces es relativamente poco importante para el contenido total de yodo en las plantas. Se estima que el factor de concentración suelo-planta (definido como la razón de las concentraciones de yodo en planta y en suelo) es generalmente bajo, en el rango de 0,01-1,5 siendo lo más usual entre 0,01-0,1. La IAEA fijó un valor de 0,0034 para el pasto y se asume una concentración de 0,22 mg/kg de planta.

El mecanismo más importante de incorporación de yodo es su absorción directa de la atmósfera. La deposición de yodo particulado en la superficie de las hojas se cree que es potencialmente importante especialmente en las plantas empleadas como alimentos [Whitehead, 1984]. Experimentos utilizando isótopos radiactivos de yodo han demostrado que las hojas pueden absorber yodo gaseoso y que la absorción de yodo aumenta con un incremento en la humedad ambiente. Se calcula que la vida media ecológica del yodo en la planta, o sea el tiempo de

retención del mismo en la hoja, es cercana a los 14 días para yodo en pasto durante la primavera y apuntan a mayores valores para el invierno [NCRP, 1983; Whitehead, 1984].

El yodo en agua de ríos y lagos tiene como fuente tanto la deposición directa como así también las características geológicas de su cuenca. Los valores de concentraciones típicas se encuentran entre 1 y 100 $\mu\text{g/L}$. El yodo en el agua fresca, existe como yoduro y yodato y una fracción de yodo orgánico, pero la concentración relativa de yodo orgánico es mayor al compararla con el agua de mar. En la Figura 2.4 se muestra la distribución en latitud de concentraciones de yodo tomadas en ríos y lagos de distintas regiones del planeta [Snyder y Fehn, 2004].

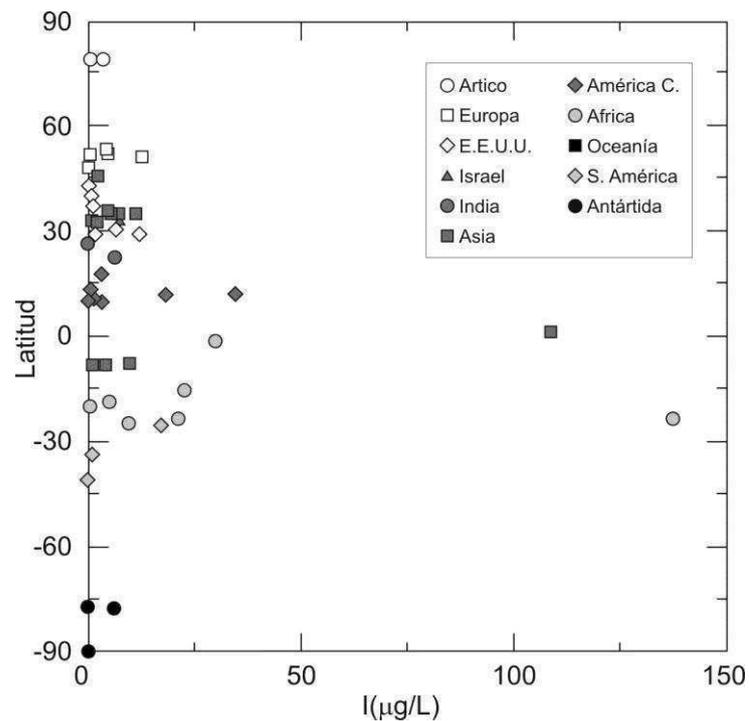


Figura 2.4: Concentraciones de yodo en ríos y lagos en función de la latitud [Snyder y Fehn, 2004].

Mientras que la característica del yodo es su movilidad en la atmósfera e hidrosfera, la característica predominante de la geoquímica del yodo en la biosfera es su inmovilidad. La biosfera contribuye de dos modos a la fijación del yodo en el ambiente: Es asimilado por organismos vivos y acumulado en materia orgánica en descomposición. Las plantas marinas concentran yodo, hasta el 1% (10 g/kg) de su peso seco. Se supone que este es empleado en la creación de la “tela estructural” de la planta. En los peces y moluscos la concentración de yodo es aproximadamente 1 mg/kg. Las altas concentraciones de yodo en organismos marinos reflejan que el océano es un ambiente rico en yodo.

En el caso de los mamíferos, el yodo es un nutriente esencial debido a su presencia en las hormonas tiroideas [Whitehead, 1984]. La glándula tiroidea consiste en dos lóbulos situados en la parte anterior del cuello con un peso entre 20 y 30 gramos. Cada lóbulo se compone de folículos separados por tejido conectivo. Cada folículo contiene tiroglobulina, una proteína yodada, precursora de las hormonas tiroideas triyodotironina (T3) y tiroxina (T4). Estas hormonas cumplen diversos roles, siendo alguno de ellos: la regulación del metabolismo del cuerpo, la producción de proteínas y la regulación de la sensibilidad del cuerpo a otras hormonas. El yodo ingresa al cuerpo a través de la ingesta de alimentos y de las vías aéreas, siendo esta última mucho menos importante que la primera [NCRP, 1983]. El yodo que se incorpora por la ingesta primero es completamente absorbido por el tracto gastrointestinal y luego es distribuido al cuerpo a través del sistema circulatorio. Una porción del contenido de yodo en la dieta diaria, aproximadamente el 30%, es capturada por la glándula tiroidea para la síntesis hormonal. En el caso de ganado bovino, el cual posee una ingesta diaria de 10-15 kg de pasto (en peso seco), capta en las tiroides el 30% del yodo presente en su alimentación ingerida en los últimos 100 días [NCRP, 1983; Fréchou et al., 2002]. De esta forma, la concentración de yodo en tiroides es hasta 10^4 veces mayor que la de la dieta diaria

[VanMiddlesworth, 2000]. Las variables que modifican estos parámetros son de los más variados ya que se tratan de fenómenos biológicos, los cuales presentan grandes dispersiones, por ejemplo: edad, raza y estado fisiológico del animal, cantidad de yodo como parte de la dieta, cambios en el metabolismo por variaciones estacionales, etc. Estudios sobre la absorción realizadas con ^{131}I han mostrado poca dependencia estacional o una mayor respuesta en el verano [Miller et al., 1975; Lodge et al., 1958; Swanson et al., 1957]. Un análisis estadístico demostró que la absorción presenta diferencias de hasta un factor 2-3 debido a raza y variación estacional, mientras que la diferencia en edad no presentó relación alguna con el factor de absorción.

2.2 ^{129}I y aplicaciones de su estudio

El yodo posee 38 radioisótopos (números másicos desde 107 hasta 144), todos producidos por reacciones de fisión. El ^{129}I es su radioisótopo de semivida más larga, con $T_{1/2}=15,6$ Ma, decayendo por β^- a ^{129}Xe , el cual es estable. La semivida del ^{129}I es mayor que cualquier tiempo característico del ciclo del yodo estable (Figura 2.1), excepto en el caso de los compartimentos de sedimentos y rocas ígneas. Por lo tanto, su ciclo geoquímico se considera idéntico al del yodo estable. Por otra parte su decaimiento radiactivo puede ser excluido de consideraciones asociadas a períodos de tiempo típicos del sistema de yodo móvil (hasta 10^4 años). Para establecer el incremento efectivo de la concentración de ^{129}I en el medio ambiente, suele expresarse el nivel de ^{129}I como la relación isotópica $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$.

2.2.1 ^{129}I natural

La formación natural de radionucleídos del yodo tiene tres orígenes. Los nucleídos primordiales, que han estado presentes desde la formación de la Tierra, los formados por la fisión espontánea de nucleidos naturales y los de origen cosmogénico que surgen de las interacciones de los rayos cósmicos con la materia. Debido a que la semivida del ^{129}I es 15,6 Ma los nucleidos con origen primordial no están presentes en la actualidad.

El ^{129}I natural formado por interacciones entre rayos cósmicos y el Xenón presente en la estratosfera posee una tasa de producción que depende del flujo y energía de rayos cósmicos, de la sección eficaz de producción de ^{129}I a partir de los isótopos estables del Xenón y de la abundancia en la atmósfera de estos últimos junto con sus abundancias relativas. La tasa anual de producción se estima en 5 mg/año [Kohman y Edwards, 1966], lo que determina una contribución al inventario global cercana a 120kg. Los isótopos producidos por rayos cósmicos en general ingresan al ciclo geoquímico rápidamente, y el ^{129}I no es la excepción. En general, los nucleidos son oxidados y pasan a formar aerosoles en la estratosfera [Lal y Peters, 1967] con un tiempo medio de residencia es 1-5 años en la estratosfera. Una vez que llega a la troposfera comienza el mismo ciclo geoquímico que su contraparte estable.

La fisión espontánea de los actínidos radiactivos presentes en la litosfera es un mecanismo importante en la producción de ^{129}I . De hecho, el principal mecanismo de formación de ^{129}I es la fisión espontánea del ^{238}U . Su modo de ingreso al sub-ciclo de yodo móvil es por medio de la actividad volcánica (85%) y la erosión de rocas (15%). Aproximadamente 142 kg (55%) de ^{129}I natural surge en la fisión espontánea de los actínidos y alrededor de 120 kg (45%) en las reacciones

de espaleación de Xenón con los rayos cósmicos antes mencionadas [Schmidt et al., 1998]. Estos 262 kg de origen natural, corresponden al ^{129}I presente en los compartimentos que forman parte del sub-ciclo de yodo móvil. Otros 50000kg se hallan en compartimentos no pertenecientes a este sub-ciclo, básicamente fijados a la litosfera, y no serán tenidos en cuenta en este trabajo debido a la interacción nula que presentan con el medio ambiente estudiado en este trabajo.

Combinando estimaciones de producción de ^{129}I con modelos geoquímicos, como el desarrollado por Kocher (ver Sección 2.1), se estima una relación isotópica natural $^{127}\text{I}/^{129}\text{I}$, en la hidrosfera oceánica, entre 3×10^{-13} y 3×10^{-12} llegando a un valor final de $6,5 \times 10^{-13}$ [Fabryka-Martin et al., 1985]. Esta relación debe ser similar a la presente en sedimentos marinos recientes disponibles para un intercambio con el océano. Actualmente se toma como referencia para la hidrosfera oceánica el valor reportado por Moran et al. (1998), $1,5 \times 10^{-12}$, a partir del estudio de testigos del lecho marino proveniente de cinco áreas geográficas. Este valor permite estimar una concentración pre-antropogénica en ríos y lagos de 4×10^4 átomos/L asumiendo una concentración de yodo de $5 \mu\text{g/L}$. Es interesante que no se han hallado diferencias geográficas apreciables en la relación $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ o contenido de ^{129}I , presumiblemente porque el ciclo del agua marina ($1,6 \times 10^3$ a) es mucho menor que el tiempo de residencia del yodo en el océano (3×10^5 a). En la tabla 2.1 se resumen datos reportados de relaciones medidas en distintas muestras pre-antropogénicas provenientes de diferentes compartimentos. Se puede observar que valores próximos a 10^{-12} han sido también medidos en algas marinas y tiroides.

Compartimento/material	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}(10^{-10})$	Método
Geosfera		
Cosmogénico Meteoritos y superficie lunar.	5-100	AMS
Yodo (300 Ma) - Woodward Corp., EUA	0,00039	AMS
Reactivos con yodo	0,02	NAA
Atmósfera e hidrosfera		
Hidrosfera marina, condición de equilibrio	0,006	Cálculo
Sedimentos marinos recientes (pre-nuclear)	0,01	AMS
Atmósfera (a partir de aguas profundas)	0,01	AMS
Biosfera		
Alga marina (previa a 1942)	0,05-0,3	AMS
Tiroides humana (EUA, previa 1936)	0,4-25	NAA
Tiroides porcina (EUA, previa a 1945)	8	NAA
Polvo tiroides animal (EUA, 1943)	0,046-0,070	AMS

Tabla 2.1: Relaciones $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ pre-antropogénicas en materiales provenientes de distintos compartimentos [*Schmidt et al.*, 1998].

Las relaciones reportadas determinadas por Análisis de Activación Neutrónica (NAA) deben considerarse solamente como una cota superior debido a que el límite de detección de esta técnica es 10^{-10} [Hou et al., 1999].

2.2.2 ^{129}I antropogénico

A partir del advenimiento de la era nuclear a mediados de la década de 1940, las actividades civiles y militares relacionadas con el poder nuclear han liberado ^{129}I al ambiente, incrementando el inventario en la hidrosfera terrestre casi 50 veces [Snyder et al., 2010]. Desde entonces, este tipo de actividades son una fuente mayor que cualquiera de los procesos naturales de creación (ver Sección 2.2.1). La producción antropogénica de ^{129}I se debe principalmente, a la realización de explosiones nucleares, a escapes de instalaciones nucleares y a la liberación de

desperdicios por parte de plantas de reprocesamiento de combustible nuclear. La actividad nuclear y la liberación de isótopos antropogénicos están altamente concentradas en el hemisferio Norte.

La acumulación global de ^{129}I debido a pruebas de armas nucleares detonadas en la atmósfera se ha estimado en 40-135 kg [Snyder et al., 2010; Schmidt et al., 1998; NCRP, 1983]. Suponiendo que se hubieran mezclado uniformemente 90 kg en los 100 m superiores de todos los océanos, con un área de $3,6 \times 10^{14} \text{ m}^2$ y una concentración de yodo de $55 \text{ }\mu\text{g/L}$, la relación $^{127}\text{I}/^{129}\text{I}$ en la superficie del océano se hubiese incrementado de $1,5 \times 10^{-12}$ hasta 5×10^{-11} . Este nivel puede tomarse como referencia para la relación isotópica en ríos y lagos debido a los ensayos nucleares atmosféricos. Considerando una concentración media de $5 \text{ }\mu\text{g/L}$, es de esperar un contenido de 1×10^6 átomos de $^{129}\text{I/L}$.

La emisión de yodo radiactivo por las plantas nucleares en condiciones de operación normal es despreciable. El ^{129}I producido en los reactores queda retenido dentro de las barras de combustible (>99,9% para ^{129}I) [McKay et al., 1984] y su liberación al medio ambiente está limitada a accidentes. Se estima que durante el accidente de Chernobyl el 26 de abril de 1986, se han liberado al ambiente 1-5 kg de ^{129}I [UNSCEAR, 1988; Moran et al., 1999]. En el hemisferio Sur sólo se encuentran operativas cinco plantas nucleares (Ciudad del Cabo, Sudáfrica; Angra dos Reis, Brasil; Lima y Embalse, Argentina), en contraparte a las 450 plantas distribuidas en el hemisferio Norte.

A diferencia de la mayoría de los radionucleídos como ^3H , ^{14}C y ^{36}Cl , producidos durante los ensayos con armas nucleares, la cantidad de ^{129}I en la atmósfera y aguas superficiales continúa creciendo debido a las emisiones de las plantas de reprocesamiento de combustible nuclear. La mayor parte del ^{129}I (>90%

del inventario del sub-ciclo móvil) ha sido liberado al ambiente desde las plantas de reprocesamiento de combustible nuclear de Sellafield localizadas en la costa del mar de Irlanda, y Cape de La Hague sobre la costa normanda del mar del norte. Ambas instalaciones han liberado 4700 kg desde 1951, unas 40 veces más que el inventario de ^{129}I pre-antropogénico asociado al sub-ciclo móvil del yodo. Estos desperdicios son vertidos en el mar y se estima que sólo entre el 6 y 18% de los desechos liberados por estas plantas son descargas gaseosas. Otras 14 plantas situadas en el hemisferio Norte, en su mayoría fuera de operación, han liberado unos 700 kg durante su actividad.

La actividad antropogénica ha modificado drásticamente el equilibrio del ciclo de ^{129}I al añadir una enorme cantidad a la superficie terrestre proveniente de una fuente bien definida. Hoy en día, el ^{129}I antropogénico puede encontrarse en todos los compartimentos del sistema de yodo móvil: océanos, atmósfera, suelo, y materia orgánica moderna y su distribución cambia constantemente tanto espacial como temporalmente. Así la relación $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ahora abarca un amplio rango de valores, desde su valor natural hasta 10^{-5} [Rao y Fehn, 1999].

La figura 2.5 muestra la distribución en latitud de cerca de 300 muestras tomadas en ríos, lagos y la superficie del mar alrededor del mundo para el contenido de ^{129}I en agua (a) y la relación $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ (b) presente en las mismas. En ellas se marca (línea azul) el nivel de $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ pre-antropogénico (4×10^4 átomos/L y $1,5 \times 10^{-12}$) y el valor medio de las muestras tomadas en el hemisferio Norte (línea verde). Además, se puede observar como las muestras del hemisferio Sur se centran alrededor de la línea que marca los correspondientes niveles asociados al aporte de los ensayos nucleares (línea violeta). La línea rosa muestra el nivel máximo de contaminación por radiación beta en agua potable establecido por la Organización Mundial de la Salud (OMS) (4 mrem/a ó 2×10^{14} átomos $^{129}\text{I}/\text{L}$). La Tabla 2.2 da un

detalle de las 29 muestras correspondientes al hemisferio Sur de las cuales tres pertenecen a Sudamérica.

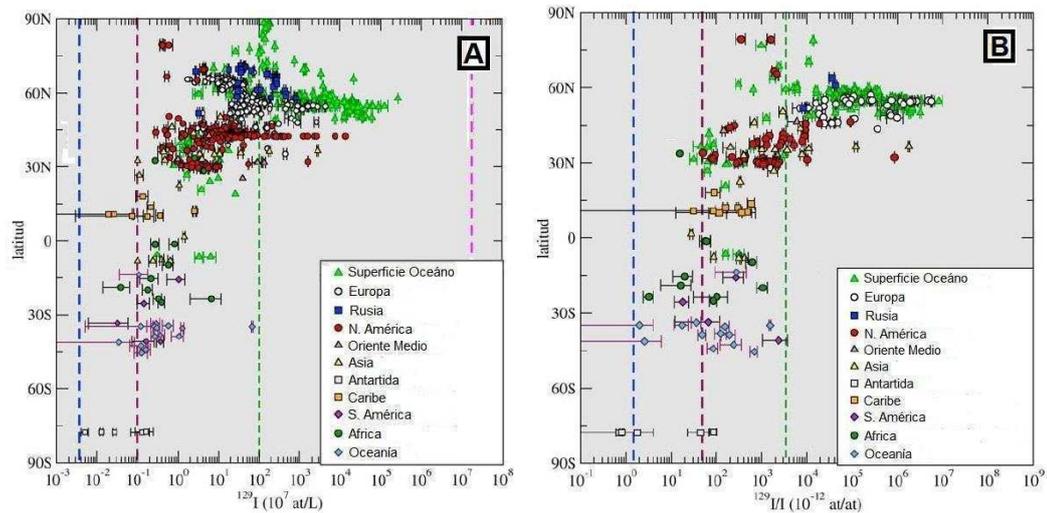


Figura 2.5: Concentraciones de ^{129}I (a) y relaciones isotópicas $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ (b) como función de la latitud presentes en ríos y lagos alrededor del mundo [Snyder et al., 2010].

En el trabajo de Reithmeier et al. (2010) se presenta la primera simulación global de deposición integrada de ^{129}I . Estos autores emplearon un modelo de 90 cajas probado exitosamente en el estudio de deposición integrada de ^{36}Cl debido a explosiones nucleares [Lazarev, 2003]. Para la simulación se consideraron los aportes debido a ensayos nucleares atmosféricos, emisiones gaseosas por parte de las plantas de procesamiento del hemisferio Norte, y al proceso de re-emisión oceánica de las descargas líquidas de las mismas (Figura 2.6). De este trabajo se desprende que la principal fuente antropogénica de ^{129}I para nuestro hemisferio son las bombas detonadas durante el período 1945-1963 hasta la llegada del tratado de prohibición de tests nucleares atmosféricos. Cada una de estas explosiones fue incorporada al modelo teniendo en cuenta su lugar de detonación y la potencia del artefacto.

Ubicación	Fecha	I [$\mu\text{g/l}$]	Átomos [$^{129}\text{I/L}$] (10^7)	Error (10^7)	$^{129}\text{I/I}$ (10^{-12})	Error (10^{-12})	Lat (S)	Lon (E)
Sudamérica								
Santiago, Chile	Feb-98	1.02	0.03	0.02	65.61	53.31	33.54	-70.69
Lago Verde, Chile	Feb-99	0.14	0.16	0.09	2367.58	1320.05	40.88	-71.61
Cataratas de Iguazú, Brasil	Feb-99	17.09	0.14	0.05	18.02	6.17	25.51	-54.35
África								
P. N. Ranomafana, Madag.	Nov-98	4.93	0.03	0.02	16.48	10.53	18.9	47.5
Rio Thamakkane, Botswana	May-00	0.40	0.18	0.05	1063.29	280.83	19.91	23.58
Agujero de Agua, Botswana	May-00	137.50	6.67	4.67	102.42	71.80	23.6	22
Ghanzi, Botswana	May-00	21.20	0.32	0.08	3.22	0.81	23.6	22
Mongu, Zambia	May-00	22.60	0.21	0.10	20.06	9.37	15.4	23.29
Parque Kruger, Sudafrica	May-00	9.70	0.39	0.07	86.07	17.02	25	31.7
P.N.I Nairobi, Kenia	Nov-01	29.60	0.80	0.20	57.69	14.52	1.31	36.91
Oceanía								
Cataratas Wentworth, Aus.	Jun-97	16.32	0.28	0.07	36.32	9.04	33.73	150.4
Represa Charcoal, Aus.	Jun-97	0.5	0.58	0.16	2469.14	703.76	34.5	150.0
Lago George, Australia	Jun-97	0.5	1.28	0.14	5399.73	599.50	35.5	149.4
Rio Clyde, Australia	Jun-97	95.50	68.98	3.20	1523.77	70.69	34.85	150.4
Adelaida, Australia	Nov-98	126.82	0.12	0.11	2.01	1.93	34.77	138.53
Valle Hope, Adelaida, Aus.	Jun-99	3.140	0.26	0.09	17.63	6.06	34.8	138.5
L. Azul, N. Zelanda	Jun-97	6.11	0.36	0.10	126.08	37.32	38.25	176.4
L. Taupo, N. Zelanda	Jun-97	n.d.	1.03	0.35	n.d.	n.d.	38.75	176.0
L. Taupo, N. Zelanda	Nov-99	11.42	0.26	0.05	48.77	9.46	38.75	176.0
L. Te Anau, N. Zelanda	Dic-99	0.50	0.12	0.04	677.12	134.52	45.4	167.7
L. Brunner, N. Zelanda	Nov-99	1.10	0.124	0.06	239.74	118.9	42.6	171.5
L. Omapere, N. Zelanda	Sep-99	4.00	0.29	0.05	154.31	34.64	35.35	173.7
Lago Pukake, N. Zelanda	Dic-99	4.00	0.16	0.04	84.86	23.40	44.18	170.1
Lago Lanuto, Samoa	Jun-98	0.81	0.10	0.07	275.22	183.40	13.7	171.0
Antártida								
Base McMurdo, aguanieve	Feb-99	6.24	0.13	0.06	44.73	21.88	77.75	166.5
Monte Erebus, nieve	Feb-00	0.05	0.16	0.07	86.07	17.02	77.50	167.2
Asia del Este								
Res. Kedung Ombo, Java	Jul-00	9.70	0.39	0.05	86.40	12.06	7.733	109.02
Lago Beratan, Indonesia	Jul-00	4.30	0.64	0.08	317.00	39.61	8.262	115.14
L. Tamblingan, Indonesia	Jul-00	1.20	0.23	0.04	420.65	86.73	8.238	115.12

Tabla 2.2: Muestras reportadas en la literatura tomadas en la hidrosfera de nuestro hemisferio [*Snyder et al., 2010*].

Los trabajos de Reithmeier et al. (2010) y G. Snyder et al. (2010), apuntan en una misma dirección al indicar como principal aporte antropogénico al inventario de ^{129}I en el hemisferio austral. En el trabajo de Fehn y Snyder (2000) luego de analizar la distribución global de yodo y ^{129}I (ver Figuras 2.4 y 2.5) se especuló con que la procedencia del ^{129}I medido por ellos en muestras provenientes debajo de la

línea del Ecuador eran las plantas de reprocesamiento situadas en el hemisferio Norte.

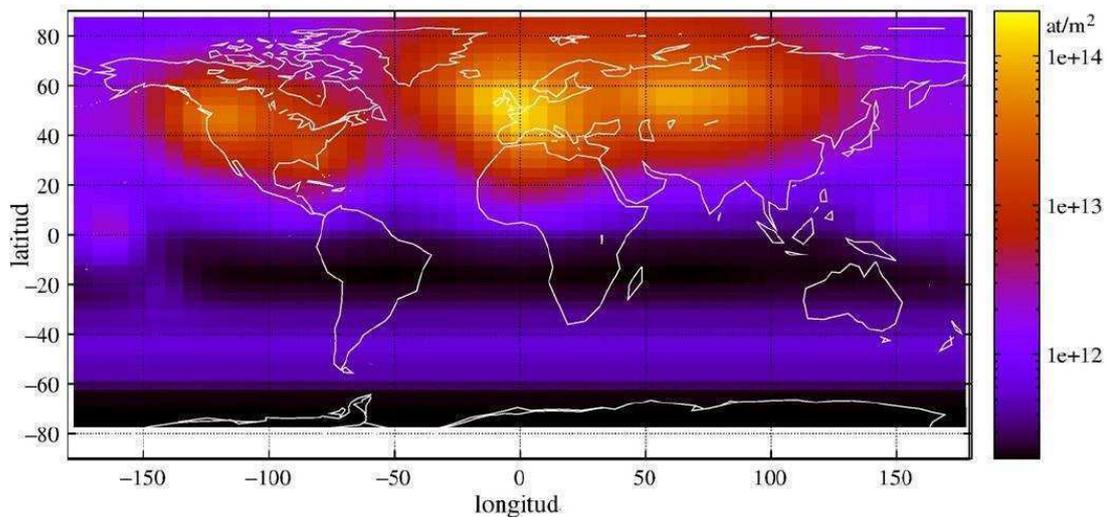


Figura 2.6: Cálculo de deposición integrada debido a ensayos nucleares atmosféricos, emisiones gaseosas de las plantas de reprocesamiento de combustible nuclear y re-emisión oceánica de las descargas líquidas [Reithmeier *et al.*, 2010]. De esta simulación se desprende que el principal aporte antropogénico al inventario de ^{129}I en el hemisferio Sur corresponde a los ensayos nucleares atmosféricos. Los valores de deposición deben ser corregidos por el nivel de precipitación local.

La modificación del inventario natural de ^{129}I tanto por ensayos nucleares como por emisiones de las plantas de reprocesamiento se manifiestan también en los niveles de ^{129}I y $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ medidos en glándulas tiroideas. La tabla 2.3 recopila algunos datos reportados en la literatura para distintas ubicaciones y épocas, incluyendo la era pre-nuclear, y en particular las únicas mediciones realizadas sobre glándulas tiroideas provenientes del hemisferio Sur [Handl, 1996]. Estas últimas fueron realizadas en glándulas tiroideas ovinas provenientes de Australia (1957 y 1989), y muestras bovinas y humanas tomadas en Chile (1985-86) empleando la

técnica de Análisis por Activación Neutrónica (NAA). Estos datos obtenidos a partir de tiroides de nuestro hemisferio son una constante referencia en la literatura, siendo comparadas sistemáticamente contra cualquier valor establecido en el hemisferio Norte. Debido a su procedencia, y por la mencionada ausencia de fuentes, estos valores son usualmente considerados niveles mínimos para la relación isotópica $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$.

Es de destacar el trabajo de monitoreo de radioisótopos de vida media corta (^{95}Zr , ^{103}Ru , ^{131}I , ^{140}Ba , ^{144}Ce) realizado por el profesor Dan Beninson [Beninson et al., 1972]. Su trabajo recopila mediciones de estos radioisótopos en aire, lluvia, leche y tiroides asociados a las detonaciones llevadas a cabo por Francia en la Polinesia en el período 1966-1970. Estos datos permiten ver la señal de cada uno de estos ensayos, con una clara correlación entre el momento de la detonación y su arribo a Buenos Aires ~14 días después. A partir de las tasas de producción de ^{129}I y ^{131}I por explosiones atómicas y sus tiempos de decaimiento es posible estimar la deposición de ^{129}I sobre territorio argentino debido a estas explosiones.

2.2.3 Modelo de exposición tiroidea a ^{129}I debido a la dieta

Tanto el modelo como los factores usados para estimar la transferencia de ^{129}I atmósfera → vegetación → tiroides se adaptaron para este trabajo a partir de estudios sobre la dosis potencial recibida por la población humana ante una exposición continua [Soldat, 1976; NCRP, 1983].

Muestra	Fecha	Ubicación	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}(10^{-10})$	Método
Animal	1957	Australia	2-6	NAA
Animal	1989	Australia	3-5	NAA
Humana	1985-86	Chile	11-20	NAA
Animal	1985-86	Chile	1,2-60	NAA
Humana	1979-84	Alemania	21-470	NAA
Humana	1986-90	Alemania	36-600	NAA
Animal	1973-81	Francia, Italia y Holanda	76-1000	NAA
Humana	1974-75	EUA	2,4-133	NAA
Animal	1974-77	EUA	4,0-140	NAA
Humana	1983	Japón	4,1-130	NAA
Animal	1995-96	Taiwan	0,23-82	NAA
Animal	1962-64	EUA	120-44000	NAA
Humana	1994-95	China	4,1-20	NAA
Animal	2000	Dinamarca	528-4110	NAA
Humana	1995	Bielorusia	26.5-110	NAA
Animal	2003	Francia	10^4 - 10^5	γ -X

Tabla 2.3: Valores típicos hallados en la literatura de ^{129}I y $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ medidos en glándulas tiroides.

La deposición diaria $d_D(t)$ de átomos $^{129}\text{I}/\text{m}^2$ puede traducirse como aporte diario al contenido de ^{129}I en el pasto $C_{pD}(t)$ a partir de la aplicación de la fracción de deposición aérea retenida por la planta $R=0,25$ y el rinde de la plantación $Y=1,8$ kg/m^2 . Este cálculo considera despreciable el aporte de ^{129}I a la planta por parte del suelo (ver Sección 2.1).

$$C_{pD}(t) = \frac{R \cdot d_D(t)}{Y} \quad (2.1)$$

Considerando que la semivida del yodo en pasturas es aproximadamente $T_{Eco}=14$ días, la variación del contenido de ^{129}I en el pasto $C_p(t)$ puede conocerse a partir de la integración de la siguiente ecuación

$$\frac{dC_p}{dt} = \frac{dC_{pD}}{dt} - \lambda_{Eco} \cdot C_p(t) \quad (2.2)$$

La ingesta diaria por parte del vacuno se estima en $M=40$ kg de forraje fresco. Se ha establecido que la fracción de ^{129}I ingerido que llega a la glándula tiroides es de $f=0.3$. Considerando que el aporte de ^{129}I en el ganado por las vías aéreas es despreciable, el aporte diario de la dieta en la carga de ^{129}I en tiroides $Q_D(t)$ puede estimarse a partir de la ecuación 2.3.

$$Q_D(t) = f \cdot C_p(t) \cdot M \quad (2.3)$$

Teniendo en cuenta que la semivida biológica T_{Bio} del yodo en tiroides es 100 días, es posible plantear una ecuación diferencial para la carga total de ^{129}I en la tiroides de un animal (ecuación 2.4)

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dQ_D}{dt} - \lambda_{Bio} \cdot Q(t) \quad (2.4)$$

2.3 Aplicaciones asociadas al estudio de ^{129}I

2.3.1 Aplicaciones hidrológicas

El estudio del ^{129}I de origen natural permite realizar estudios hidrológicos sobre el origen, la migración y la evolución de aguas de formación en cuencas sedimentarias. La ventaja de aplicar este radioisótopo es el potencial de llegar a datar procesos en un rango de 100 millones de años. La idea se basa en considerar la relación natural $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$, constante en tiempo y espacio, como así también el valor inicial en la recarga de aguas profundas. Un subsecuente cambio de esta relación será dominado por contribuciones de tres fuentes: agua de recarga, yodo incorporado durante la formación y fisión in-situ de actínidos [Fabryka-Martin, 1985; Moran et al., 1995].

La principal aplicación de ^{129}I es su empleo como trazador de corrientes oceánicas. Para esto se aprovecha la magnitud de las descargas líquidas de las plantas de Sellafield y Cape de La Hague muy superior a niveles naturales y a otras fuentes antropogénicas (fallout de explosiones nucleares y accidentes nucleares). Dado que estas emisiones ingresan al mar esencialmente como una fuente puntual en comparación con las fuentes de otros trazadores, como ocurre con el fallout de los ensayos nucleares o los clorofluorocarbonos, el ^{129}I es un trazador muy sensible del agua marcada con las descargas de ambas plantas. Así se han podido determinar tiempos de tránsito, por ejemplo, desde el mar de Irlanda hasta el mar de Barents (~5 años). En adición al estudio del flujo de aguas superficiales, el empleo como trazador del yodo originado de estas plantas ha permitido conocer los procesos de formación de aguas profundas en los mares nórdicos y el océano ártico. La caracterización de estos fenómenos son de especial interés para los oceanógrafos y de alta sensibilidad en el tema de cambio climático [Edmonds, 1997].

2.3.2 Análisis retrospectivo de isótopos de semivida corta

Se ha probado con éxito la posibilidad de realizar análisis retrospectivos de niveles de radioisótopos de vida media corta, especialmente ^{131}I ($T_{1/2}= 8,01$ d). Esto permite estimar las concentraciones de ^{131}I luego de un accidente nuclear a partir de mediciones de ^{129}I en el área medidos años después del incidente [vanMiddlesworth et al., 2000; Straume et al., 1996]. La reconstrucción de la liberación de radioisótopos peligrosos para la vida ha sido puesta a prueba para estimar el inventario de ^{131}I caído sobre Bielorusia luego del accidente de Chernobyl con resultados satisfactorios [Mironov et al., 2002].

2.3.3 Salvaguarda nuclear

Los residuos nucleares son comúnmente clasificados dependiendo de su actividad y de la semivida de sus componentes radioactivos. Esto se debe al interés de las autoridades en tener un mejor conocimiento de la procedencia y uso de estos materiales. Este interés incluye la determinación de radionucleídos de semivida prolongada imposible de detectar por métodos radiométricos. Lopez-Gutierrez et al. (2011) han trabajado en la aplicación de ^{129}I para este tipo de tareas estableciendo valores típicos de 10^9 - 10^{10} átomos/g en barras de combustible provenientes de plantas en operación normal.

2.3.4 Forense

También se ha comprobado la utilidad de ^{129}I como herramienta forense. Un grupo francés realizó un estudio sobre contenidos de ^{129}I en vinos provenientes de viñedos de tres regiones diferentes: a) viñedos cercanos a las plantas de

reprocesamiento de combustible nuclear (Francia, España e Italia); b) regiones del hemisferio Norte alejadas de estas (EUA y Marruecos); c) viñedos del hemisferio Sur (Sudáfrica, Australia, Chile y Argentina). Los niveles de ^{129}I en vinos procedente de la primera región mostraron valores por lo menos dos órdenes de magnitud por arriba de los contenidos en muestras del hemisferio Sur mientras que las muestras provenientes de EUA y Marruecos presentaron valores intermedios. Este método ha sido planteado como otra herramienta para restringir el área de procedencia del vino [Fitoussi et al., 2010].

Sin embargo, explotar todo el potencial de este trazador medioambiental requiere un importante trabajo preparatorio: se deben establecer niveles regionales de concentraciones y series temporales que permitan mapear la distribución y evolución de la concentración de este trazador.

3 Procesamiento químico de las muestras y técnica de química analítica empleada

Para poder realizar mediciones de concentraciones de ^{129}I vía AMS, el yodo debe extraerse de las muestras naturales y acondicionado para su posterior medición. En este capítulo, se describe la extracción del mismo de las glándulas tiroides y su determinación por cromatografía gaseosa (GC).

3.1. Obtención y preparación de las muestras

Las muestras de glándulas tiroides animales fueron obtenidas entre julio de 2009 y abril de 2010. En la recolección contamos con la ayuda del frigorífico ECOCARNE S.A. de San Fernando, Provincia de Buenos Aires, del frigorífico ARROYO S.A. de Bariloche, Provincia de Río Negro y de varios centros regionales del Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria (SENASA). En la Figura 3.1 se presentan los sitios de muestreo correspondientes.

Para el muestreo se utilizaron animales adultos alimentados a pasturas frescas por lo menos un año antes de su donación. Se tuvo en cuenta la alimentación para evitar el ganado proveniente de engorde a corral (feed-lot) o el engordado con pasturas frescas en otras regiones del país. Una vez extraída la glándula, esta se congeló y se mantuvo así hasta su llegada al laboratorio. Las muestras fueron limpiadas de tejido no glandular y grasa antes de deshidratarlas mediante un proceso conocido como liofilización. Esto permite trabajar con un peso constante, independiente del contenido de agua de la glándula, el cual puede variar de animal a animal. La liofilización es un proceso utilizado para la eliminación del agua

3.2 Extracción de yodo en glándula tiroides

Para la extracción de yodo en glándulas tiroides se han unificado dos métodos presentes en la literatura, de manera tal de preparar la muestra para la medición de yodo total y de ^{129}I en un solo paso. Ambas secuencias han sido modificadas para adaptarlas a una matriz con alta concentración de yodo pero muy bajo nivel de ^{129}I (Ver Figura 3.2).

En la primera etapa se siguió el protocolo de Gu et al. (1997). El procedimiento se basa en oxidar la muestra en una solución básica de potasio peróxodisulfato, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, en la cual el yodo extraído es retenido como yodato.

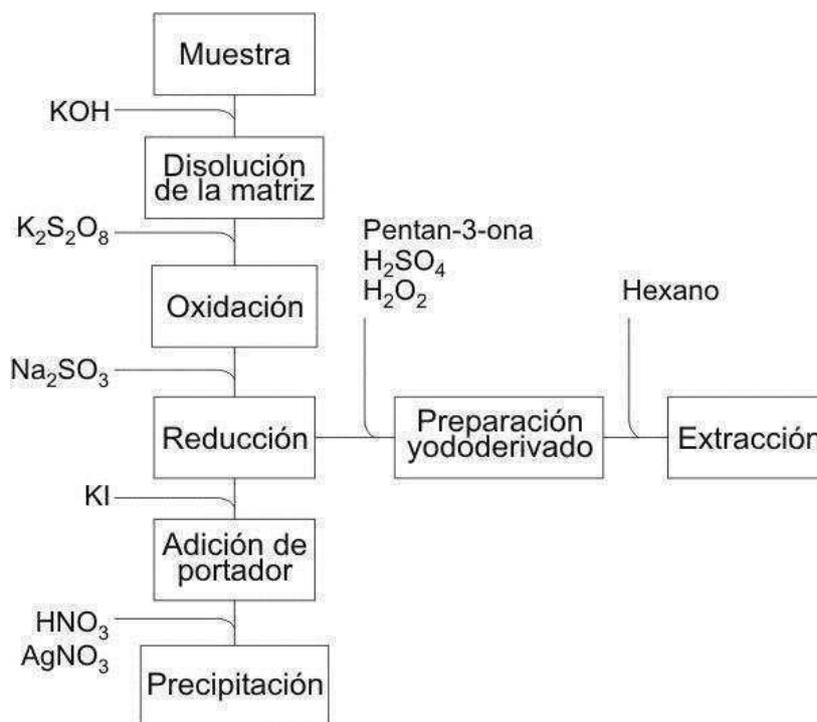


Figura 3.2: Diagrama de flujo mostrando los pasos básicos de la extracción química de yodo en tiroides para la medición de concentración de ^{127}I y ^{129}I [Gu et al., 1997; Marchetti et al., 1997]

En un matraz de Erlenmeyer de 250 ml, se agregaron 80 ml de agua destilada junto con 3,4 g de hidróxido potasio, KOH, y se agitó por 5 minutos. Luego, se incorporaron 100 mg de glándula tiroides deshidratada. Una vez que la muestra se encontraba distribuida homogéneamente, se agregaron 4 g de $K_2S_2O_8$ y se llevó la mezcla a hervor durante una hora, llevaba cerca de 40 minutos para que la solución se aclare. La temperatura alta junto con el KOH son cruciales para la descomposición de la muestra. Se empleó un condensador de reflujo, para evitar pérdidas de yodo durante el hervor. Una vez fría, la solución se transportó a un matraz de 200 ml junto con 1 g de sodio sulfito, Na_2SO_3 , para reducir el yodato a yoduro. Finalmente, se enrasó el matraz. En este punto, se tomó una alícuota de 100 μ l para la medición de yodo total (ver Sección 3.3).

En la segunda etapa se empleó el procedimiento de Marchetti et al. (1997) que consiste en la incorporación de portador (carrier) y de $AgNO_3$ para la posterior precipitación de AgI. En un vaso de 200 ml, se toma una alícuota de 100 ml, y se le incorpora 2 ml de una solución KI (1000 μ g/ml) como carrier, seguidos por 600 μ l de ácido nítrico y 250 μ l de $AgNO_3$ 2,5% m/v para que precipite AgI. Al vaso cubierto se lo dejó durante una noche en un lugar oscuro para que el precipitado coagule. La mayor parte de la fase líquida es cuidadosamente retirada y el precipitado es transferido a un tubo cónico de 15 ml, arrastrando con agua destilada. El precipitado fue lavado tres veces mediante re-suspensión en agua destilada y centrifugación. El AgI es secado durante una noche a 60 °C y finalmente es mezclado con una cantidad similar de polvo de plata y cargado en un cátodo para su posterior medición por AMS.

Las cantidades de los reactivos utilizados en el proceso de extracción debe optimizarse para minimizar la cantidad de carrier. La cantidad de carrier empleada

modifica la relación $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ medida en el acelerador. Así al disminuir la concentración de carrier se disminuyen los tiempos de medición (se mejora la estadística) y se evita el enmascaramiento del ^{129}I de la muestra por sobreabundancia del portador, que de por sí es mucho mayor que la concentración de yodo que posea la alícuota tomada, cercano a los tres órdenes de magnitud de diferencia.

Para la determinación de ^{129}I por AMS es necesario contar con blancos químicos, de manera tal de poder determinar la concentración de ^{129}I que contienen los reactivos involucrados y que posteriormente fueron restados al valor obtenido para las muestras. Esta contaminación es principalmente debido a la incorporación del carrier. Estos blancos se obtuvieron realizando la misma marcha química sin el agregado de muestra de glándula tiroides.

3.3 Medición de yodo en glándula tiroides

La cromatografía gaseosa (GC) es un método de separación de componentes de una sustancia. Estos se reparten entre dos fases de una mezcla: la fase estacionaria (líquida), que en este caso contiene el yodo a medir y la fase móvil, que es un gas portador que circula en contacto con la fase estacionaria. La muestra se vaporiza en el sistema de inyección y es transportada por la fase móvil gaseosa a través de la columna. El reparto o partición de los componentes de la muestra con la fase estacionaria, se basa en sus diferentes solubilidades en esta fase a una temperatura dada. Por lo tanto, los componentes de la mezcla se separan entre sí en base a sus presiones de vapor relativas y de acuerdo a sus afinidades con la fase estacionaria.

En el caso del yodo, fue necesario realizar una derivatización de este para aumentar la sensibilidad del equipo. Además, el cromatógrafo debió contar con un detector de captura de electrones. Para preparar el derivado de yodo [Gu et al., 1997], se separa una alícuota de 100 μl de la solución que se obtiene al finalizar la primera etapa del proceso de extracción de yodo en tiroides (ver Sección 3.2.2) en un embudo de separación de 100 ml. Se incorporó 1 ml 4% de pentan-3-ona, 2 ml (5M) de ácido sulfúrico, para llevar la solución a $\text{pH}=1$ y 1 ml de agua oxigenada (30%) Luego de alrededor de 10 minutos, la 2-yodo-pentan-3-ona formada se extrae en 10 ml de hexano. En la Figura 3.2 se presenta un diagrama de flujo de este proceso.

Para calibrar el cromatógrafo, se prepararon patrones por diluciones sucesivas de una solución $1000 \mu\text{g ml}^{-1}$ de yodo como yoduro potasio (KI). Todas las condiciones de operación del equipo corresponden a la prescripción dada por Gu et al. (1997).

4 Medición de la concentración de ^{129}I mediante AMS

En este capítulo se describe la técnica AMS aplicada a ^{129}I y se da un breve resumen sobre otras posibles técnicas de detección.

4.1 Técnica AMS. Generalidades

Hace poco más de tres décadas se logró detectar átomos de ^{14}C , directamente de una muestra orgánica del orden del miligramo, empleando aceleradores desarrollados para la investigación en el campo de la física nuclear [Nelson et al., 1977; Bennett et al., 1977]. La técnica conocida como Espectrometría de Masas con Aceleradores (AMS) fue velozmente extendida a otros radioisótopos de semivida larga al contar los átomos radiactivos directamente en vez de sus infrecuentes decaimientos. A medida que se demostraba que un isótopo específico podía ser detectado a través de AMS, de manera casi instantánea aparecieron múltiples aplicaciones de interés para los más variados campos de investigación. Hoy en día es una técnica empleada en biomedicina, geociencias, arqueología, estudios de rayos cósmicos y de materiales extraterrestres [Tuniz et al., 1998; Kutschera, 2005]. La técnica ha evolucionado hasta convertirse en uno de los métodos más versátiles para medir relaciones isotópicas en un rango de valores (10^{-10} a 10^{-17}) en pequeñas muestras. En la Figura 4.1 se presentan rangos de valores típicos de relaciones isotópicas que presentan varias muestras naturales para diversos elementos y también se muestra el límite de sensibilidad aproximado de AMS para cada isótopo.

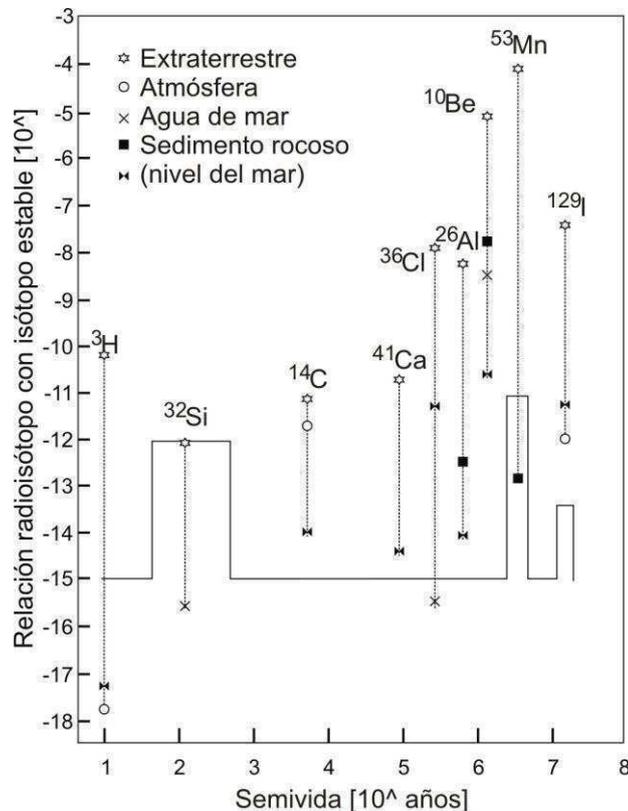


Figura 4.1: Rango de valores de relaciones isotópicas (radioisótopo/isótopo estable) que presentan varias muestras naturales. También se muestra el límite de sensibilidad aproximado de AMS para cada isótopo [Tuniz et al., 1998].

La mayoría de los sistemas de AMS pueden ser interpretados como dos espectrómetros de masa (llamados “inyector” y “analyzer”) conectados por un acelerador tandem. Un sistema de este tipo combina la ventaja de emplear iones negativos en el inyector, eliminando interferencias que no formen iones negativos, con el proceso de stripping (despojamiento de carga de los iones negativos que conforman el haz, obteniéndose después de este un haz con una distribución de estados de carga positivos). Este fenómeno disocia las moléculas eliminando así interferencias moleculares isobáricas. Finalmente estos iones son detectados empleando detectores comúnmente utilizados en física nuclear. Para ello, los átomos extraídos de una muestra son ionizados, acelerados a altas energías, separados de

acuerdo a su momento, carga y energía para finalmente ser contados individualmente luego de identificar que poseen los números atómicos y másicos correctos.

4.2 ^{129}I y AMS

A partir del desarrollo de la medición de radioisótopos pesados mediante AMS, se obtuvieron importantes mejoras en el límite de detección y tamaño de la muestra requerido para análisis de ^{129}I . La primera medición realizada fue reportada por Elmore et al. en 1980.

La detección se ve simplificada por una alta tasa de producción de iones negativos en la fuente de iones y la ausencia de interferencia isobárica (^{129}Xe , no forma iones negativos y los isóbaros moleculares como hidruro de Teluro y clorato de Molibdeno son disociados en el stripper) y por la diferencia de dos unidades de masa entre los iones ^{127}I y ^{129}I [Elmore et al., 1980]. Es necesario que la línea experimental posea buenos analizadores (tanto electrostáticos como magnéticos) para eliminar iones no deseados formados por la disociación de las especies moleculares antes mencionadas y los átomos de ^{127}I que puedan aparecer provenientes de la “cola” de alta energía de los iones de ^{127}I [Kilius et al., 1990]. La corriente que entrega la fuente de iones es alta por lo cual se alcanza una buena sensibilidad (10^{-14}). Sin embargo, los niveles que se encuentran comúnmente en muestras ambientales están por arriba de 10^{-13} , por lo cual no es necesario esfuerzos especiales para mejorar la sensibilidad.

4.3 Acelerador tandem AMS

Las mediciones con AMS de este trabajo de tesis se realizaron en VERA (Vienna Environmental Research Accelerator), el laboratorio dedicado a AMS de la Universidad de Viena. Este laboratorio está basado en un acelerador tandem Pelletron de +3 MV construido por la empresa National Electrostatic Corporation (NEC). A pesar de su modesto voltaje de terminal, una meta de VERA siempre ha sido extender los dominios de AMS a toda la tabla de nucleidos [Vockenhuber, 2004; Steier et al., 2005]. Con este fin, la mayor parte de los componentes permiten transportar todos los iones, de los más livianos a los más pesados. Para alcanzar la máxima sensibilidad y estabilidad, todos los componentes han sido diseñados para evitar pérdidas del haz. La alta selectividad no se obtiene por un único componente con resolución extremadamente alta, sino por varios elementos con menor resolución pero alta transmisión. En la Figura 4.2 se presenta un esquema de VERA.

Los componentes necesarios para poder llevar a cabo mediciones con la técnica de AMS deben tener ciertas características de forma de alcanzar los niveles de detección deseados. A continuación, una breve descripción de los principales elementos de un sistema para AMS y sus características.

4.3.1 Fuente de iones

La producción de iones como parte de un sistema utilizado para AMS debe cumplir algunos requerimientos especiales principalmente relacionados con el hecho que las relaciones isotópicas a medir pueden ser muy bajas (por debajo de 10^{-14}) [Middleton, 1984]. Con este fin, las fuentes por ablación de Cesio son comúnmente

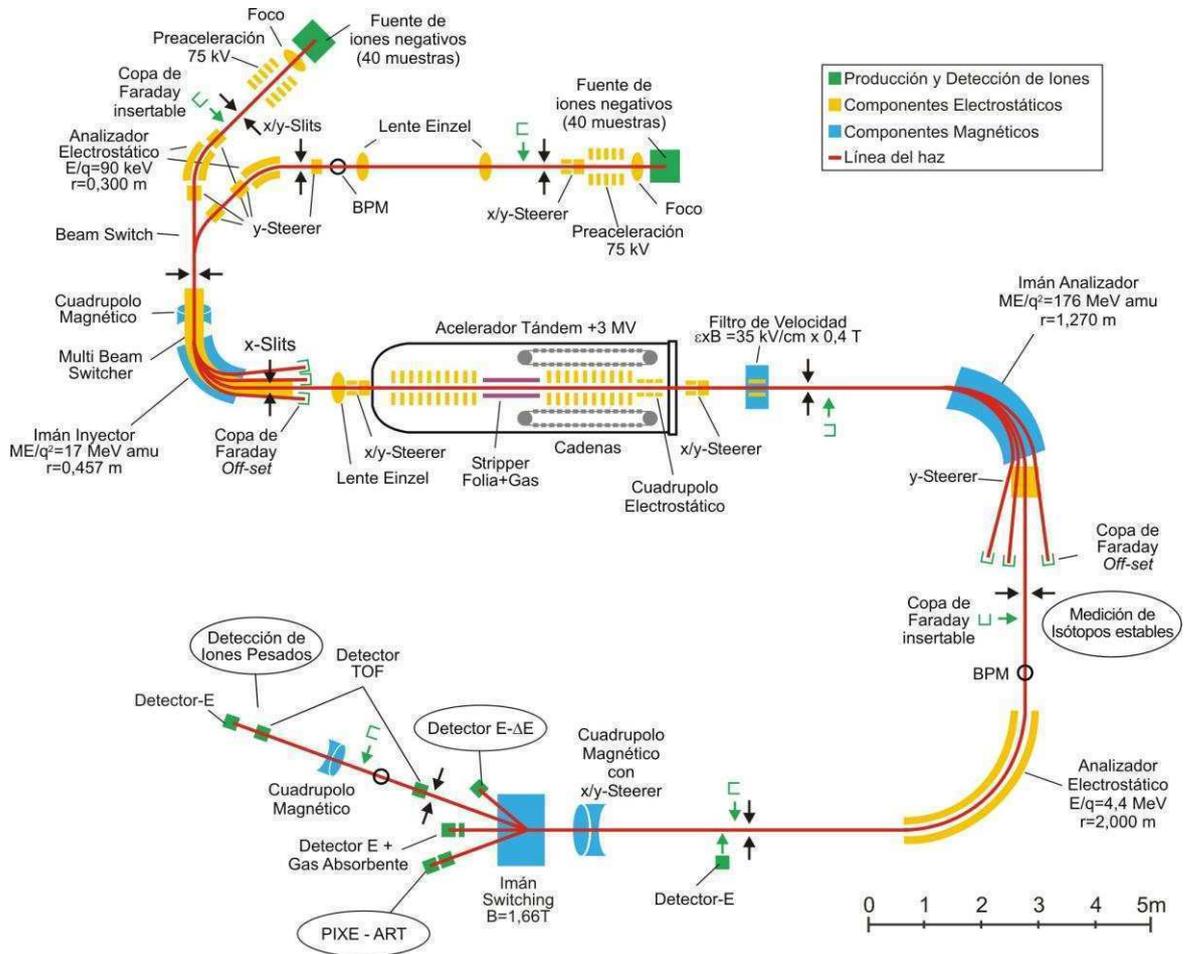


Figura 4.2: Esquema de la instalación del laboratorio VERA.

empleadas para AMS. La razón principal es que ellas presentan efectos de memoria despreciables. La fuente multi-cátodo de iones negativos por ablación de Cesio (MC-SNICS) que posee VERA contiene una rueda para 40 cátodos porta-muestras, típicamente de unos pocos miligramos de material y un milímetro de diámetro.

El proceso para la obtención de un haz comienza con un vapor de Cs proveniente del horno que inunda el área comprendida entre el cátodo, el cual es

enfriado, y la superficie caliente del ionizador. Algo del Cs se condensa sobre la superficie fría del cátodo, mientras que otra porción de este, luego de entrar en contacto con la superficie del ionizador, es acelerado hacia y enfocado sobre el cátodo. Este Cs^+ al llegar al cátodo libera el material de la muestra. Parte de este material gana un electrón al atravesar el Cesio condensado sobre el cátodo. Una diferencia de voltaje negativa, permite la extracción de los iones negativos recién formados. A partir de ahí el haz se conforma, enfoca y acelera al salir de la fuente de iones. La Figura 4.3 muestra un esquema de la fuente SNICS-II.

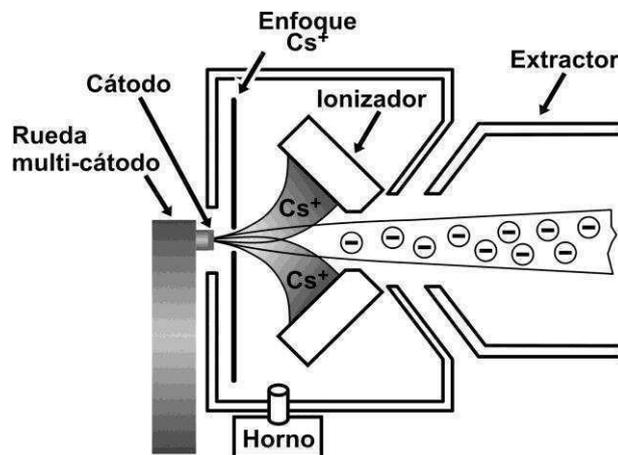


Figura 4.3: Esquema de la fuente de iones negativos por ablación con Cesio (SNICS-II) que forma parte de VERA. El Cesio es ionizado y enfocado sobre el cátodo porta-muestras. Los iones negativos formados son finalmente extraídos.

4.3.2 Sistema de inyección

Los iones negativos son pre-acelerados a una energía de inyección máxima E_{iny} de 80 keV. La distribución en energía de los iones negativos provenientes de la fuente de iones es estrecha, pero presenta una “cola” de alta energía causada por la

transferencia de energía de los iones de Cs^+ [Litherland, 1984]. La selección en energía es realizada por un analizador electrostático de 45° , con un radio nominal de $\rho_{\text{aes}} = 300 \text{ mm}$ y un campo eléctrico máximo $\varepsilon = 6 \text{ kV/cm}$, resultando en un cociente energía/estado de carga $E_{\text{iny}}/q = 90 \text{ keV}$. Los iones con igual E_{iny}/q pueden pasar este filtro, de acuerdo con

$$\varphi_{\text{esa}} = \frac{2E_{\text{iny}}}{qe} \quad (4.1)$$

siendo e la carga elemental. Los electrodos esféricos proveen enfoque horizontal y vertical.

Con la energía fijada, ya que en esta etapa $q = -1$, una única masa M_{iny} es seleccionada por el imán inyector de 90° con un radio $\rho_{\text{mag}} = 0,457 \text{ m}$ y un campo máximo $B = 1,25 \text{ T}$, de acuerdo con

$$B\rho_{\text{mag}} = \sqrt{\frac{2M_{\text{iny}}E_{\text{iny}}}{(qe)^2}} \quad (4.2)$$

El máximo producto masa por energía ($M_{\text{iny}}E_{\text{iny}}/q^2$) del imán inyector es 15 MeV uma .

4.3.3 Acelerador tándem

El acelerador de $+3 \text{ MV}$, del tipo Pelletron (modelo 9sDH-2, NEC), se halla dentro de un tanque lleno de SF_6 a una presión cercana a los 6 bar . Se emplean resistores para dividir el voltaje del terminal a lo largo de los tubos de aceleración.

El voltaje de terminal, U_T , es estabilizado a través del control de corriente realizado mediante una punta corona. La señal de un GVM es empleada para estabilizar la señal. De esta manera, la estabilización mediante slits (empleada a menudo en aceleradores para física nuclear) no es requerida para una operación estable. El terminal de voltaje pueden mantenerse constante a 3 MV con una desviación RMS de ± 300 V [Priller et al., 1997].

Los iones inyectados son acelerados por el alto voltaje positivo hacia un canal lleno de gas (stripper gaseoso) donde pierden electrones, por ende ganan estados de carga positivos y son acelerados por segunda vez, por el mismo potencial. Esto resulta en una energía final de varios MeV;

$$E = (E_{\text{iny}} + eU_T) \frac{M}{M_{\text{iny}}} + qeU_T \quad (4.3)$$

donde M_{iny} es la masa del ion inyectado (puede ser molecular) y M la masa atómica del ion analizado con el estado de carga q .

El proceso de pérdida de electrones (stripping) que ocurre en el terminal tiene la ventaja que disocia a los iones moleculares. El stripper gaseoso se llena habitualmente con gas Argón hasta unos pocos microbares de presión, y es bombeado por dos bombas turbo-moleculares situadas en el terminal, permitiendo de esta manera la recirculación del gas.

4.3.4 Sistema de análisis en la región de alta energía

Seleccionando un estado de carga lo suficientemente alto de los iones de interés, dónde no pueden existir los iones moleculares, el espectrómetro de masas analizador remueve eficientemente los productos de los quiebres de las moléculas.

Uno de los componentes principales del sistema de análisis es el imán analizador de 90° de doble enfoque con un radio nominal de 1,27 m y un campo máximo de 1,53 T, donde se realiza una separación de iones acorde con la ecuación 4.2. El ME/q^2 máximo es 176 MeV uma. A 3 MV de voltaje de terminal puede doblar $^{127,129}\text{I}$ con estados de carga 4+ o mayor.

Luego de las copas de Faraday existe un filtro de velocidad (también conocido como filtro de Wien). Este posee un campo magnético B_{Wien} perpendicular a uno eléctrico $\mathcal{E}_{\text{Wien}}$, los cuales pueden ser ajustados para no causar deflexión alguna sólo a los iones con una velocidad específica, acorde a la relación:

$$v = \frac{\mathcal{E}_{\text{Wien}}}{B_{\text{Wien}}} \quad (4.4)$$

Este elemento tiene una longitud de 305 mm, con un campo magnético B_{Wien} máximo = 0,44 T y un campo eléctrico máximo $\mathcal{E}_{\text{Wien}} = 35$ kV/cm.

Todas estas etapas previas de filtrado del haz en masa y energía son necesarias para evitar la llegada de interferencias al final de la línea experimental donde se ubica un sistema de detección apto para medir eventos del radioisótopo de interés (^{129}I). Los fragmentos de los isóbaros moleculares luego de atravesar el stripper e interferencias producidas por la interacción del haz con moléculas del gas

residual son eliminados por estas etapas de filtración. Así y todo es de esperar que lleguen interferencias al detector, en parte dadas por isóbaros de la masa de interés y en parte por la “cola” de alta energía del haz de ^{127}I que logra superar las etapas de filtración.

4.3.5 Sistema de detección de iones pesados para AMS

Un detector de iones pesados usualmente provee tanto la energía como el tiempo de vuelo (ToF). Mientras que la alta resolución del detector ToF es necesaria para distinguir isótopos vecinos, la señal de energía permite discriminar ambigüedades del tipo masa/carga, las cuales ganan diferente energía en el acelerador debido a poseer distinto estado de carga, pero la misma rigidez eléctrica, magnética e igual ToF (recordar el paso previo por el filtro de velocidades). En la Figura 4.4 se muestra un esquema del sistema de detección de iones pesados.

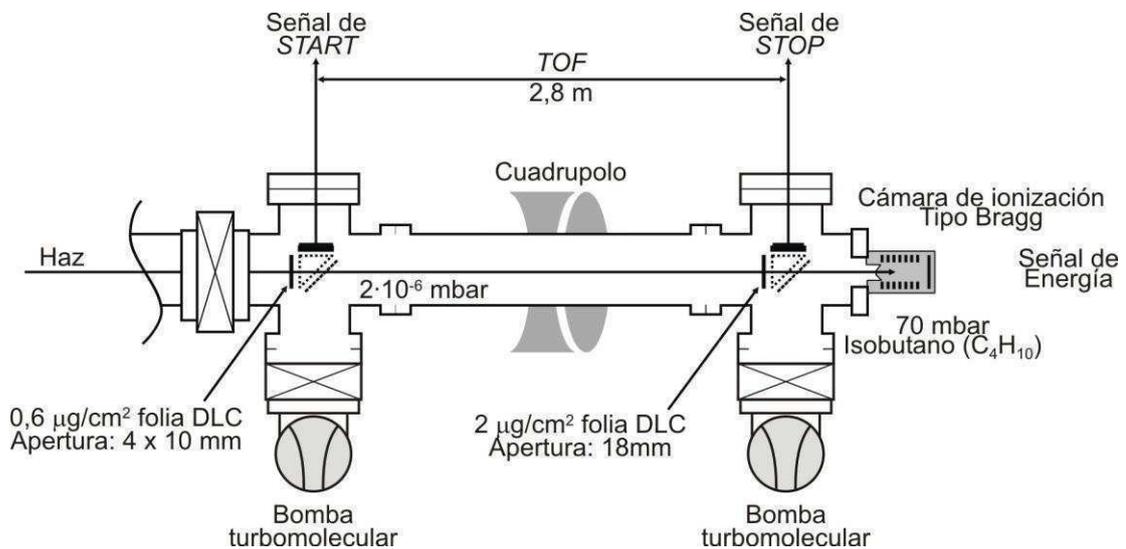


Figura 4.4: Esquema del sistema de detección de iones pesados.

La señal de ToF se obtiene a partir del tiempo de vuelo entre dos detectores separados por 2,8 m. En cada detector los iones inducen electrones secundarios al atravesar láminas de carbono ultra-delgadas. Los electrones son reflejados por un espejo electrostático, para ser colectados y multiplicados por un conjunto de placas de microcanales (MCP). Las señales de START y STOP, pulsos muy cortos de corriente negativa con tiempo de crecida menor a 1 ns, son amplificadas para alimentar un conversor tiempo-amplitud (TAC). La resolución (FWHM) de todo el sistema es cercano a los ~500 ps.

Para la medición de energía se emplea una cámara de ionización del tipo Bragg. Los iones atraviesan una lámina de Mylar (1 μm) y son finalmente detenidos dentro de un volumen gaseoso de isobutano (C_4H_{10}). Su alta densidad permite frenar los iones dentro del volumen activo a una baja presión. Un campo eléctrico paralelo a la dirección del haz, acelera las cargas producidas debido al frenado. Este detector presenta una resolución (FWHM) del 5% lo cual permite distinguir bien las ambigüedades masa/carga que se encuentran típicamente separadas un 20% en energía.

4.4 Procedimiento de medición de ^{129}I

La precisión de las mediciones con AMS depende principalmente de la reproducibilidad de la transmisión de los iones para distintos isótopos y muestras. Inestabilidades en la máquina y diferencias en la geometría de las muestras inducen pequeños cambios en la geometría del haz y consecuentemente de la transmisión en cada apertura, donde se pierde parte del haz. Generalmente una reducción de las pérdidas del haz aumentará la precisión de los resultados. Por ende el objetivo al sintonizar la máquina siempre es maximizar la transmisión. Mayor eficiencia y

menor tiempo de medición son otras ventajas de este procedimiento [Rom et al., 1998].

Primero, todo el acelerador/espectrómetro es ajustado para obtener la máxima transmisión de un haz piloto abundante y de masa vecina a la de interés (^{127}I en este caso). Las slits horizontales antes y después del imán inyector son dispuestas con una apertura pequeña (± 1 mm). Los nueve elementos de enfoque y corrección de dirección que posee la línea son optimizados para maximizar la corriente en la copa de Faraday situada luego del acelerador. Esto es realizado de manera automática mediante el programa AUTOMAX [Steier et al., 2000]. La segunda etapa es optimizada de manera similar empleando iones positivos ($^{127}\text{I}^{4+}$). Aquí las slits horizontales poseen una apertura de ± 2 mm. El imán analizador, el analizador electrostático y todos los elementos de enfoque y corrección son optimizados maximizando la corriente en una copa de Faraday situada justo delante del detector.

Una vez que la máquina ha sido configurada empleando el haz piloto, los componentes principales (voltaje de la cámara del imán inyector, voltaje del acelerador, voltaje de filtro de velocidades y analizador electrostático) son escaleados para permitir la transmisión de la masa de interés. Si el cambio en masa es pequeño, no es necesario modificar las lentes y los steerers. De esta manera se evita modificar componentes magnéticos, los cuales usualmente son más lentos y menos reproducibles.

Una vez realizada esta rutina de sintonización general de la máquina, comienza un ciclo de mediciones que alternan la medición de muestras, patrones y blancos. Para cada medición, de un minuto de duración, las masas 127 y 129 son alternativamente seleccionadas e inyectadas en el acelerador tandem ajustando su

energía en la cámara del imán inyector. Este ciclo se repite cada 0,2 segundos, estando la mayor parte del tiempo inyectada la masa 129. Estos iones son acelerados por el acelerador tándem a una tensión de terminal de +3 MV y el estado de carga $4+$ es seleccionado en el imán analizador. Luego de la región de aceleración, los iones positivos son filtrados por un filtro de Wien, un imán analizador de 90° , un analizador electrostático y un switching magnet. Mientras que el haz de $^{127}\text{I}^{4+}$ es medido con una copa de Faraday con corrientes típicas entre 0,1 y 3 μA , los iones $^{129}\text{I}^{4+}$ son medidos por un detector ToF y una cámara de Bragg.

4.4.1 Corrección del fondo

Las relaciones $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ medidas directamente por la técnica se ven afectadas por un nivel de fondo $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ propio de los reactivos químicos empleados, y en menor medida por el acelerador en sí mismo. Para determinar al primero de ellos, se prepararon blancos químicos (ver Sección 3.2.2). El fondo causado por la máquina se determinó utilizando muestras con AgI con concentraciones de ^{129}I muy bajas. El valor de la corriente de ^{129}I fondo del acelerador es $(8.3 \pm 2.4) \times 10^{-14}$, mientras que el fondo promedio proveniente de la extracción química se estimó en $(3.6 \pm 0.5) \times 10^{-13}$.

4.5 Medición de ^{129}I por otras técnicas

El ^{129}I decae emitiendo una partícula β con una energía máxima de 154,1 keV y un rayo γ de 36,6 keV como también un rayo X de 30 keV. Por lo tanto puede ser medido por espectrometría γ -X empleando detectores HpGe y por conteo β empleando un contador por centelleo líquido. Debido a la baja eficiencia del detector γ (<5%) y alto fondo se llega a un límite de detección 10^{14} átomos y 10^{-4} - 10^{-5} , muy por arriba de los valores típicos de AMS de 10^6 átomos y 10^{-14} . Además, debido a la gran cantidad de muestra utilizada usualmente (50-500 g) se deben tener

en cuenta correcciones por auto-absorción para obtener mediciones precisas. La separación química del yodo de la matriz y de radionucleídos interferentes mejora el límite de detección en un orden y además elimina la necesidad de correcciones por grandes volúmenes de muestra. La detección de ^{129}I empleando centelladores líquidos posee un límite de detección un orden más bajo que el presentado por la espectrometría γ -X debido a un eficiencia de conteo más elevada (60-95 %) [Hou et al., 1999].

El Análisis por Activación Neutrónica (NAA) es otro método comúnmente empleado para la determinación de ^{129}I . El empleo de esta técnica permite una detección con mejor sensibilidad comparada con las mediciones directas a la alta radiactividad específica de ^{130}I . El método se basa en la activación mediante bombardeo de neutrones de ^{129}I en ^{130}I , un radionucleído de semivida corta ($T_{1/2}=12,36$ h), que decae emitiendo rayos γ de alta energía (536,1 keV, 668,5 keV y 739,5 keV) que son fácil y eficientemente medidos por espectrometría γ . Sin embargo, la interferencia de reacciones nucleares de algunos nucleidos distintos al yodo (por ej.: ^{235}U , ^{133}Cs , ^{128}Te ,) puede ocurrir durante la producción de ^{130}I en la muestra. Debido a la extremada baja concentración de ^{129}I en las muestras ambientales, estos nucleidos deben ser removidos antes de comenzar el proceso de activación, ya que de no ser así la radiactividad producida por los productos de activación sería más de 10 órdenes de magnitud mayor que la de ^{130}I . Esta técnica posee un límite de detección para ^{129}I cercano a 10^9 átomos y una relación isotópica $\sim 10^{-10}$ [Fehn et al., 2007].

La figura 4.5 muestra los rangos del sistema $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ medidos en muestras naturales junto con los límites de detección de las técnicas empleadas para su medición.

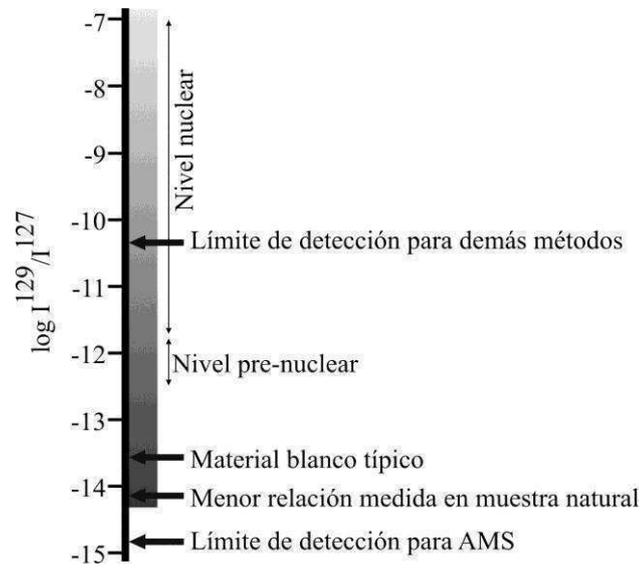


Figura 4.5: Rangos y límites de detección para el sistema $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$.

5 Resultados

En este capítulo se recopilan los resultados obtenidos en esta tesis. Esto comprende un estudio del inventario de ^{129}I en nuestro hemisferio, los datos obtenidos del relevamiento de tiroides en el país y una discusión sobre los mismos.

5.1 Inventario de ^{129}I en el hemisferio Sur

Para estimar el inventario total del ciclo móvil de ^{129}I en el hemisferio austral es necesario estudiar tanto la contribución natural como antropogénica. La primera de estas se calculó a partir del modelo dinámico del ciclo del ^{129}I desarrollado por Kocher (ver Sección 2.2.1) corregido con niveles pre-antropogénicos de $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ medidos para uno de los compartimentos. En esta oportunidad se consideró como referencia para la hidrosfera oceánica, $1,5 \times 10^{-12}$ [Moran et al., 1998]. El océano es la principal fuente de yodo para los compartimentos superficiales (atmósfera, suelo superficial y biosfera terrestre). A partir de considerar una concentración media en el mar de $50 \mu\text{g/L}$, la superficie del Océano austral ($2 \times 10^8 \text{ km}^2$) y una profundidad media de 4000 m , se estimó el contenido oceánico de yodo en $4,1 \times 10^{13} \text{ kg}$, de los cuales algo más de 60 kg corresponden al isótopo ^{129}I . Sólo un 2% de esta masa se halla en la capa oceánica de mezcla (correspondiente a los primeros 75 m), lo que resultaría en $1,2 \text{ kg}$ de ^{129}I .

De acuerdo con el modelo de Kocher hay $8,3 \times 10^7 \text{ kg}$ de yodo en la atmósfera oceánica y $5,7 \times 10^6 \text{ kg}$ en la atmósfera terrestre. Se consideró equilibrio isotópico entre estos compartimentos, llegando así a una concentración en ambos de sólo $6,2 \times 10^{-5}$ y $4,3 \times 10^{-6} \text{ kg}$ de ^{129}I , respectivamente, en el hemisferio Sur. De igual

modo se calcularon los inventarios de ^{129}I natural para la biosfera terrestre (2.3×10^{-4} kg) y la región superficial del suelo (0,32 kg).

La contribución antropogénica tiene un aporte asociado a las explosiones nucleares. Entre 1945 y 1980, se realizaron 543 ensayos nucleares atmosféricos, 61 de ellos en nuestro hemisferio, con una potencia total equivalente a 440 Megatones [IAEA, 1998; DOE, 2000; Sublette, 2007]. Como resultado de estos ensayos, el material correspondiente a 160 Mt ha sido distribuido globalmente, y dado que gran parte de los mismos fueron realizados en el hemisferio Norte es necesario estimar la fracción depositada en el hemisferio Sur [UNSCEAR, 2000]. A partir de una extensa serie de mediciones globales de deposición, asociada a ^{90}Sr , se puede inferir que un 20% del total de ensayos realizados a nivel mundial ha sido depositado en el hemisferio austral. Aplicando este valor para el caso de ^{129}I y considerando una producción de 280 mg de ^{129}I por kiloton [NCRP, 1983], se concluyó que los ensayos nucleares incorporaron aproximadamente unos 8,5 kg a la atmósfera de nuestro hemisferio. Los ensayos subterráneos no contribuyeron significativamente al inventario. La figura 5.1 muestra la evolución del ^{129}I producido por un artefacto de 50 Kt detonado en la atmósfera oceánica basado en el modelo de Kocher.

Teniendo en cuenta que los 8,5 kg fueron inyectados en la atmósfera de nuestro hemisferio cerca de 45 años atrás, coincidente con el pico de la bomba, y de acuerdo con la simulación realizada, 85% del ^{129}I se encuentra en el compartimento del océano profundo. El 15% restante incrementó un 80% los inventarios atmosféricos y de la capa oceánica de mezcla y, el suelo superficial y la biosfera terrestre en 130%. A partir de esta simulación se concluye que existe un aporte similar al inventario de ^{129}I del hemisferio Sur por parte de los ensayos nucleares y las fuentes naturales. Considerando la simulación de Reithmeier (ver Figura 2.6), la deposición integrada

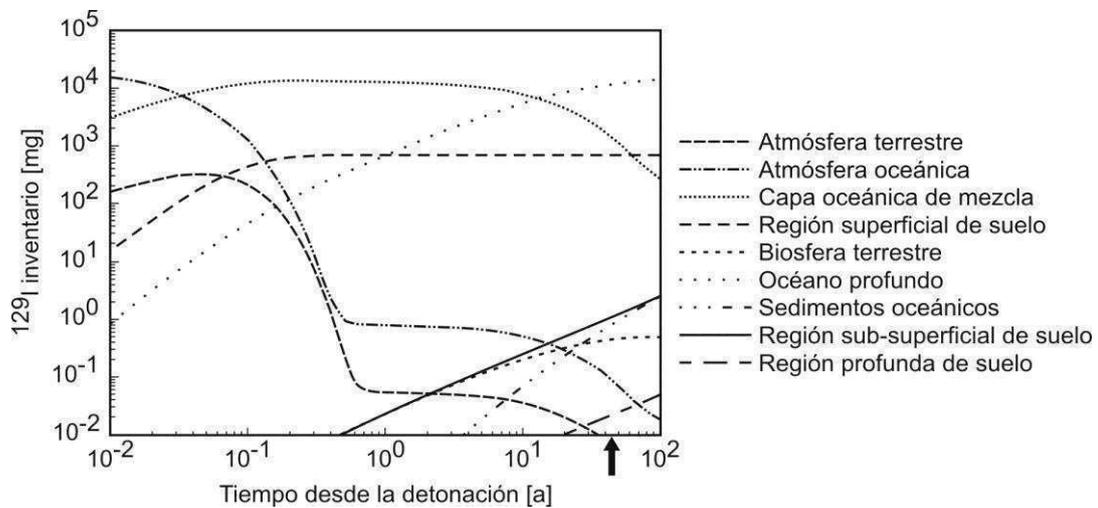


Figura 5.1: Contribución a los inventarios de ^{129}I en los distintos compartimentos en función del tiempo transcurrido luego de la detonación de un artefacto nuclear de 50 kilotonas detonado en la atmósfera oceánica. Hoy en día (marcado por la flecha) la mayor parte se halla en el océano profundo.

en nuestro hemisferio es cercana a los 19 kg, lo que duplica el valor estimado en esta tesis sobre material inyectado por debajo del Ecuador.

En el hemisferio Norte la principal fuente de ^{129}I son las plantas de reprocesamiento de combustible nuclear que han liberado directamente a la atmósfera 750 kg de los cuales 60% se mezcla con el aire quedando disponible para procesos de transporte a largas distancias [Reithmeier et al., 2010]. En menor proporción, pero no despreciable, existe re-emisión a la atmósfera de las descargas líquidas de estas plantas. Usualmente el transporte inter-hemisférico no es tenido en cuenta en trabajos enfocados a aplicaciones realizadas en el hemisferio boreal [Moran et al., 1999; Reithmeier et al., 2010] pero si tan sólo el 2% de las emisiones atmosféricas cruzaran el Ecuador, sería un aporte similar al determinado para las explosiones nucleares.

5.2 Yodo, ^{129}I y $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ en tiroides

5.2.1 Yodo

El contenido de yodo en las tiroides analizadas se encuentra entre 0,5 y 8,1 mg/g (en peso seco), que concuerda con valores típicamente hallados en trabajos previos en muestras de todo el mundo [Chao y Tseng, 1996]. El contenido de yodo decrece con el incremento en latitud hasta los 40° y vuelve a aumentar para latitudes mayores como se muestra en la Figura 5.2.

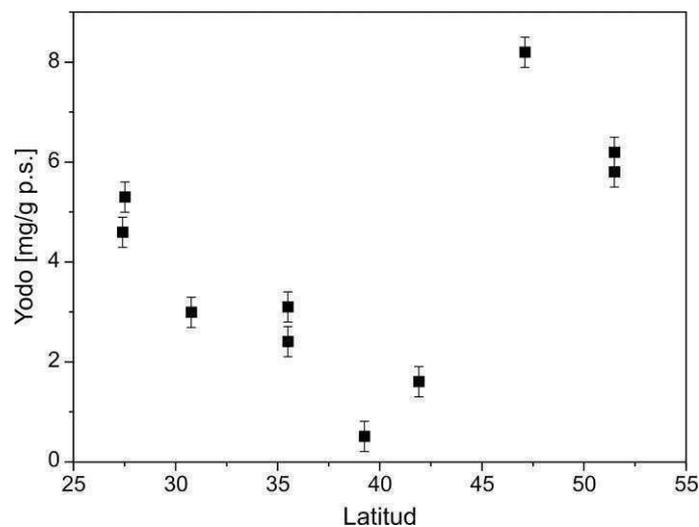


Figura 5.2: Variación de la concentración de yodo con la latitud. (p.s. significa peso seco).

Este perfil en latitud puede explicarse a partir de patrones locales de circulación y precipitaciones (ver Figura 5.3) y considerando que el océano es la principal fuente de yodo.

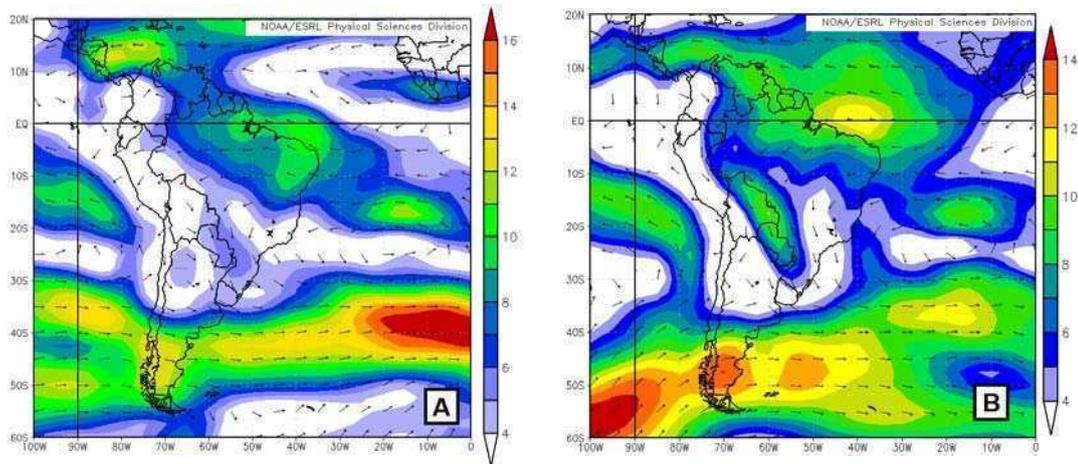


Figura 5.3: Vientos medios en m/s a 1500m en Agosto (a) y Noviembre (b) de 2009. Los vientos húmedos del Norte ingresan a la Argentina luego de atravesar el Amazonas, siendo estos más intensos en verano. Además, se pueden observar los intensos vientos del Oeste por arriba de los 40° de latitud.

La rama oeste del anticiclón del océano atlántico transporta la mayor contribución de aire húmedo en las región centro-norte del país, siendo más importante este aporte durante el verano austral [Vera et al., 2005]. Esta contribución acarrea humedad desde el atlántico hacia la región centro-sur de Brasil que luego es encausada por los Andes. La deposición húmeda se ve afectada por las precipitaciones locales. La variación estacional y latitudinal de estas se observan en la Figura 5.4.

Al sur de los 40°-45°, los patrones de circulación son distintos debido a la baja altura de las montañas y la ubicación entre los sistemas anticiclónicos del Pacífico y el Atlántico. Como resultado de esto hay un intenso viento del oeste que trae aire desde el Pacífico que puede interactuar con esporádicas incursiones locales de aire del Atlántico.

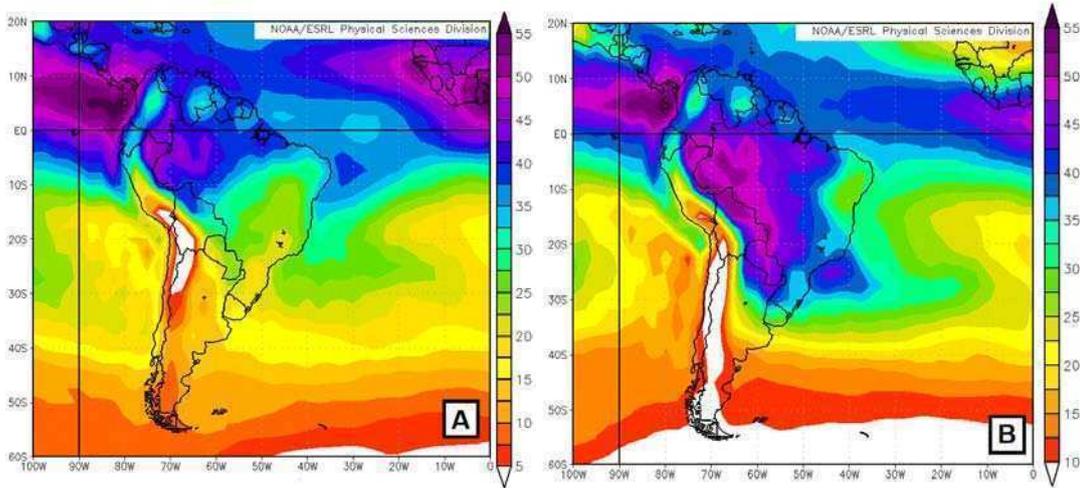


Figura 5.4: Columna de agua precipitable media en kg/m^2 para agosto (a) y noviembre (b) de 2009. Se puede observar una fuerte disminución Norte→Sur en los valores. En la región norte, las precipitaciones son mayores durante el verano.

En resumen, la variación latitudinal de la concentración de yodo en tiroides puede ser satisfactoriamente entendida por los patrones climatológicos antes descritos.

5.2.2 ^{129}I y $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$

Las concentraciones de ^{129}I medidas en las muestras en función de la latitud de los sitios de muestreo correspondientes son graficadas en la Figura 5.5.

Contrariamente al perfil latitudinal obtenido para el yodo, en esta distribución se pueden observar dos grupos claramente distinguibles. Estos grupos se diferencian por la época durante la cual fueron obtenidas las muestras que los componen: mientras que las muestras 1 a 5 fueron obtenidas durante el invierno austral (julio-septiembre), las muestras 6 a 10 se tomaron a principios de abril (ver Tabla 5.1).

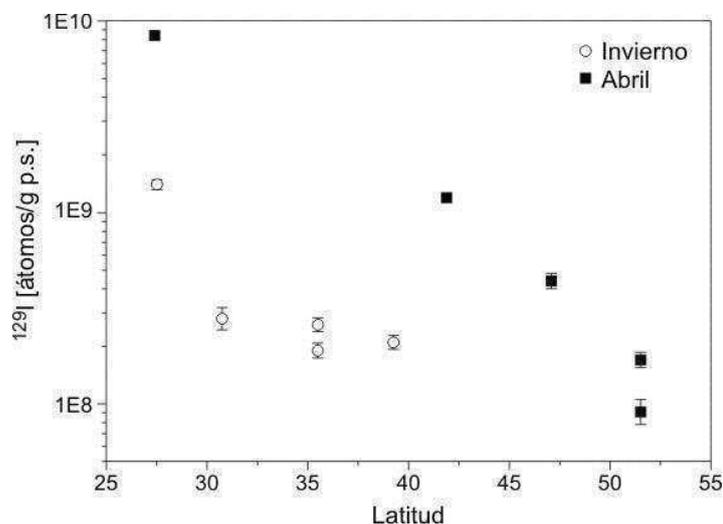


Figura 5.5: Variación de la concentración de ^{129}I en función de la latitud. (p.s. significa peso seco)

La diferencia entre ambos grupos sugiere la presencia de una fuente activa de ^{129}I , que puede ser considerada como un proceso de reciclado más que la inyección de nuevo material en el medioambiente. El decrecimiento monótono de las concentraciones con la latitud indica que esta fuente debe estar situada a bajas latitudes. Esto también se refleja en los bajos valores de ^{129}I medidos en las muestras provenientes de la Patagonia, indicando que esta posible fuente tiene una contribución despreciable para la región.

La quema de biomasa en nuestro continente cumple con las características antes mencionadas como posible fuente de reciclado de ^{129}I . Es bien sabido que los incendios de bosques, tanto accidentales como intencionales, movilizan radionucleídos de áreas de biomasa contaminada a otras regiones, a través de la suspensión de gases y partículas en la atmósfera. De hecho cerca del 90% del contenido de yodo se pierde durante procesos de combustión [Amiro et al., 1996]. Debe considerarse que el ^{129}I está ampliamente disperso en toda la superficie de la

Muestra #	Sitio	Fecha	Número de muestras (n)	^{127}I [mg/g p.s.]	Átomos ^{129}I /g p.s. (10^8)	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ (10^{-11})	Lat(S)	Lon(O)
1	Villa Ángela	Jul-09	5	5.3±0.3	14.5±0.7	5.7±0.4	27.5	60.7
2	La Paz	Jul-09	5	3.0±0.3	2.8±0.4	2.0±0.3	30.7	59.6
3	Rivadavia	Jul-09	5	3.1±0.3	1.9±0.1	1.2±0.1	35.5	63
4	Malargüe	Sep-09	5	2.4±0.3	2.6±0.2	2.3±0.2	35.5	69.5
5	Choele Choel	Sep-09	5	0.5±0.3	2.1±0.2	8.2±0.8	39.2	65.7
6	Posadas	Abr-10	3	4.6±0.3	84±2	38±2	27.4	55.9
7	Ñorquinco	Abr-10	3	1.6±0.3	12.3±0.5	16±1	41.9	71
8	B. Mazaredo	Abr-10	3	8.1±0.3	4.4±0.4	1.1±0.1	47.1	66.7
9	Río Turbio	Abr-10	3	5.8±0.3	1.7±0.2	0.6±0.1	51.5	72.2
10	Río Gallegos*	Abr-10	1	6.2±0.3	0.9±0.1	0.3±0.1	51.5	69

* Tiroides ovina

Tabla 5.1: Niveles de ^{127}I , ^{129}I y $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ hallados en las muestras estudiadas (p.s. significa peso seco).

Tierra, el gran inventario de yodo en el océano hace que las relaciones $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ en muestras marinas sean más bajas que en muestras terrestres, modificando así la importancia relativa entre ambas fuentes de yodo.

La quema de biomasa, principalmente selva tropical y sabana, es una práctica común en Sudamérica y es la mayor fuente de polución atmosférica a escala continental, afectando anualmente cerca de 10.000 km². Los productos de la quema de biomasa alcanzan la región norte-centro del país [Otero et al., 2011] acarreados por el viento húmedo que atraviesa la selva amazónica. Este transporte es más intenso durante el verano [Freitas et al., 2005]. Considerando la variación

estacional del transporte y de la quema de biomasa en Brasil (Ver Figura 5.6), la deposición de ^{129}I en el norte-centro del país también debería presentar una variación estacional. Ni las emisiones oceánicas de yodo ni las variaciones en la captación de yodo por parte de la tiroides (ver Sección 2.1) pueden dar cuenta de la variación estacional que presentan los datos. Es posible que la quema de biomasa aporte una contribución extra al contenido de ^{129}I en las muestras del verano. De esta manera, es de esperar una alta correlación positiva entre las concentraciones de ^{127}I y ^{129}I en las muestras obtenidas durante el invierno, cuando ambos isótopos provienen exclusivamente del Atlántico. Esto se refleja en el coeficiente de correlación de Pearson $r = 0,81$ que presentan las muestras tomadas en julio-septiembre. Durante la quema de biomasa esta correlación debería romperse debido a la aparición de este fenómeno de reciclado de ^{129}I .

En la Patagonia existen otros factores que juegan un rol decisivo, por lo que las muestras allí tomadas deben ser analizadas teniéndolos en cuenta. Además de una débil contribución de la quema en el Amazonas a esta región debe tenerse en cuenta que los fuertes vientos del Pacífico contribuyen sustancialmente como fuente de yodo en la región. Estos procesos se manifiestan en un alto nivel de ^{127}I y un bajo nivel de ^{129}I probablemente con una relación isotópica similar a la del Pacífico en esas latitudes.

5.2.2.1 Transporte y deposición de ^{129}I desde Amazonas

Una manera de estimar la influencia del ^{129}I reciclado por la quema de biomasa es estudiando la muestra tomada en Posadas, el único sitio de muestreo cercano a Brasil tomado durante el verano. La quema en Brasil del año 2009 tuvo su máxima actividad durante los meses de septiembre a noviembre. La Figura 5.6

muestra los incendios acumulados mensualmente en Brasil y en los estados amazónicos de Pará y Maranhão (65% de los incendios durante noviembre en Brasil ocurrieron en estos dos estados) [CPTEC, 2011]. Debe observarse que los animales muestreados en julio y septiembre han sido alimentados con pasturas pobres en ^{129}I , en oposición con lo que ocurre con las muestras de abril.

Para determinar el vínculo entre la quema de biomasa en Amazonas (Figura 5.7a) y el receptor en Posadas se empleó el modelo Híbrido Lagrangiano de Trayectoria Integrada de Partícula Única (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory – HYSPLIT). Este modelo que sirve para modelar el transporte de masas de aire es un servicio del Laboratorio de Recursos Atmosféricos (Air Resources Laboratory – ARL) de la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica (National Atmospheric and Oceanic Administration – NOAA) de Estados Unidos [Draxler y Hess, 1998]. El empleo de HYSPLIT permitió estimar la retro-trayectoria de una masa de aire. El análisis de estas retro-trayectorias ayudó a determinar los posibles orígenes y fuentes de contaminantes. Para este caso se estudiaron retro-trayectorias de 10 días de duración desde Posadas desde el 10 de noviembre al 10 de diciembre de 2009 generadas cada 3 horas. Estas retro-trayectorias fueron analizadas y agrupadas en clusters (Figura 5.7b). Se observa que las condiciones reinantes durante noviembre de 2009 han sido favorables para el transporte de los productos de la quema hacia la zona de Posadas.

Noviembre de 2009 fue el mes de máxima actividad en los estados de Pará y Maranhão, donde se registraron cerca de 16000 focos de incendio [CPTEC, 2011], alrededor de 1700 km² [Mongabay, 2011]. La emisión total de yodo puede ser estimada a partir de la razón de emisión molar $\text{CH}_3\text{I}/\text{CO}$ ($1,3 \times 10^{-5}$) [Bell et al., 2002] combinada con la densidad de biomasa (20,7 kg/m²), los factores de emisión de CO (110 g/kg) y de combustión (0,48), todos estos válidos para la selva tropical

[Freitas et al., 2005]. Cerca de 0,02 Gg de CH_3I fueron liberados a la atmósfera durante el período analizado, un 0,7% del inventario global anual de emisión de CH_3I debido a quema de biomasa. Otras emisiones gaseosas no pudieron ser determinadas y la emisión de partículas se estimó en un 25% del CH_3I emitido a partir de la razón entre emisiones particuladas y gaseosas 1:3 para árboles (pinos y álamos) [Amiro et al., 1996]. Se emitieron en total $1,3 \times 10^5$ kg de yodo. Considerando que este posee una relación isotópica igual a 5×10^{-10} , cerca de 15 mg de ^{129}I han sido inyectados en el aire durante ese mes.

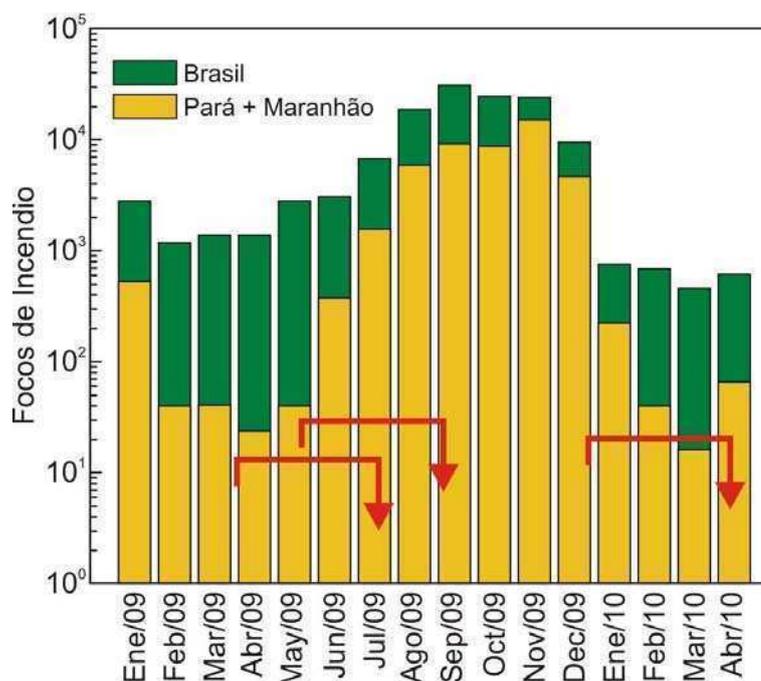


Figura 5.6: Focos de incendios acumulados mensualmente en Brasil y en los estados amazónicos de Pará y Maranhão. Las flechas indican las fechas de muestreo y la vida media biológica del yodo en la tiroides (100 días).

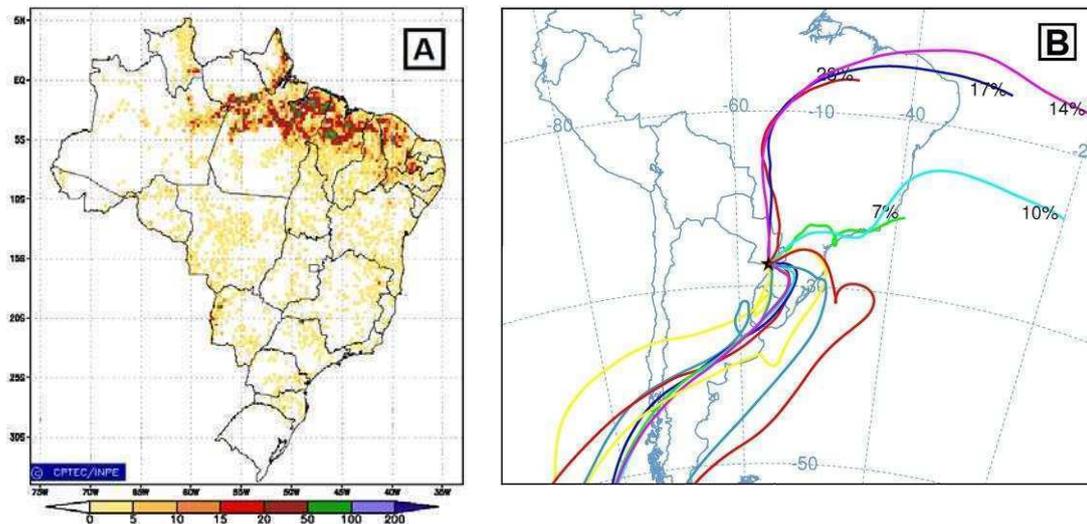


Figura 5.7: (a) Incendios en Brasil durante noviembre 2009 [CPTEC, 2011] y (b) *Clusters* de retrotrayectorias de 10 días desde Posadas para el mismo período de tiempo. Puede observarse que las condiciones reinantes durante ese mes fueron favorables para el transporte de los productos de quema de biomasa en el norte de Brasil.

HYSPLIT también permite estimar la concentración en el aire y la deposición de las partículas dispersadas. Se consideró que los 15 mg de ^{129}I fueron emitidos de manera constante durante todo el mes (0,02 mg/h) desde una fuente puntual (5°S; 45°O; 1500 m s.n.m.). Se estimó la emisión de partículas con los parámetros predeterminados por el programa. De esta simulación se obtuvieron la deposición integrada en el continente (Figura 5.8a) y la serie temporal de deposición en Posadas (Figura 5.8b).

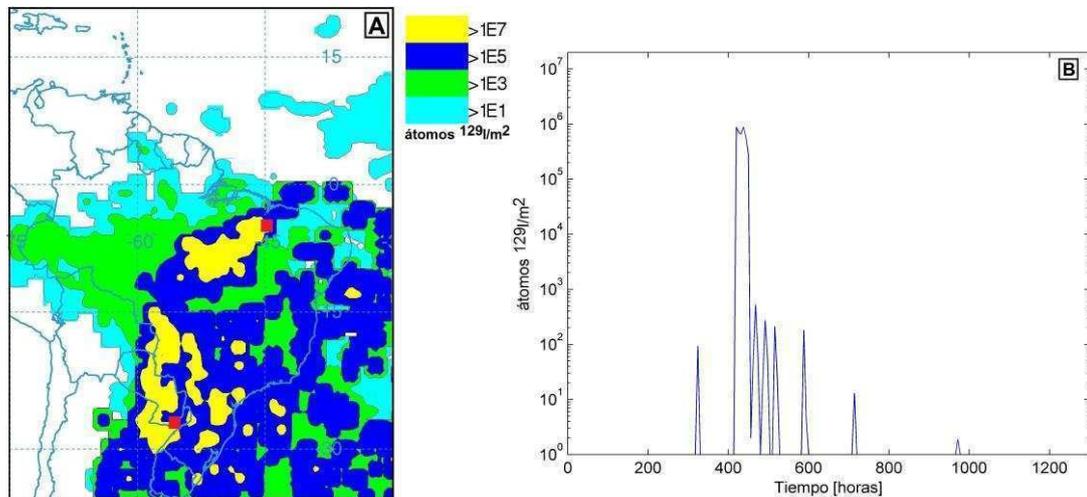


Figura 5.8: (a) Deposición integrada de ^{129}I (átomos/ m^2) del 1 de noviembre al 15 de diciembre de 2009. Las ubicaciones de la fuente y el receptor están marcadas con cuadrados rojos. (b) Deposición diaria en Posadas durante el mismo período.

A la serie temporal de deposición sobre Posadas (Figura 5.8b) se la puede traducir como concentración de yodo en tiroides mediante el modelo de exposición tiroidea a ^{129}I debido a la dieta detallado en la Sección 2.2.3. La concentración de yodo en pasto C_p y en tiroides Q en función del tiempo se presentan en la Figura 5.9a y 5.9b respectivamente.

De esta simulación se desprende que cerca del 25% de la concentración de ^{129}I medida en la muestra de Posadas (6×10^{10} átomos de ^{129}I en tiroides) proviene de la quema de biomasa en Pará y Maranhão durante noviembre, dando crédito a la hipótesis inicial. La quema de otros meses y proveniente de otras regiones deberían ser tenidas en cuenta para obtener una estimación de la contribución de ^{129}I debido al proceso de reciclado por la quema de biomasa. La deposición integrada estimada para Posadas durante noviembre de 2009 (2×10^7 átomos $^{129}\text{I}/\text{m}^2$) puede compararse con la estimación anual de flujo meteórico en Estados Unidos (9×10^9 átomos $^{129}\text{I}/\text{m}^2$) [Moran et al., 1999].

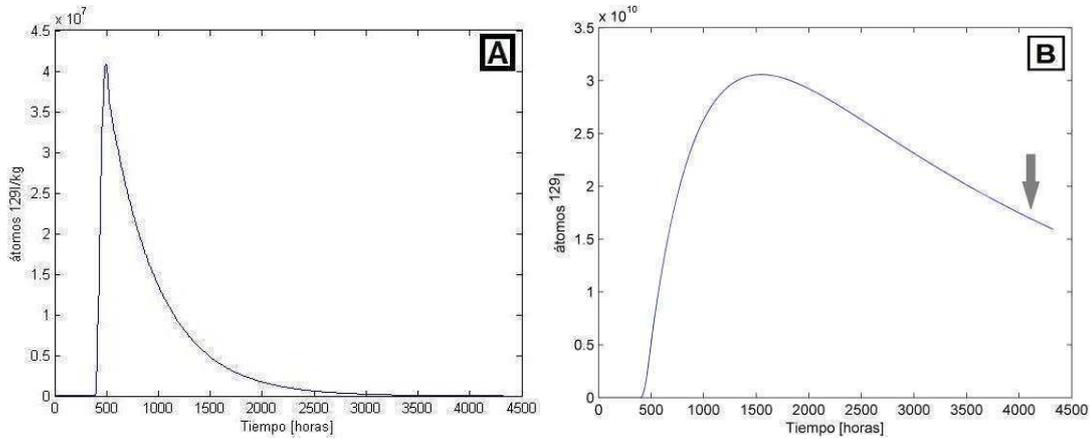


Figura 5.9: (a) Contenido de ^{129}I en pasturas (C_p) y en tiroides (Q) desde noviembre de 2009 a mediados de abril de 2010 debido a la deposición durante noviembre 2009. La flecha indica la fecha en la que fue tomada la muestra en Posadas.

La ignición, evolución y comportamiento de la quema de biomasa y sus emisiones dependen de muchos factores que finalmente son controlados por el medioambiente. El clima local es extremadamente importante en la determinación de la cantidad y características de la biomasa disponible. Por eso la simulación realizada de quema producida a lo largo de dos estados de Brasil como una fuente puntual con una tasa de emisión constante en el tiempo sólo debe interpretarse como una aproximación. La meteorología empleada con HYSPLIT, archivos de re-análisis de ARL, posee una resolución de $2,5^\circ \times 2,5^\circ$, lo cual es insuficiente para esta tarea. La precipitación medida durante noviembre de 2009 por el Servicio Meteorológico Nacional en la estación meteorológica de Posadas rondó los 420 mm, es subestimada en un factor cercano a 30 por el archivo de re-análisis meteorológico empleado para la simulación. Es de destacar que la reactividad del yodo durante su transporte no es tenida en cuenta en este trabajo.

Otra posible fuente de reciclado de ^{129}I puede deberse a la volatilización de yodo en el Amazonas. Recientemente se han identificado fuentes terrestres de CH_3I en América del norte y estimado su aporte al inventario global de CH_3I en 33 Gg/a [Sive et al., 2007]. En este sentido, se ha reportado un comportamiento similar en el norte de nuestro país a partir de un estudio de composición isotópica de lluvias para ^2H y ^{18}O [González et al., 2009]. Más aún, se pudo identificar eventos estivales de precipitaciones asociados a la recarga de agua de lluvia en el Amazonas.

Además es interesante notar que la variación estacional en los datos desestima el transporte interhemisférico a gran altitud, muy efectivo durante los meses de junio a agosto [Newell et al., 1969].

5.3 Comparación con datos publicados

El único trabajo que ha publicado niveles de ^{129}I en tiroides del hemisferio Sur [Handl, 1996] reportó niveles de $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ en la región centro de Chile en los años 1985/6 ($1.0\text{--}4.2 \times 10^{-9}$) y en el sureste de Australia para los años 1957 y 1989 ($5\text{--}6 \times 10^{-10}$) (ver Tabla 2.3). Estos valores son hasta un orden de magnitud mayor que el máximo hallado en este trabajo de tesis, sin embargo, fueron realizadas mediante la técnica de activación neutrónica que tiene un límite de detección cercano a los valores medidos.

Los datos obtenidos en este trabajo son generalmente menores a los valores hallados en el hemisferio Norte, inclusive de muestras provenientes de regiones lejanas a las plantas de reprocesamiento ubicadas en Europa occidental. Por ejemplo, el valor medio de $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ muestras de tiroides animales de Taiwan es $1,0 \times 10^{-9}$ [Chao y Tseng, 1996], mientras que en muestras chinas el valor medio reportado es $1,1 \times 10^{-9}$ [Hou et al., 2000].

Las relaciones isotópicas en las muestras de la Patagonia sur son similares a valores pre-antropogénicos reportados: $(7,0 \pm 1,5) \times 10^{-12}$ [Schmidt et al., 1998] y $(4,6 \pm 0,5) \times 10^{-12}$ [Szidat et al., 2000], ambos medidos en polvo de tiroides animal de Estados Unidos del año 1943 (ver Tabla 2.1). Hay otros valores pre-antropogénicos medidos en tiroides, por medio de la técnica de activación neutrónica, que son por lo menos un orden de magnitud mayor que estos últimos. Los niveles de $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ hallados en Argentina, menores a los obtenidos en otras regiones o inclusive similares a los valores pre-antropogénicos, implican la ausencia de fuentes locales.

6 Conclusiones

Este trabajo de tesis analiza la presencia de ^{129}I en la Argentina con el objetivo de aportar nueva información para el desarrollo de aplicaciones medioambientales de este radioisótopo. Se midieron concentraciones de ^{127}I y ^{129}I en tiroides animales, siendo este el primer estudio sistemático llevado adelante en el hemisferio Sur y los resultados del mismo abren la puerta a la utilización de ^{129}I como trazador medioambiental en nuestro continente.

Los datos sugieren una fuerte dependencia con la latitud e indican la existencia de una variación estacional. Estas dos características se explicaron teniendo en cuenta las fuentes de ambos isótopos, el transporte atmosférico y la deposición de los mismos. Es la primera vez que la quema de biomasa se postula como un fenómeno considerable de reciclado de ^{129}I . Las simulaciones realizadas avalan esta hipótesis.

Las relaciones isotópicas medidas son menores a las halladas en muestras del hemisferio Norte, inclusive a las tomadas en regiones lejanas a las plantas de reprocesamiento de combustible nuclear ubicadas en Europa occidental. De hecho, dos sitios de muestreo presentan $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ similares a valores pre-antropogénicos. Teniendo en cuenta el perfil latitudinal y los niveles de ^{129}I medidos se infiere la ausencia de fuentes locales de ^{129}I .

Las contribuciones naturales y humanas al inventario del hemisferio Sur fueron estimadas. Existe un aporte similar del ^{129}I natural y del proveniente de ensayos nucleares atmosféricos. Cabe destacar que a partir de los resultados

obtenidos del estudio de tiroides se pudo desestimar el intercambio interhemisférico por la troposfera alta.

Las mediciones realizadas pueden ser empleadas como valores de referencia para la Argentina y contribuirán al análisis global del ciclo del ^{129}I , el cual es poco conocido debido a la falta de datos y a su complejo comportamiento en el ambiente.

Referencias

Amiro, B.D., S.C. Sheppard, F.L. Johnston, W.G. Evenden, D.R. Harris (1996), Burning radionuclide question: What happens to iodine, cesium and chlorine in biomass fires?, *Science of the Total Environment*, 187, 93-103.

Bell, N., L. Hsu, D.J. Jacob, M.G. Schultz, D.R. Blake, J.H. Butler, D.B. King, J.M. Lobert, y E. Maier-Reimer (2002), Methyl iodide: Atmospheric budget and use as a tracer of marine convection in global models, *Journal of Geophysical Research*, 107, 4340-4351.

Beninson D., A. Migliori de Beninson, y C. Menossi (1972), Fallout radiactivo debido a las explosiones en el Pacífico Sur en el período 1966-1970, Reporte Interno N. 321 Comisión Nacional de Energía Atómica.

Bennett, C.L., R.P. Beukens, M.R. Clover, H.E. Gove, R.B. Liebert, A.E. Litherland, K.H. Purser, y W.E. Sonzheim (1977), Radiocarbon dating using electrostatic accelerators: Negative ions provide the key, *Science*, 198, 509-510.

Chameides, W.L. y Davis D.D. (1980), Iodine: Its possible role in tropospheric photochemistry, *Journal of Geophysical Research*, 85, 7383-7398.

Chao J.H. y C.L. Tseng (1996), ^{129}I concentrations of mammalian thyroids in Taiwan, *Science of the Total Environment*, 193, 111-119.

CPTEC (Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos, Brasil) (2011), http://sigma.cptec.inpe.br/queimadas/index_es.php (en castellano)

DOE, (2000), United States Nuclear Tests July 1945 through September 1992. US Department of Energy.

Draxler, R.R., G.D. Hess (1998), An overview of the HYSPLIT4 modelling system of trajectories, dispersion, and deposition. *Australian Meteorological Magazine*, 47, 295-308.

Edmonds, H.N. (1997), Tracer Applications of Anthropogenic ^{129}I in the North Atlantic Ocean, Tesis doctoral, Massachusetts Institute of Technology, Boston, EUA.

- Edwards, R.R. (1962), Iodine-129: its occurrence in nature and its utility as a tracer, *Science*, 137, 851-853.
- Elmore, D., H.E. Gove, R. Ferraro, L. Kilius, H.W. Lee, K.H. Chang, R.P. Beukens, A.E. Litherland, C.J. Russo, K.H. Purser, M.T. Murrell, y R.C. Finkel (1980) Determination of ^{129}I using tandem accelerator mass spectrometry, *Nature*, 286, 138-140.
- Fabryka-Martin, J. (1984) Natural iodine-129 as a ground-water tracer. Depto. de hidrología y recursos hídricos, Universidad de Arizona.
- Fabryka-Martin, J., H. Bentley, D. Elmore, y P.L. Airey (1985), Natural iodine-129 as an environmental tracer, *Geochimica Cosmochimica Acta*, 49, 337–347.
- Fehn, U., J.E. Moran, G.T. Snyder, y Y. Muramatsu (2007), The initial $^{129}\text{I}/\text{I}$ ratio and the presence of ‘old’ iodine in continental margins, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 259, 496–502.
- Fitoussi C., Raisbeck G.M., y Hubert P. (2010), A wine tour around the world traced with ^{129}I ; potential as a forensic tool, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 268, 1265–1268.
- Fréchou, C. y D. Calmet, X. Bertho, A. Gaudry (2002), $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ratio measurements in bovine thyroids from the North Cotentin area (France), *The Science of the Total Environment*, 293, 59–67.
- Freitas, S., K.M. Longo, M.A.F. Silva Dias, P.L. Silva Dias, R. Chatfield, E. Prins, P. Artaxo, G.A. Grell, y F.S. Recuero (2005), Monitoring the Transport of Biomass Burning Emissions in South America, *Environmental Fluid Mechanics*, 5, 135-167.
- Fuge, R., y C.C. Johnson (1986), The geochemistry of iodine – a review, *Environmental Geochemistry & Health*, 8, 31-54.
- Fuge, R. (2002), Transport of iodine in the environment and pathways into the biosphere, *Geological Society of America*, 34, 451.
- Fuge, R. (2005), *Essentials of Medical Geology: Impacts of the natural environment on public health – Capítulo 16*, Academic Press.
- González, M., C. Dapeña, B. Cerne, O. Sánchez-Ccoyllo, S. Freitas, P.L. Silva Dias, y H. Panarello (2009), Verification of the geographical origin of modelled air-mass

- trajectories by means of the isotope composition of rainwater during the SALLJEX experiment, *Environmental Fluid Mechanics*, 9, 409-425.
- Gu, F., A.A. Marchetti, y T. Straume (1997), Determination of Iodine in Milk and Oyster Tissue Samples Using Combustion and Peroxydisulfate Oxidation, *The Analyst*, 122, 535-537.
- Handl J. (1996), Concentrations of ^{129}I in the biosphere, *Radiochimica acta*, 72, 33-38.
- Hou X.L., H. Dalgaard, B. Rietz, U. Jacobsen, S.P. Nielsen, y A. Aarkog (1999), Determination of ^{129}I in seawater and some environmental materials by neutron activation analysis, *Analyst*, 124, 1109-1114.
- Hou, X., H. Dalgaard S.P. Nielsen, y W. Ding (2000) Iodine-129 in human thyroids and seaweed in China. *Science of the Total Environment*, 246, 285-291.
- IAEA (1998), The Situation at Mururoa And Fangataufa Atolls. Radiological assessment reports series.
- Kilius, L.R., N. Baba, M.A. Garwan, A.E. Litherland, M.J. Nadeau, J.C. Rucklidge, G.C. Wilson, y X.L. Zhao (1990), AMS of heavy ions with small accelerators, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 52, 357-365.
- Kocher, D.C. (1981), Dynamic model of the global iodine cycle and estimation of dose to the world population from releases of Iodine-129 to the environment, *Health hazards*, 5, 15-31.
- Kohman T.P., R.R. Edwards (1966) ^{129}I as a geochemical and ecological tracer. Department of Chemistry, Carnegie Institute of Technology, NYO-3624-1.
- Kutschera, W. (2005), Progress in isotope analysis at ultra-trace level by AMS, *International Journal of Mass Spectrometry*, 242, 145-160.
- Lal, D. y B. Peters. (1967), Cosmic rays produced radioactivity on the Earth, *Handbuch der Physik*, 46, 551-612.
- Lazarev V. (2003), The cosmogenic and anthropogenic ^{36}Cl in the environment. Technische Universität München
- Litherland, A.E. (1984), Accelerator mass spectrometry, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 5, 100-108.

Lopez-Gutierrez J., J. Gomez Guzman, E. Chamizo, and J. Peruchena (2011) Long-lived radionuclides in residues from nuclear power plants operation and decommissioning, AMS-12 Conference: Book of abstracts, p. 177.

Lovelock L.E., Maggs R.J., Wade R.J. (1973), Halogenated Hydrocarbons in and over the Atlantic, *Nature*, 241, 194-196.

Marchetti, A.A., F. Gu, R. Robl, y T. Straume (1997), Determination of total iodine and sample preparation for AMS measurement of ^{129}I in environmental matrices, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 123, 352-355.

McKay, H.A.C., I.F. White, y P. Miquel (1984), Management of iodine ^{129}I from reprocessing plants. *Radioactive Waste Management and Nuclear Fuel Cycle*, 5, 81-103.

Middleton, R. (1984), A review of ion sources for accelerator mass spectrometry, *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research*, B5, 193.

Miller, J.K., E.W. Swanson, y G.E. Spalding (1975), Iodine Absorption, Excretion, Recycling, and Tissue Distribution in the Dairy Cow, *Journal of Dairy Science*, 58, 1578-1593.

Mironov, V., V. Kudrjashov, F. Yiou, y G.M. Raisbeck (2002), Use of ^{129}I and ^{137}Cs in soils for the estimation of ^{131}I deposition in Belarus as a result of the Chernobyl accident, *Journal of Environmental Radioactivity*, 59, 293-307.

http://www.mongabay.com/brazil-state_deforestation.html

Moran, J.E., U. Fehn, y J.S. Hanor (1995), Determination of source ages and migration patterns of brines from the US Gulf Coast basin using ^{129}I , *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 5055-5069.

Moran, J.E., U. Fehn, y R.T.D. Teng (1998), Variations in $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ratios in recent marine sediments: evidence for a fossil organic component, *Chemical Geology*, 152, 193-203.

Moran, J.E., S. Oktay, P. Santschi, y D. Schink (1999), Atmospheric Dispersal of ^{129}I from Nuclear Fuel Reprocessing Facilities, *Environmental Science Technology*, 33, 2536-2542.

Muller, R.A. (1979), Radioisotope dating with accelerators, *Physics Today*, 32:23-30.

- NCRP (1983), Iodine-129: Evaluation of Releases from Nuclear Power Generation, NCRP Report No. 75
- Nelson, D.E., R.G. Korteling, y W.R. Stott. (1977), Carbon-14: Direct detection at natural concentrations, *Science*, 198, 507–508.
- Newell, R.E., D.G. Vincent, y J.W. Kidson (1969), Interhemispheric mass exchange from meteorological and trace substance observations. *Tellus*, 5, 641-647.
- Otero, L., P.R. Ristori, E.E. Pawelko, J.V. Pallotta, R.L. D'Elia, y E.J. Quel (2011) Biomass burning aerosol detection over Buenos Aires City, August 2009. *Journal of Physics: Conference Series*, 274, 012092/1-10.
- Priller, A., R. Golser, P. Hille, W. Kutschera, W. Rom, P. Steier, C. Vockenhuber, A. Wallner, y E. Wild (1997), First performance tests of VERA, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 123, 193–198.
- Rahn K.A., R.D. Boris, y R.A. Duce (1976), Tropospheric Halogen Gases: Inorganic and Organic Components, *Science*, 333, 549-550.
- Rao, U., and U. Fehn (1999), Sources and reservoirs of anthropogenic ^{129}I in western New York, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(13-14), 1927–1938.
- Reithmeier H., V. Lazarev, W. Rühm, E. Nolte (2010), Anthropogenic ^{129}I in the atmosphere: Overview over major sources, transport processes and deposition pattern. *Science of the Total Environment*, 408, 5052–5064.
- Rom, W., R. Golser, W. Kutschera, A. Priller, P. Steier, y E. Wild (1998), Systematic investigations of ^{14}C measurements at the Vienna Environmental Research Accelerator (VERA). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 40, 255–263.
- Schmidt, A., C.H. Schnabel, J. Handl, D. Jakob, R. Michel, H.A. Synal, J.M. López, M. Suter (1998), On the analysis of iodine-129 and iodine-127 in environmental materials by accelerator mass spectrometry and ion chromatography. *Science of the Total Environment*, 223, 131-156.
- Snyder, G., U. Fehn (2004), Global distribution of ^{129}I in rivers and lakes: implications for iodine cycling in surface reservoirs. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 223–224, 579–586.

- Snyder G., A. Aldahan, y G. Possnert (2010), Global distribution and long-term fate of anthropogenic ^{129}I in marine and surface water reservoirs. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 11, Q04010-1-19.
- Sive, B.C., R.K. Varner, H. Mao, D.R. Blake, O.W. Wingenter, y R. Talbot (2007), A large terrestrial source of methyl iodide. *Geophysics Research Letters*, 34, L17808/1-5.
- Soldat, J.K., (1976) Radiation doses from I-129 in the environment. *Health Physics*, 30, 61-70.
- Steier P. (2000), Exploring the limits of VERA: A universal facility for accelerator mass spectrometry, Tesis doctoral, Universidad de Viena, Viena, Austria.
- Steier P., R. Golser, W. Kutschera, A. Priller, C. Vockenhuber, A. Wallner, S. Winkler (2005), Opportunities and limits of AMS with 3-MV tandem accelerators. *Nuclear Instr Methods Phys Res B* 2005, 240, 445-451.
- Straume T., A.A. Marchetti, L.R. Anspaugh, V.T. Khrouch, Y.I. Gavrilin, S.M. Shinkarev, V.V. Drozdovich, A.V. Ulanovsky, S.V. Korneev, M.K. Brekshev, E.S. Leonov, G. Voigt, S.V. Pachenko, y V.F. Minenko (1996), The Feasibility of Using ^{129}I to Reconstruct ^{131}I Deposition from the Chernobyl Reactor Accident, *Health Physics*, 71, 733-740.
- C. Sublette (2007), Britain's Nuclear Weapons: From MAUD to Hurricane, and Later British Nuclear Testing
- Swanson E.W., F.W. Lengemann, y R.A. Monroe, 1957, Factors Affecting the thyroid Uptake of ^{131}I in Dairy Cows, *J. Anim. Sci*, 16, 318-327.
- Szidat S., A. Schmidt, J. Handl, D. Jakob, W. Botsch, R. Michel, H.A. Synal, C. Schnabel, M. Suter, J.M. López-Gutierrez, y W. Städe (2000), Iodine-129: Sample preparation, quality and analyses of pre-nuclear materials and of natural waters from Lower Saxony, Germany. *Nuclear Instruments and Methods in Nuclear Physics Research B*, 172, 699-710.
- Tuniz, C., J.R. Bird, D. Fink, y G.F. Herzog (1998), *Accelerator Mass Spectrometry: Ultrasensitive Analysis for Global Science*. CRC Press, Boca Raton.
- UNSCEAR (1988), *Sources, Effects, and Risks of Ionizing Radiation* (United Nations, New York) 647 pp.

UNSCEAR (2000), ANNEX C: Exposures to the public from man-made sources of radiation (United Nations, New York).

VanMiddlesworth, L., J. Handl, y P. Johns (2000), Iodine-129 in thyroid glands: A sensitive biological marker of fission product exposure, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 245, 447-453.

Vera, C., W. Higgins, J. Amador, T. Ambrizzi, R. Garreaud, D. Gochis, D. Gutzler, D. Lettenmaier, J. Marengo, C. Mechoso, J. Nogues-Paegle, P.L. Silva Diaz, y C. Zhang (2006), Towards a unified view of the American Monsoon System, *Journal of Climate*, 19, 4977–5000.

Vockenhuber C. (2004) The upgrade of VERA for heavy ion AMS and the long-lived radionuclide ^{182}Hf , Tesis doctoral, Universidad de Vienna, Viena, Austria.

Vogt R. (1999) Reactive Halogen Compounds in the Atmosphere, *The Handbook of Environmental Chemistry*, SpringerLink.

Whitehead, D.C. (1984) The distribution and transformations of iodine in the environment. *Environment International*, 10, 321-339.

Wong, G.T.F. (1991), The marine geochemistry of iodine, *Reviews in Aquatic Sciences*, 4, 45–73.

Yiou, F., G.M. Raisbeck, Z.O. Zhou, y L.R. Kilian (1994), ^{129}I from nuclear fuel reprocessing; potential as an oceanographic tracer, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 92, 436–439.

Zaichick, V., y S. Zaichick (1997), A search for losses of chemical elements during freeze-drying of biological materials, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 218, 249-253.