

# Análisis ambiental por activación neutrónica de sedimentos de la Bahía de La Habana

Oscar Díaz Rizo<sup>1</sup>, Alina Gelen Rudnikas<sup>1</sup>, Ana M. Graciano Figueredo<sup>2</sup>, Neivy López Pino<sup>1</sup>, Héctor González Díez<sup>1</sup>, Carlos A. Nogueira<sup>2</sup>, Jesús Beltrán<sup>3</sup>, Jesús Soto Torres<sup>4</sup>, Luis Salas<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas (InSTEC), La Habana, Cuba

<sup>2</sup>Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares (IPEN), Sao Paulo, Brasil

<sup>3</sup>Centro de Manejo de Bahías y Costas (CIMAB), La Habana, Cuba

<sup>4</sup>Universidad de Cantabria, España

odrizo@instec.cu

## Resumen

Se realizó el análisis por activación neutrónica instrumental de sedimentos superficiales de la bahía de La Habana, Cuba. Se reportaron las concentraciones de 23 elementos (metales pesados y trazas), reportándose, por primera vez un grupo importante de elementos tierras raras (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb y Lu). La normalización de los resultados a un metal de referencia demostró la presencia antropogénica de Sb, Ba, As, Cr y Zn producto de la descarga de residuales domésticos e industriales.

## A STUDY OF ENVIRONMENTAL ANALYSIS OF HAVANA BAY SEDIMENTS USING NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

### Abstract

Surface sediments from the Havana Bay (Cuba) were analyzed by instrumental neutron activation analysis (INAA). Concentrations of 23 heavy and trace elements in the sediments were reported, including for the first time, an important group of REE (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb and Lu). The normalization of the results for a reference metal shows that an anthropogenic Sb, Ba, As, Cr and Zn inputs are due to discharges of sewage and industrial effluent.

**Key words:** *neutron activation analysis, sediments, bays, Cuba, metals, pollution sources, concentration ratio*

## Introducción

El análisis de sedimentos marinos es muy importante para solucionar diversos problemas, tanto de carácter científico, como económico. Es por ello que se le ha dedicado en los últimos años una especial atención a las investigaciones encaminadas a determinar las regularidades de la composición elemental del ambiente marino en sus diversas fases, lo cual desempeña un relevante papel en el conocimiento de la dinámica de los procesos biogeoquímicos del ecosistema marino y de su estado.

Desde todos los puntos de vista y fundamentalmente para la ecología y la geoquímica, la determinación de la composición mayoritaria y en trazas, particularmente de los metales pesados y los elementos lantánidos -más conocidos como Elementos Tierras Raras (ETR)- son de gran importancia para el medio ambiente [1]. La importancia de los primeros radica en que es esencial el que aparezcan en pequeñas concentraciones en los organismos, ya que son sumamente tóxicos en grandes concentraciones. Los ETR, por su parte, se consideran elementos hidrolizadores, para los cuales es característica su migración, principalmente en forma de suspensión en las aguas

costeras, embalses y ríos. Por esta razón es que los ETR, conjuntamente con otros elementos hidrolizadores, se toman como indicadores de la influencia terrígena sobre los sedimentos marinos y costeros.

El análisis multielemental de muestras medioambientales es un gran reto para el análisis químico. Las técnicas analíticas que se emplean con mayor frecuencia son la espectroscopía de absorción atómica (EAA) y la espectrometría de masas inducida por plasma (ICP-MS) [2-3], ambas de gran precisión y reproducibilidad, pero con el gran inconveniente de ser técnicas destructivas. En el caso específico de la determinación de los metales pesados y los ETR en estudios de sedimentos marinos, un método analítico que ha demostrado gran eficacia y que tiene bajos límites de detección, es el Análisis por Activación Neutrónica (AAN), técnica nuclear no destructiva que permite el análisis multielemental de grandes volúmenes de muestras independientemente del estado físico en que se encuentre [4-5].

El estudio de sedimentos marinos cubanos por técnicas nucleares, se inició a finales de la década del 80 con estudios de hábitat de importantes especies marinas de la fauna nacional, y de la polución de estos en áreas como los golfos de Batabanó [8] y Ana María [7], así como en estudios de interés geoquímicos, como el realizado a la zona costera noroccidental de nuestro país [8].

En este trabajo se presentan los resultados de la determinación de ETR, así como de varios metales pesados, en sedimentos superficiales de la bahía de La Habana, empleando para ello la técnica de AAN en su variante instrumental en un reactor nuclear.

## Materiales y Métodos

### Área de estudio

La Bahía de La Habana es de tipo bolsa, caracterizada por un estrecho canal de entrada, una parte central y tres ensenadas: Atarés, Guasabacoa y Marimelena. Posee un área total de 5,2 km<sup>2</sup> con 18 km de costas interiores, una profundidad media de 9 m y una profundidad máxima de 15 m. Su sedimentación está influida tanto por las corrientes de marea como por las de ríos y arroyos, principalmente los ríos Luyanó y Martín Pérez en la ensenada de Guasabacoa [9].

### Muestreo y preparación de muestras

Las muestras de sedimentos superficiales se tomaron en 14 puntos de la bahía (figura 1) en un mismo día. Los datos fundamentales de las zonas estudiadas se muestran en la tabla 1. Todas las muestras se secaron a 50°C y se homogeneizaron mediante su molienda en un mortero de ágata. Las muestras pulverizadas nuevamente se secaron a 50°C hasta conseguir el peso constante, de manera que su humedad fuese inferior a 5%.

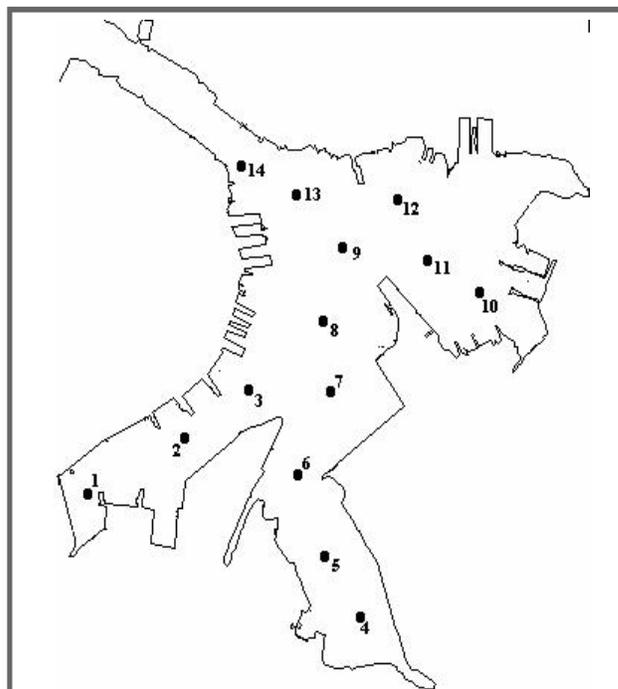


Figura 1. Localización de las zonas estudiadas en la bahía de La Habana.

Tabla 1. Ubicación geográfica y profundidad de los sedimentos superficiales estudiados

Punto	Ensenada	Latitud	Longitud	Profundidad (m)
1	Atarés	N2307311	W8221409	5
2	Atarés	N2307448	W8221260	11
3	Atarés	N2307575	W8220880	12
4	Guasabacoa	N2306924	W8220327	9
5	Guasabacoa	N2307060	W8220423	10
6	Guasabacoa	N2307305	W8220554	11
7	Centro Bahía	N2307627	W8220534	10
8	Centro Bahía	N2307771	W8220532	11
9	Centro Bahía	N2307002	W8220494	12
10	Marimelena	N2308008	W8219975	11
11	Marimelena	N2308073	W8220103	12
12	Marimelena	N2308186	W8220365	10
13	Canal Entrada	N2308528	W8220899	14
14	Canal Entrada	N2308443	W8220809	15

## Análisis

Las muestras se analizaron mediante la técnica de Análisis por Activación Neutrónica en su variante instrumental, a través del empleo como patrones de las muestras certificadas de referencia GS-N y BE-N. Cerca de 100 mg de cada muestra (en duplicado) y estándares se irradiaron durante 8 horas en el flujo de neutrones térmicos ( $\Phi_{th} = 8,3 \cdot 10^{13} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) del reactor IEA-R1 del Instituto de Pesquisas Energéticas y Nucleares (IPEN) de Sao Paulo, Brasil.

La medición de las muestras y estándares irradiados se realizó mediante espectrometría gamma, con la ayuda de un detector de germanio hiperpuro (CANBERRA GMX20190), enlazado a un analizador multicanal (CANBERRA S-100) de 8192 canales. La resolución energética del sistema (FWHM) fue 1,90 keV para la línea de 1332 keV del  $^{60}\text{Co}$ . Con el fin de poder determinar la mayor cantidad posible de los ETR, se realizaron dos series de mediciones: una a los 5 y otra a los 15 días de enfriamiento. Los tiempos de medición oscilaron entre 1 y 2,5 horas. Los espectros de radiación gamma se procesaron mediante el sistema VISPECT, desarrollado en el IPEN. La exactitud y precisión de los resultados se verificaron por el análisis del material de referencia SL-1 "Lake Sediment" (AIEA).

## Resultados y Discusión

Las concentraciones promedio de los 23 elementos determinados por AAN en las muestras de sedimentos superficiales aparecen reflejadas en la tabla 2. La precisión de los resultados para todos los elementos es inferior a 10%, con excepción del Zn para alguno de los puntos muestreados, donde el error se incrementa a un 13-15%. La razón fundamental de este incremento debe estar en lo elevado del límite de detección [10] determinado para la línea analítica de 1115 keV correspondiente al  $^{65}\text{Zn}$ . Con el fin de poder realizar un análisis más detallado de los elementos determinados, en la tabla 2 los elementos están en dos grandes grupos: el primero corresponde a los ETR, el segundo a los metales, y el resto de los elementos determinados (mayoritarios, minoritarios y trazas) exceptuando los ETR.

### Elementos Tierras Raras

El reporte, por primera vez, de las concentraciones de un grupo importante de ETR (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb y Lu), es un gran aporte del AAN al estudio de los sedimentos de la bahía de La Habana. Por el

nivel de contaminación existente, era de esperar que las muestras correspondientes a cada una de las ensenadas estudiadas, tuviesen una distribución de ETR similar. En cambio se observa un incremento entre 30 y 200% de los lantánidos ligeros (La, Ce, Nd) en el canal de la bahía, respecto a las zonas más internas. Esto está asociado a la dinámica de las mareas de la bahía, ya que como único corredor de salida de las aguas internas, en el canal se deben encontrar de manera concentrada los elementos presentes en los sedimentos.

La distribución de los ETR ligeros, intermedios y pesados (tabla 3) muestra una singularidad interesante en comparación con los valores obtenidos en sedimentos de otras regiones del país. Independientemente de que los lantánidos ligeros (relación Ce/La) tienen un comportamiento muy similar al que se observa en sedimentos costeros de otras regiones y con los reportados para la corteza continental [11], se observa una gran diferencia para los lantánidos intermedios (relación La/Sm) y pesados (relación La/Yb).

Por otra parte, la distribución de los ETR en las zonas internas de la bahía, muestran su valor máximo en las estaciones de estudio más cercanas a las costas en las ensenadas de Atarés, Guasabacoa y Marimelena (ver figura 2), indicando la influencia terrígena existente sobre los sedimentos superficiales de la Bahía de La Habana.

### Metales pesados y otros elementos

En todas las posiciones estudiadas, el Na y el Fe aparecen en concentraciones mayoritarias (superiores a 1%), mientras que el Ba, Cr, Zn y Br aparecen en concentraciones que oscilan entre los 70 y 1500 ppm. Otros 9 elementos (además de los ETR) aparecen en concentraciones trazas: Rb, Co, Sc, As, Sb, Hf, Cs, Th y U.

El comportamiento de los elementos mayoritarios en las zonas estudiadas es homogéneo a lo largo de toda la bahía, ya que tanto el Na como el Fe forman (en unión al Ca, K y Mn) la matriz fundamental de los sedimentos marinos [12]. Sin embargo algunos de los elementos minoritarios y trazas, sí varían considerablemente su concentración de una estación a otra.

De los elementos determinados solo siete se clasifican como metales pesados: Sb, As, Ba, Cr, Co, Fe y Zn. En la literatura se reportan varias guías numéricas que permiten clasificar la calidad de los sedimentos marinos en correspondencia con la significación biológica de la composición elemental de los metales pesados [13-14]. La más utilizada de ellas es la guía

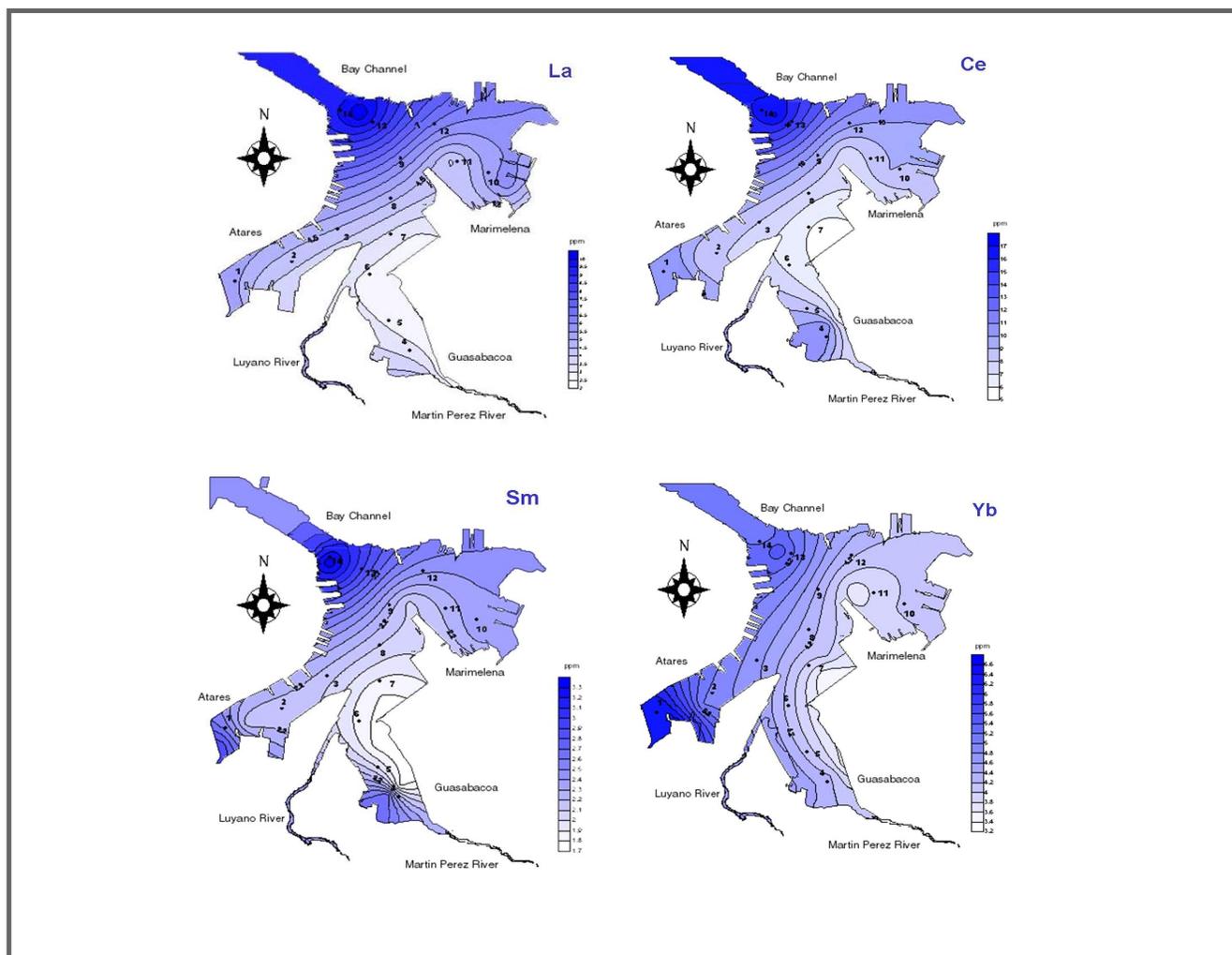
**Tabla 2.** Resultados del análisis multielemental de los sedimentos superficiales de la Bahía de La Habana. Las concentraciones se expresan en mg/kg, con excepción de las indicadas. Los errores incluyen el error estadístico de las réplicas estudiadas. Los límites de detección se determinaron según la metodología descrita en [10]

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
La	8,4 ± 0,6	10,3 ± 0,8	10,3 ± 0,8	9,2 ± 0,4	11,6 ± 0,5	9,3 ± 0,4	10,3 ± 0,4	10,5 ± 0,4	11,1 ± 0,4	12,3 ± 0,5	17,6 ± 0,7	11,7 ± 0,5	18,8 ± 0,7	20,2 ± 0,8
Ce	16,1 ± 0,1	22,0 ± 0,1	23,8 ± 0,1	21 ± 1	26 ± 1	22 ± 1	23 ± 1	23 ± 1	26 ± 1	25 ± 1	27 ± 1	22 ± 1	31 ± 2	35 ± 2
Nd	9,9 ± 0,5	12,5 ± 0,4	13,6 ± 0,5	13,6 ± 0,7	17 ± 1	12,5 ± 0,8	15 ± 1	16 ± 1	19 ± 1	15,9 ± 0,7	18 ± 1	13,9 ± 0,8	16,6 ± 0,9	28 ± 2
Sm	1,81 ± 0,03	2,45 ± 0,03	2,77 ± 0,04	2,6 ± 0,1	3,1 ± 0,2	2,6 ± 0,1	2,8 ± 0,2	2,8 ± 0,2	3,1 ± 0,2	2,7 ± 0,1	2,9 ± 0,2	2,5 ± 0,1	2,4 ± 0,1	2,9 ± 0,2
Eu	0,41 ± 0,01	0,58 ± 0,01	0,70 ± 0,01	0,69 ± 0,01	0,77 ± 0,01	0,63 ± 0,01	0,74 ± 0,01	0,72 ± 0,01	0,64 ± 0,01	0,70 ± 0,01	0,68 ± 0,01	0,62 ± 0,01	0,61 ± 0,01	0,64 ± 0,01
Tb	0,32 ± 0,04	0,30 ± 0,03	0,32 ± 0,04	0,34 ± 0,05	0,27 ± 0,05	0,20 ± 0,04	0,36 ± 0,05	0,32 ± 0,05	0,21 ± 0,04	0,24 ± 0,04	0,26 ± 0,04	0,22 ± 0,04	0,25 ± 0,04	0,32 ± 0,04
Yb	0,95 ± 0,04	1,35 ± 0,04	1,50 ± 0,04	1,2 ± 0,1	1,5 ± 0,2	1,3 ± 0,2	1,4 ± 0,1	1,5 ± 0,2	1,0 ± 0,1	1,2 ± 0,1	1,2 ± 0,1	1,1 ± 0,1	1,0 ± 0,1	1,1 ± 0,1
Lu	0,13 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,18 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,23 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,23 ± 0,01	0,22 ± 0,01	0,19 ± 0,01	0,18 ± 0,01	0,12 ± 0,01	0,17 ± 0,01	0,18 ± 0,01
U	2,5 ± 0,2	3,4 ± 0,3	3,6 ± 0,2	1,7 ± 0,1	1,8 ± 0,2	1,85 ± 0,05	1,46 ± 0,04	3,9 ± 0,1	12 ± 1	2,86 ± 0,08	5,4 ± 0,2	4,0 ± 0,1	4,3 ± 0,1	5,6 ± 0,2
Br	94 ± 2	70 ± 2	110 ± 3	75 ± 3	66 ± 3	85 ± 4	67 ± 3	90 ± 4	127 ± 5	84 ± 4	118 ± 5	117 ± 5	271 ± 12	132 ± 36
As	5,3 ± 0,1	6,9 ± 0,1	12,1 ± 0,2	3,1 ± 0,3	4,5 ± 0,5	5,3 ± 0,3	5,1 ± 0,3	7,5 ± 0,9	9,8 ± 1,2	8 ± 1	12 ± 1	10 ± 1	13 ± 2	15 ± 2
Sb	5,1 ± 0,2	6,6 ± 0,2	1,64 ± 0,05	1,7 ± 0,1	0,97 ± 0,07	2,5 ± 0,2	2,5 ± 0,2	2,2 ± 0,2	1,4 ± 0,1	0,86 ± 0,06	1,9 ± 0,1	1,25 ± 0,09	2,9 ± 0,2	3,3 ± 0,2
Na (%)	1,53 ± 0,14	1,36 ± 0,12	1,99 ± 0,18	1,85 ± 0,14	1,75 ± 0,13	1,84 ± 0,14	1,95 ± 0,14	1,95 ± 0,15	2,00 ± 0,15	1,80 ± 0,13	1,61 ± 0,12	1,89 ± 0,14	2,12 ± 0,16	1,56 ± 0,12
Th	1,45 ± 0,07	1,88 ± 0,09	1,85 ± 0,08	1,74 ± 0,03	2,63 ± 0,04	2,05 ± 0,03	2,28 ± 0,03	2,19 ± 0,03	1,77 ± 0,03	1,63 ± 0,02	1,88 ± 0,03	1,47 ± 0,02	1,81 ± 0,03	2,13 ± 0,03
Cr	142 ± 26	230 ± 43	96 ± 18	112 ± 12	124 ± 14	158 ± 17	88 ± 10	90 ± 10	80 ± 9	369 ± 41	236 ± 26	90 ± 10	142 ± 16	264 ± 29
Hf	1,59 ± 0,10	1,66 ± 0,11	1,7 ± 0,1	2,19 ± 0,03	2,24 ± 0,03	1,80 ± 0,03	2,07 ± 0,03	1,91 ± 0,03	1,36 ± 0,02	1,72 ± 0,03	1,57 ± 0,02	1,69 ± 0,03	1,26 ± 0,02	1,30 ± 0,02
Ba	320 ± 15	346 ± 16	224 ± 13	192 ± 16	198 ± 14	148 ± 15	207 ± 15	171 ± 12	210 ± 15	172 ± 12	183 ± 13	142 ± 10	175 ± 13	256 ± 18
Cs	1,03 ± 0,02	1,61 ± 0,03	1,85 ± 0,04	1,29 ± 0,06	2,2 ± 0,1	1,92 ± 0,08	1,92 ± 0,08	1,80 ± 0,08	1,33 ± 0,06	1,65 ± 0,07	1,67 ± 0,07	1,16 ± 0,05	1,13 ± 0,05	1,20 ± 0,05
Sc	6,52 ± 0,05	10,88 ± 0,09	12,6 ± 0,1	14,1 ± 0,6	16,3 ± 0,7	14,1 ± 0,6	14,4 ± 0,6	13,7 ± 0,6	9,6 ± 0,4	15,4 ± 0,7	13,1 ± 0,6	12,3 ± 0,5	7,3 ± 0,3	8,5 ± 0,4
Rb	14,2 ± 0,9	27 ± 2	33 ± 2	31,1 ± 0,8	43 ± 1	35,6 ± 0,9	41 ± 1	37 ± 1	24,0 ± 0,6	29,5 ± 0,8	29,9 ± 0,8	29,8 ± 0,8	18,0 ± 0,5	21,8 ± 0,6
Fe (%)	2,56 ± 0,06	3,16 ± 0,07	3,65 ± 0,08	3,62 ± 0,07	3,98 ± 0,08	3,45 ± 0,07	3,71 ± 0,08	3,67 ± 0,07	2,73 ± 0,06	4,26 ± 0,09	4,47 ± 0,09	3,32 ± 0,07	2,66 ± 0,05	2,96 ± 0,06
Zn	1417 ± 186	986 ± 129	434 ± 57	323 ± 10	240 ± 8	< 220	< 208	331 ± 11	237 ± 8	< 202	688 ± 22	< 221	611 ± 20	723 ± 23
Co	11,8 ± 0,4	12,4 ± 0,4	13,0 ± 0,4	14,5 ± 0,1	16,3 ± 0,2	14,8 ± 0,2	16,8 ± 0,2	14,9 ± 0,2	9,01 ± 0,09	24,5 ± 0,2	18,3 ± 0,2	12,5 ± 0,1	7,68 ± 0,08	10,1 ± 0,1

**Tabla 3.** Relaciones Ce/La, La/Sm y La/Yb de sedimentos costeros de otras regiones de Cuba

Zona	Ce/La	La/Sm	La/Yb
Atares	2,1	4,1	7,6
Guasabacoa	2,3	3,6	7,5
Centro de Bahía	2,3	3,7	8,2
Marimelena	1,8	5,1	11,9
Canal de Entrada	1,7	7,4	18,6
Golfo de Batabanó <sup>6</sup>	1,8	5,5	12,8
Golfo de Ana María <sup>7</sup>	1,6	-	10,1
Norte de Pinar del Río <sup>8</sup>	2,1	3,5	11,7
Corteza Continental <sup>11</sup>	2,0	5,5	11,7

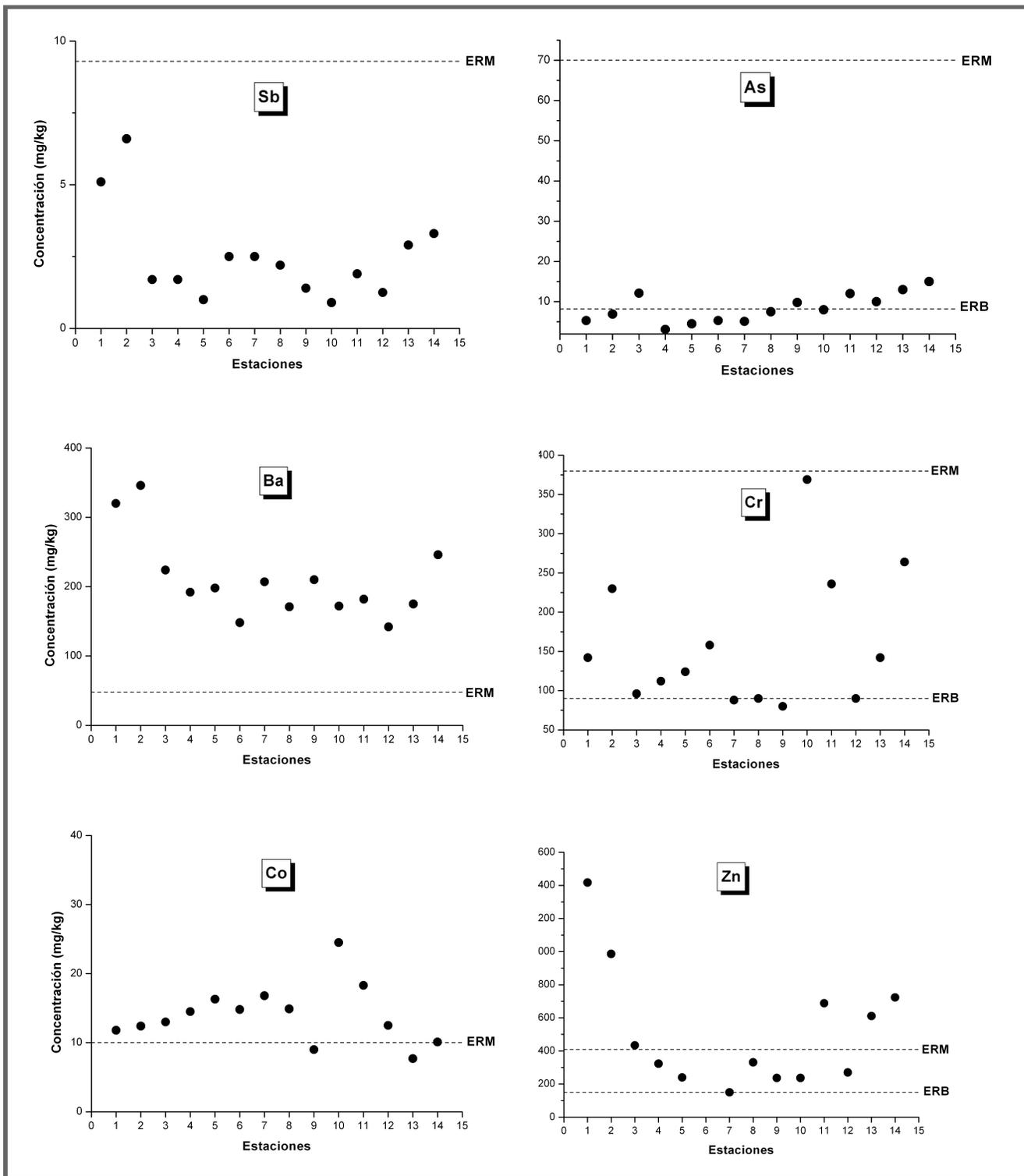
desarrollada por la Agencia Oceanológica y Atmosférica Nacional de los EEUU (NOAA) [15]. Su clasificación establece dos niveles de riesgo para la contaminación por metales pesados en los sedimentos: efectos de riesgo bajo (ERB) y efectos de riesgo moderado (ERM). Las concentraciones inferiores al ERB raramente están asociadas con algún riesgo biológico. Aquellas que se encuentran entre los niveles ERB y ERM indican que los efectos biológicos pueden ocurrir ocasionalmente, mientras que las concentraciones superiores al nivel ERM están asociadas a la aparición frecuente de efectos biológicos negativos. En correspondencia con esto, a partir de las concentraciones de los metales pesados ( $C_{MP}$ ) los sedimentos se pueden considerar, desde el punto de vista toxicológico, como no contaminados ( $C_{MP} < ERB$ ), moderadamente contaminados ( $ERB < C_{MP} < ERM$ ) o muy contaminados ( $C_{MP} > ERM$ ) [16].



**Figura 2.** Distribución de La, Ce, Sm e Yb en los sedimentos superficiales de la bahía de La Habana.

La comparación de los resultados con las guías de la NOAA (figura 3), muestran que los sedimentos en toda la bahía están fuertemente contaminados con bario. Este elemento se comienza a estudiar con más

intensidad en los últimos años [17] y se encuentra asociado a lugares donde han ocurrido derrames o fugas de petróleo.



**Figura 3.** Distribución de Sb, As, Ba, Cr, Co y Zn en los sedimentos superficiales de la bahía de La Habana. Con líneas discontinuas se señalan los niveles de efectos de riesgo bajo (ERB) y moderado (ERM) según la clasificación de la NOAA.

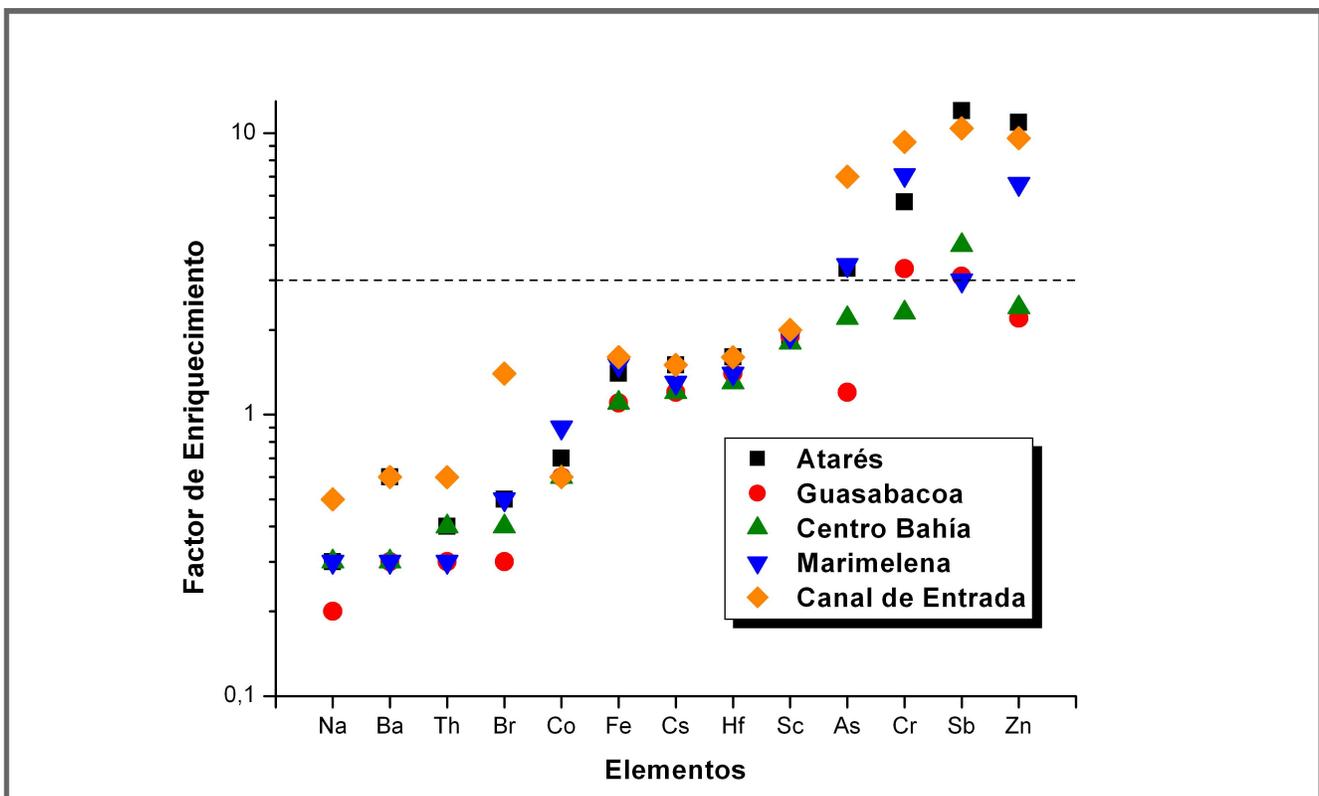
Tanto el cobalto (en toda la bahía excepto las estaciones 9 y 13), como el zinc (en Atarés, canal de entrada y estación 9) también se encuentran en concentraciones muy contaminantes. En el resto de las estaciones ambos aparecen en concentraciones moderadamente contaminadas. El cromo se encuentra en concentraciones moderadamente contaminantes en todas las estaciones, excepto en la 9. En tanto un elemento tan tóxico como el arsénico se encuentra en concentraciones relativamente homogéneas en toda la extensión de la bahía, siendo moderadamente contaminantes en la ensenada de Marimelena (denotando un origen industrial) y en varias de las restantes estaciones en estudio. El antimonio es un elemento asociado normalmente a las mismas fuentes que el plomo, aunque sus valores no superan el nivel de ERM, sí se observa un incremento considerable de su concentración en la ensenada de Atarés, respecto al resto de las zonas de la bahía.

El posible origen natural o antropogénico de los metales pesados, se puede estimar mediante la estandarización de los resultados a un material de fondo, calculando un factor de enriquecimiento (FE) definido como:

$$FE = \frac{\left(\frac{X}{Y}\right)_{muestra}}{\left(\frac{X}{Y}\right)_{fondo}}$$

donde X es la concentración del metal potencialmente enriquecido ; Y es la concentración del elemento de referencia [18]. Un factor de enriquecimiento superior a la unidad significa la existencia de una contribución no natural en la concentración determinada de un elemento. Generalmente los FE inferiores a 3 no se consideran significativos, ya que valores pequeños de FE pueden estar dados por fluctuaciones relativas al fondo natural que se utilice, o por la exactitud y precisión de la técnica analítica que se emplee [19].

El cálculo de FE respecto al Rb como metal de referencia [19] y empleando como fondo natural las concentraciones elementales del clark de sedimentos carbonatados [20] (figura 4), nos muestra valores considerablemente altos para los elementos As, Cr, Sb y Zn, denotando un posible origen antropogénico. En cambio, otros elementos pesados como el Ba y el Co,



**Figura 4.** Factor de enriquecimiento para metales pesados y otros elementos en sedimentos superficiales de la bahía de La Habana, respecto al clark de sedimentos carbonatados. Las concentraciones están normalizadas al Rb. Con línea discontinua se destaca el FE = 3.

aunque se encuentran en concentraciones tóxicas, según la clasificación de la NOAA, evidencian un posible origen natural.

Por lo general, cuando se quiere determinar con mayor precisión el origen o el comportamiento de los metales pesados en sedimentos marinos de un área en particular, se recomienda el empleo, como fondo natural, de concentraciones de elementos pesados correspondientes a sedimentos no contaminados de un área cercana a la de estudio, o el empleo de los resultados del análisis de sedimentos de calas profundas realizadas en la propia área de estudio [21].

La figura 5 muestra los resultados del enriquecimiento en metales pesados de los sedimentos superficiales de la bahía, empleando como fondo natural los resultados de la caracterización elemental por AAN de sedimentos correspondiente a 60 años de antigüedad [22-23] del centro de la bahía ( $FE_{60 \text{ años}}$ ). Como se observa, el As tiene un FE inferior a la unidad, lo que se interpreta como una disminución de vertimientos de ese metal pesado a la bahía, pues su origen nunca es

natural. Tanto el Fe como el Co tienen un FE cercano a la unidad, lo que refuerza el criterio de su origen natural.

Los resultados del  $FE_{60 \text{ años}}$  muestran el carácter antropogénico del Ba, siendo su fuente fundamental (al igual que para el Cr, Sb y Zn) los drenajes domésticos e industriales que vierten en la ensenada de Atarés. Por otra parte, no es despreciable el aporte que realizan los vertimientos a la ensenada de Marimelena a la contaminación por Cr y Zn de la bahía de La Habana.

Los valores obtenidos de  $FE_{60 \text{ años}}$  para el canal de entrada de la bahía evidencian la tendencia a que en sus sedimentos se concentren los metales pesados que se vierten, por vías diferentes. Esto está en correspondencia con los resultados para los ETR.

El resto de los elementos minoritarios y trazas determinados por AAN (Br, Rb, Sc, Hf, Cs, Th y U) se encuentran en concentraciones normales y no evidencian tener un origen antropogénico.

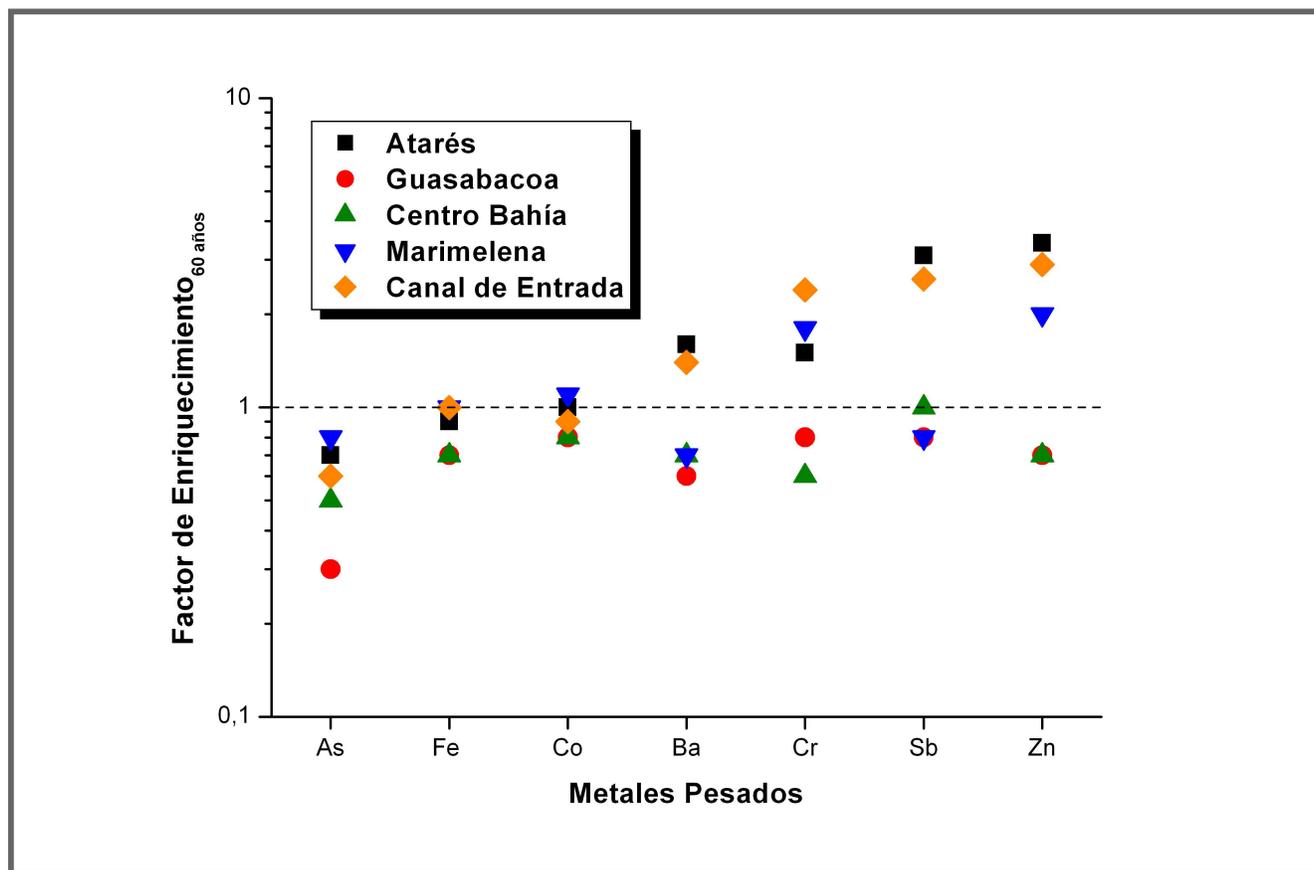


Figura 5. Enriquecimiento en metales pesados en los últimos 60 años de los sedimentos superficiales de la Bahía de La Habana.

## Conclusiones

El Análisis por Activación Neutrónica en su variante instrumental, permitió determinar la concentración de 23 elementos en los sedimentos superficiales de la bahía de La Habana, reportándose, por primera vez, las concentraciones de 9 elementos Tierras Raras. Los valores de concentración de los metales pesados Sb, As, Ba, Cr, Co y Zn se encuentran en niveles de concentración que evidencian diferentes grados de toxicidad. Se comprueba que la contaminación por Sb, Ba, As, Cr y Zn tienen origen antropogénico, siendo los vertimientos existentes en las ensenadas de Atarés y Mariamelena las principales fuentes de contaminación por metales pesados.

## Referencias bibliográficas

- [1] SCHLÖSSER D, BAACKE D, BEUGE P, KRATZ KL. Elemental composition of sediments from a former silver mine in Freiberg/East Germany. *Appl. Rad. and Isotopes*. 1999; 50: 609-614.
- [2] ARPADJAN S, VUCHKOVA L, KOSTADINOVA E. Sorptios af As, Bi, Hg, Sb, Se and S non dithiocarbonate loades polyurethane foam as a preconcentration method for their determination in water samples by simultaneous ICP-AES and ETAAS. *Analyst*. 1997; 122: 243.
- [3] CARDOSO AGA, GERALDO R, et. al. Metal distribution in sediments from the Riberira Bay, Rio de Janeiro-Brazil. *J. Braz. Chem. Soc*. 2001; 12(6): 767-774.
- [4] IAEA. Comparison of nuclear analytical methods with competitive methods. IAEA-TECDOC 435. Vienna: IAEA, 1987.
- [5] GARCIA G, VOLKOV II. NAA of sediments from Batabano Gulf, Cuba. *Gueokhimiya*. 1988; 6: 892.
- [6] GARCÍA MONTERO G. Metodología para el análisis por activación neutrónica de sedimentos marinos de la plataforma de Cuba. *Nucleus* 1988; (4): 12.
- [7] DÍAZ O, GANDARIAS D, CAZALVILLA R, GARCÍA G. Análisis multielemental por activación neutrónica de sedimentos del Golfo de Ana Maria. CEAC-Report 7/90. 1990.
- [8] CAPOTE G, PEÑA B, DÍAZ O, PÉREZ G, HERNÁNDEZ AT. Determinación de los elementos de las tierras raras en sedimentos marinos de las costas noroccidentales cubanas por análisis por activación neutrónica instrumental. *Nucleus*. 1999; (26): 18.
- [9] CAPETILLO N, VIAMONTES JL, LÓPEZ D, GÓMEZE. Bahía de La Habana: La briofauna (ectoprocta) de su canal de acceso. Contribución a la educación y protección ambiental. La Habana: CITMA, 2000. p. 229-233.
- [10] IAEA. Measurement of Radionuclides in Food and the Environment. Technical Reports Series No. 295. Vienna: IAEA, 1989.
- [11] MASON B, MORE CB. Principles of Geochemistry. Fourth Edition. New Delhi: Wiley Eastern Ltd, 1985.
- [12] GORDON GE. Receptor models. *Environ. Sci. Technol*. 1980; 14: 792-800.
- [13] NIPPER MG. The development and application of sediment toxicity tests for regulatory purposes. *Microscale Testing in Aquatic Toxicology: Advantages, Techniques and Practice*. Boca Raton: CRC Press, 1998. p. 631-643.
- [14] MUCHA AP, VASCONCELOS MTSD, BORDALO AA. Macrobenthic community in the Douro estuary: relations with trace metals and natural sediment characteristics. *Environ. Pollution*. 2003; 121: 169-180.
- [15] BUCHMAN MF. NOAA Screening Quick Reference Tables. NOAA HAZMAT Report 99-1. Coastal Protection and Restoration Division. Seattle WA: National Oceanic and Atmospheric Administration, 1999.
- [16] GUERRA GARCIA JM, GARCIA GOMEZ JC. Assessing pollution levels in sediments of a harbour with two opposing entrances. *Environmental implications*. *J. Environ. Management*. 2005; 77: 1-11.
- [17] ELSDON TS, GILLANDERS BM. Temporal variability in Sr, Ca, Ba and Mn in stuarines: implications for reconstructing environmental histories of fish from chemicals in calcified structures. *Estuar. Cstl. Shelf Sci*. 2005; 61: 1-10.
- [18] MIDDELTON R, GRANT A. Heavy metals in the Humber estuary: Scrobicularia clay as a predindustrial datum. *Proc. Yorks Geol. Soc*. 1990; 48: 75-80.
- [19] SINEM ATGIM R, EL-AGHA O, et. al. Investigation of the sediment pollution in Izmir Bay: Trace elements. *Spectrochemical Acta*. 2000; 55 Part B: 1151-1161.
- [20] TUREKIAN KK, WEDEPOHL KH. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Bull Geol Soc Am*. 1961; 72: 175-191.
- [21] VRECA P, DOLENEC T. Geochemical estimation of cooper contamination in the healing mud from Makirina Bay, Central Adriatic. *Environ. Int*. 2005; 31: 53-61.
- [22] DÍAZ RIZO O, GRACIANO AM, NOGUEIRAS CA, et. al. Análisis multielemental de perfiles de sedimentos de la Bahía de La Habana por activación neutrónica. *Contrib. Educ. y Protec. Amb*. 2003; 4: 312-320.
- [23] GELEN A, DÍAZ O, SIMÓN MJ, et. al. Gamma activation analysis of marine sediments at Havana Bay, Cuba. *J. Radioanal. and Nucl. Chem*. 2003; 256 (3): 561-564.

Recibido: 25 de agosto de 2008

Aceptado: 23 de octubre de 2008

### In memoriam

Durante el proceso de arbitraje, edición e impresión del presente trabajo, falleció repentinamente, el **Profesor Dr. Jesús Soto Torres**, Catedrático de la Universidad de Cantabria, Profesor Invitado del InSTEC y gran amigo de Cuba. El doctor Soto Torres fue árbitro de nuestra revista por más de 10 años. Su recuerdo perdurará en nuestra memoria.