



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA Y FISICOQUÍMICA

LABORATORIO DE QUÍMICA DE LA ATMÓSFERA

**EVOLUCIÓN DE LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA ANTÁRTICA POR
MATERIAL PARTICULADO: BIOMONITOREO DE LÍQUENES.**

Memoria para optar al Título Profesional de Químico.

NATHALY JOHANNA ANDREA GODOY HIDALGO

PROFESOR GUÍA: PROF. DRA. M. MARGARITA PRÉNDEZ BOLÍVAR

SANTIAGO, CHILE

2018



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA Y FISCOQUÍMICA

LABORATORIO DE QUÍMICA DE LA ATMÓSFERA

**EVOLUCIÓN DE LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA ANTÁRTICA POR
MATERIAL PARTICULADO: BIOMONITOREO DE LÍQUENES.**

Memoria para optar al Título Profesional de Químico.

NATHALY JOHANNA ANDREA GODOY HIDALGO

Directora de Memoria:

Dra. M. Margarita Préndez Bolívar

Comisión de Evaluación:

Dr. Pablo Richter Duk

Dr. Francisco Hervé Allamand

Dedicatoria:

A mi madre y mis tíos, Brígida y Juan Carlos.

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a mi madre, por sus enseñanzas, sin las cuales esto no hubiese siquiera comenzado, por lo que le debo la parte más importante de mi vida y en todas sus etapas, los inicios.

Después de ella, a todos quienes han estado en su sucesión, en el camino, que todos quienes serán mencionados aquí saben que no ha sido fácil. Quiero agradecer a mi familia, a ellos que me acogieron: mi tía Brígida y mi tío Juan Carlos por su paciencia, apoyo y ánimo para no abandonar nunca, recordarme que lo que se inicia se termina y que aunque demoren, las recompensas llegan. A mis hermanos, Alejandro por todas las bromas y apañe, por prestarme ropa cuando hacía falta y acogerme siempre; a Bryan por las conversaciones, por estar ahí sin hacer mucho ruido y escucharme cuando no había nadie más que lo hiciera; a Juan Carlos, por las discusiones y el espacio, que es más de lo que otros han hecho. A Francisca, por ser un respiro cuando a veces me ahogaba y necesitaba una mano. A Alejandra, por ser ese ser de entendimiento y hermandad, con quien comparto dolores y por sobre todo algunas cicatrices.

Fuera de mi familia hay mucha gente a la que le debo más que las gracias, así que quien se quede fuera, es porque me quedo sin hoja, no porque no los considere. Quiero agradecer a los de lab 407, Benito, Tiare, Mono, Parra, Soffi, Negro, Vicho, Pato, profe Pedro y profe Zolezzi (Q.E.P.D), por todos los buenos ratos, por el apoyo, las convivencias, y todo lo que se nos viene. A mis compañeros de laboratorio, Raúl, Edgardo, Iván y en especial a Claudia, por los días compartidos, las conversaciones, los consejos y las críticas, los cafés y toda su amabilidad, siempre. A mi profe, Margarita, que pucha que la quiero y admiro, por todo lo aprendido académicamente como lo no académico, por la PACIENCIA (sí, con mayúsculas), por el apoyo, la comprensión y la guía, que harta falta que me hacía. A la profe Bertha, de México, por recibirme, acogerme e incorporarme en una tierra extraña, que se volvió familiar gracias a ella y los suyos. A la profe Else por darme unos de los mejores consejos que he recibido, en uno de los peores momentos académicos que tuve. Al profe Zanocco, por mostrarme que quizás no era tan mala en química como creía, además de junto al profe Aguirre, profe Ramiro y mi profe, darme una gran mano en un momento muy difícil. También dar las gracias a esos amigos que me deja la U, Bárbara, Tiare, Ricardo, que nos une algo más que el compañerismo, o quizás es compañerismo para la vida. También a los Quimisaurios, que esas juntas son memorables y dejaron un cariño especial, que cuando nos vemos siempre vuelve.

Finalmente, agradecer al Laboratorio de Química de la Atmósfera por acogerme en mi trabajo de investigación, al Químico Raúl Fuentealba Poblete por su ayuda al realizar los Análisis por Activación Neutrónica, al Laboratorio de Microscopía de la ENES de la UNAM en Morelia y al laboratorio de Paleomagnetismo de la Facultad de Geología de la U. de Chile y al proyecto REDES-Conicyt 140176 por contribuir a la realización de esta Memoria.

Resumen

La Antártica es el continente geográficamente más aislado del planeta. De acuerdo con el Tratado Antártico está dedicado sólo a la ciencia y a la paz. En este contexto, alberga varios asentamientos humanos dedicados a la investigación científica. Un sitio importante es la isla Rey Jorge, en el extremo norte de la Península Antártica. En ella, la península Fildes es un sitio con alta densidad de asentamientos, pero también rico en diversidad biológica, por lo que la proximidad de las actividades humanas podría afectar negativamente los ecosistemas locales, razones que sustentan esta investigación.

En esta Memoria se utilizó el biomonitoreo con el líquen *Usnea aurantiacoatra* y los suelos que lo sustentan para evaluar una eventual contaminación atmosférica por material particulado. Se estudiaron tres sitios de la Península Fildes que presentan diferentes grados de proximidad a posibles fuentes locales. Con el objeto de preservar las muestras de carácter único e irremplazable, se utilizaron técnicas no destructivas de análisis elemental: Fluorescencia de Rayos X portátil, Análisis por Activación Neutrónica Instrumental, Microscopía Electrónica de Barrido con Espectrometría de Dispersión de Energía de rayos X y Susceptibilidad Magnética (magnetismo ambiental). La información recabada muestra tres resultados importantes: 1) los tres sitios estudiados están expuestos a recibir contaminación tanto local como lejana; 2) hay relación directa entre el nivel de contaminación y la proximidad de fuentes antropogénicas locales; 3) está más afectado por las posibles fuentes lejanas el sitio más aislado de fuentes locales. Las probables fuentes de la contaminación encontrada son los motores diésel (emisiones lejanas y locales) y el desgaste de partes de aeronaves (emisiones locales).

Abstract

Antarctica is the most geographically isolated continent of the world. According to Antarctic Treaty, Antarctica is just devoted to science and peace. In this context, there are several facilities dedicated to scientific research. An important place is King George Island located at the north of Antarctic Peninsula where Fildes Peninsula has a rich biological diversity; however, it is also a place with high density of scientific facilities. Therefore, the proximity human activities could negatively affect the local ecosystems. These are some of the reasons supporting this research.

In this work lichen *Usnea aurantiacoatra* and the supporting soils were used as biomonitors in order to assess an eventual atmospheric pollution due to particulate matter. In Fildes Peninsula three sites with different proximity to possible local particulate matter sources were studied. To preserve the samples, which are unique and irreplaceable, non-destructive elemental analytical techniques were used: portable X-Ray Fluorescence, Instrumental Neutron Activation Analysis, Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, and Magnetic Susceptibility (environmental magnetism). Data show three main results: 1) the three studied sites are exposed to particulate matter coming from both local and long range sources; 2) there is a direct relationship between the particulate matter deposited and the proximity to human facilities at the studied sites; 3) the most isolated studied site is more susceptible to particulate matter pollution coming from distant sources. The most probable pollution sources are diesel fuel engines (both, long- and local range emissions) and wear of aircraft parts (local emissions).

Índice de contenidos

Resumen	v
Abstract.....	vi
1.- Introducción.....	1
2.- Objetivos.....	3
2.1.- Objetivo General	3
2.2.- Objetivos Específicos	3
3.- Marco Teórico.....	4
3.1.- Antecedentes generales	4
3.2.- Península Fildes, isla Rey Jorge, Antártica.....	5
3.3.- Líquenes como biomonitores	6
3.4.- Material particulado (MP).....	8
3.5.- Técnicas analíticas no destructivas	9
3.5.1.- Magnetismo ambiental: susceptibilidad magnética y superparamagnetismo	9
3.5.2.- Fluorescencia de rayos X portátil (FRX-p)	13
3.5.3.- Análisis por Activación Neutrónica Instrumental (AANI)	14
3.5.4.- Microscopía Electrónica de Barrido con Espectrometría de Dispersión de Energía de rayos X (MEB-EDS).....	15
3.6.- Estudios Anteriores	18
4.- Materiales y método	20
4.1.- Materiales	20
4.1.1.- Materiales	20
4.1.2.- Patrones	20

4.1.3.- Equipos.....	20
4.2.- Métodos	21
4.2.1.- Sitios de muestreo	21
4.2.2.- Muestreos	22
4.2.2.1.- Muestreo de líquenes.....	22
4.2.2.2.- Muestreo de suelos	23
4.2.3.- Métodos de análisis físicos y químicos	23
4.2.3.1.- Fluorescencia de Rayos X portátil (FRX-p).....	23
4.2.3.2.- Análisis por Activación Neutrónica Instrumental (AANI)	24
4.2.3.3.- Susceptibilidad magnética	25
5.- Resultados y Discusión	27
5.1.- Sitio Ardley	27
5.1.1.- Suelos	27
5.1.2.- Líquenes	31
5.2.- Sitio LARC	34
5.2.1.- Suelos	34
5.2.2.- Líquenes.	36
5.3.- Sitio Aeródromo	39
5.3.1.- Suelos.	39
5.3.2.- Líquenes	43
6.- Conclusiones.....	52
Bibliografía.....	54
7.- Anexos.....	60

Índice de figuras

Figura 1: Ubicación de la península Fildes (62°08'S- 62°14'S; 59°02'O- 58°51'O) en isla Rey Jorge, Península Antártica.	6
Figura 2: a) Liqueen de la especie <i>Usnea aurantiacoatra</i> ; b) campo de líquenes en isla Rey Jorge, Antártica.	7
Figura 3: Magnetización neta al aplicar un campo magnético externo; modificado de Thompson y Oldfield, 1986.	11
Figura 4: a) esquema del principio de medición por Fluorescencia de Rayos X (Tomachuk y Martins, 2012); b) diagrama en que se muestran las transiciones comunes que producen rayos X; las líneas más intensas se señalan por flechas más gruesas (Skoog <i>et al.</i> , 2008). .	14
Figura 5: Diagrama de energía para el decaimiento del ²⁸ Al; primero se emite una partícula β ⁻ , obteniéndose ²⁸ Si* (Si excitado) y posteriormente se emite un rayo γ, alcanzando la estabilidad en ²⁸ Si (Alfassi, 1994).	15
Figura 6: Respuestas que genera la interacción del haz de electrones incidente y la muestra analizada mediante microscopía electrónica de barrido (Skoog <i>et al.</i> , 2008).	16
Figura 7: Esquema de un microscopio electrónico de barrido con detección de electrones y rayos X (Skoog <i>et al.</i> , 2008).	17
Figura 8: sitios de muestreo de la península Fildes e Isla Ardley utilizados en esta Memoria.	22
Figura 9: a) Portamuestras y b) equipo de fluorescencia de rayos X portátil con blindaje en su parte superior.	24
Figura 10: a) susceptibilómetro Bartington MS2 con sensor MS2B. b) Portamuestras cúbicos con muestras de suelo y líquenes antárticos.	25
Figura 11: a) Microscopio electrónico de barrido con detector EDS. b) Portamuestras con muestras de suelo, metalizadas con oro.	26
Figura 12: a) susceptibilidad magnética a baja frecuencia medida a suelos de Ardley, expresada en m ³ kg ⁻¹ . b) Resultados del porcentaje de susceptibilidad magnética dependiente de la frecuencia.	27
Figura 13: Micrografía de suelo de Ardley, año 1997 y espectros EDS de tres puntos analizados.	30

Figura 14: Susceptibilidad magnética a baja frecuencia medida en líquenes <i>Usnea aurantiacoatra</i> de Ardley.	31
Figura 15: Micrografías de superficies de líquenes de Ardley muestreados en a) 1999 y b) 2006.	32
Figura 16: a) susceptibilidad magnética a baja frecuencia, expresada en m^3kg^{-1} . b) Porcentaje de la susceptibilidad magnética dependiente de la frecuencia en suelos de LARC.....	34
Figura 17: Susceptibilidad magnética a baja frecuencia medida en el líquen <i>Usnea aurantiacoatra</i> del sitio LARC, expresada en m^3kg^{-1}	36
Figura 18: Micrografías de superficies de líquenes del sitio LARC de los años a) 1997, b) 2006 y c) 2010.	37
Figura 19: Micrografía de líquen del sitio LARC y espectros EDS de tres puntos analizados.....	38
Figura 20: a) Susceptibilidad magnética a baja frecuencia, expresada en m^3kg^{-1} y b): Porcentaje de la susceptibilidad magnética dependiente de la frecuencia para muestras suelos de Aeródromo de los años 1997, 1998 y 2006.	40
Figura 21: Micrografía de suelo de Aeródromo año 1997, obtenida mediante MEB-EDS.	42
Figura 22: Micrografía de muestras de suelo de Aeródromo, año 1997. Se muestran dos puntos a los que se les analizó su concentración elemental mediante EDS.	43
Figura 23: Susceptibilidad magnética a baja frecuencia, expresada en m^3kg^{-1} , medida en líquenes de la especie <i>Usnea aurantiacoatra</i> del sitio Aeródromo.	43
Figura 24: Micrografías de líquenes de Aeródromo de los años a) 1997, b) 1998 y c) 2006, obtenidas mediante MEB-EDS.....	44
Figura 25: Micrografía de líquen de Aeródromo, año 1997 y espectro EDS de una partícula analizada.	45
Figura 26: Micrografías del sitio LARC, año 2010 y espectros EDS de una partícula analizada dos veces, cuyo primer resultado fue erróneo.	50

Índice de cuadros

Cuadro 1: Concentraciones elementales, expresadas en mgkg^{-1} , obtenidas mediante Fluorescencia de Rayos X portátil en las muestras de suelos de Ardley de 1997 y 1998...	28
Cuadro 2. Concentraciones elementales de las muestras de suelos del sitio Ardley, expresadas en mgkg^{-1} , obtenidas mediante Análisis por Activación Neutrónica Instrumental.	29
Cuadro 3: Concentraciones elementales promedio de las superficies del líquen <i>Usnea aurantiacoatra</i> (n=12) y suelos (n=3) obtenidas mediante EDS. Los resultados se expresan en porcentajes de masa (Wt%).....	31
Cuadro 4. Concentraciones elementales de partículas depositadas sobre suelo (Partícula 1 y 2) y sobre líquenes <i>Usnea aurantiacoatra</i> (Partículas 3, 4 y 5) del sitio Ardley, obtenidas mediante EDS. Concentraciones expresadas en porcentaje de masa (Wt%).....	33
Cuadro 5. Concentraciones elementales de las muestras de suelos de LARC de los años 1997 y 1998, expresadas en mgkg^{-1} , determinadas mediante Fluorescencia de Rayos X portátil.....	35
Cuadro 6. Concentraciones elementales de las muestras de suelos de LARC, expresadas en mgkg^{-1} determinadas mediante Análisis por Activación Neutrónica Instrumental.	35
Cuadro 7. Concentraciones elementales de nueve partículas depositadas sobre líquenes de la especie <i>Usnea aurantiacoatra</i> , analizadas mediante EDS. Los resultados se expresan en porcentaje de masa (Wt%).....	39
Cuadro 8. Concentraciones elementales de las muestras de suelos del sitio Aeródromo de los años 1997 y 1998, expresadas en mgkg^{-1} obtenidas mediante Fluorescencia de Rayos X portátil.....	40
Cuadro 9. Concentraciones elementales, expresadas en mgkg^{-1} , de las muestras de suelos del sitio Aeródromo de los años 1997, 1998 y 2006, obtenidas mediante Análisis por Activación Neutrónica Instrumental.....	41
Cuadro 10. Concentraciones elementales de partículas depositadas en suelos (Partículas 15 y 16) y líquenes (Partículas 17, 18, 19 y 20) del sitio Aeródromo. Las concentraciones obtenidas mediante EDS, se expresan en porcentaje de masa (Wt%).....	46

1.- Introducción

La Antártica es el continente más prístino y único en la Tierra, aislado completamente de los otros continentes por el Océano del Sur y el vórtice ciclónico circumpolar (Mishra *et al.*, 2004). Debido a dichas características el material de esta área del planeta se trata como material de referencia en estudios de cambios ambientales globales (Olech *et al.*, 1998). Cuenta con una superficie aproximada de 14 millones de km² y sólo alrededor de un 0,4% de su superficie se encuentra libre de hielo, especialmente en los meses de verano (Brander, 2001). El área de Fildes (62°08' - 62°14' S, 59°02' - 58°51' O) se compone de la península Fildes, la Isla Ardley y las islas dentro de los 0,5 km cercanos a la costa. Se ubica en el sector suroeste de la isla Rey Jorge en el archipiélago de las Shetland del Sur y representa una de las áreas libres de hielo más grande en la Antártica marítima; esta región se caracteriza por su alta biodiversidad y alberga dos Zonas Antárticas Especialmente Protegidas (ZAEPs) (Braun *et al.*, 2012). Actualmente esta región cuenta con 6 bases científicas y un aeródromo (COMNAP, 2017).

Si se tiene en consideración que en los sitios libres de hielo es en donde conviven la flora y la fauna terrestre y costera antárticas con el ser humano y sus actividades, es probable que estas últimas produzcan en el ambiente circundante modificaciones mayores a lo considerado a priori (Brander, 2001).

La mayor parte de las áreas libres de hielo en isla Rey Jorge están cubiertas por abundante vegetación, dominada por plantas menores como musgos y líquenes (Lim *et al.*, 2009). Los líquenes son un grupo único de organismos que se estudian como grupo independiente debido a que la unidad simbiótica que los compone se comporta de forma totalmente distinta a sus

organismos constituyentes. Estos organismos simbióticos son muy sensibles a los cambios ambientales, especialmente a la contaminación atmosférica, ya que incorporan y acumulan sustancias directamente del aire o del suelo en su sistema, sin ningún tipo de mecanismo de filtración y al ser perennes pueden entregar información integrada sobre los niveles de contaminación durante todo su crecimiento (Olech *et al.*, 1998). Debido a que las concentraciones de metales pesados en los talos de los líquenes parecen estar directamente correlacionadas con los niveles de contaminación, han sido extensamente utilizados como biomonitores de elementos traza en el aire (Lim *et al.*, 2009).

Con el objeto de cuidar el ambiente antártico, su biodiversidad y sus recursos naturales, en la presente Memoria se utilizan técnicas no destructivas para evaluar la eventual contaminación atmosférica por material particulado utilizando líquenes como biomonitores, para así recabar la mayor cantidad de información antes de recurrir a la destrucción de las muestras, debido al carácter único, invaluable e irremplazable de ellas.

2.- Objetivos

2.1.- Objetivo General

Evaluación del cambio en el tiempo de las concentraciones elementales en líquenes y suelos de la península Fildes, isla Rey Jorge, Península Antártica.

2.2.- Objetivos Específicos

- Evaluar técnicas no destructivas para determinar concentraciones elementales y de partículas magnéticas en líquenes y suelos de la península Fildes.
- Cuantificar en líquenes y suelos las concentraciones elementales y de partículas magnéticas en diferentes años y sitios de la península Fildes.
- Postular las posibles fuentes de los contaminantes encontrados mediante las técnicas utilizadas.

3.- Marco Teórico

3.1.- Antecedentes generales

El continente antártico cuenta con una superficie de 14.062.500 km², de los cuales sólo 45.000 km² se encuentran libres de hielo; cuenta con el 90% del hielo del mundo y debido a su posición geográfica ejerce una influencia predominante sobre los sistemas criogénico y atmosférico global y del hemisferio sur (Ugolini y Bockheim, 2008).

A pesar de ser un lugar aislado, de difícil acceso y considerado uno de los sitios más limpios de todo el planeta, la Antártica cuenta con asentamientos humanos consistentes en 80 bases científicas, las cuales pueden llegar a albergar 4.435 personas en verano y 3.488 personas en invierno. También cuenta con 7 aeródromos (6 temporales y 1 permanente) además de 4 refugios, 11 campamentos, 2 depósitos y 1 laboratorio (COMNAP, 2017) distribuidos principalmente alrededor del continente, en las costas del llamado Océano Antártico.

Dentro del Protocolo de Protección Ambiental del Tratado Antártico, la Antártica se ha designado formalmente como “una reserva natural dedicada a la ciencia y a la paz”. En este protocolo se especifican medidas para regular la actividad humana en el continente y así ampliar, complementar y fortalecer la protección del ambiente y los ecosistemas antárticos (Cabrita *et al.*, 2017).

En la Antártica es posible evidenciar la contaminación global debido a la circulación general de la atmósfera y las corrientes oceánicas. Los contaminantes persistentes en la atmósfera demoran alrededor de un año en distribuirse horizontalmente en la tropósfera y, dentro de las distintas fracciones que componen el material particulado, la de mayor persistencia en la atmósfera es la fracción de tamaño de partícula entre 0,1 y 2,5 µm de diámetro, ya que los

mecanismos de remoción (depositación seca, depositación húmeda y reacciones químicas) son menos eficientes en esta fracción del material particulado, tendiendo a acumularse en la atmósfera (Seinfeld y Pandis, 2006).

Gran parte de las especies vegetales y animales de Antártica son endémicas y pueden ser más sensibles y vulnerables a la contaminación que aquéllas de otras regiones del planeta, por lo que bajas concentraciones de contaminantes pueden tener efectos mucho mayores sobre los frágiles ecosistemas locales (Li *et al.*, 2016). Además, el sector norte de la Península Antártica y las islas circundantes especialmente, han estado bajo presión por las actividades humanas desde el siglo XIX y crecientemente durante las últimas décadas (Cabrita *et al.*, 2017).

3.2.- Península Fildes, isla Rey Jorge, Antártica

Al norte de la Península Antártica se ubica el archipiélago de las islas Shetland del Sur, en donde destaca la isla Rey Jorge al ser la más grande de ellas y concentrar un gran número de asentamientos. La península Fildes se encuentra en el sector suroeste de la isla Rey Jorge y junto a Isla Ardley representan una de las mayores áreas libres de hielo en la Antártica marítima (Braun *et al.*, 2012; Peter *et al.*, 2013) (Figura 1). Estos sitios han sido reconocidos por su alta biodiversidad y valor histórico y geológico con dos Zonas Antárticas Especialmente Protegidas (ZAEP), ZAEP N° 125 correspondiente a la península Fildes y ZAEP N° 150 correspondiente a Isla Ardley ubicada en Bahía Fildes (SAT, 2009; Cabrita *et al.*, 2017). En la península Fildes se emplazan las bases científicas Artigas (Uruguay), Bellingshausen (Rusia), Gran Muralla (China), Eduardo Frei Montalva (Chile), Julio Escudero (Chile), Ripamonti (Chile) y el aeródromo Teniente Rodolfo Marsh Martin

(COMNAP, 2017), lo que la convierte en un importante centro de actividad logística para la Península Antártica.

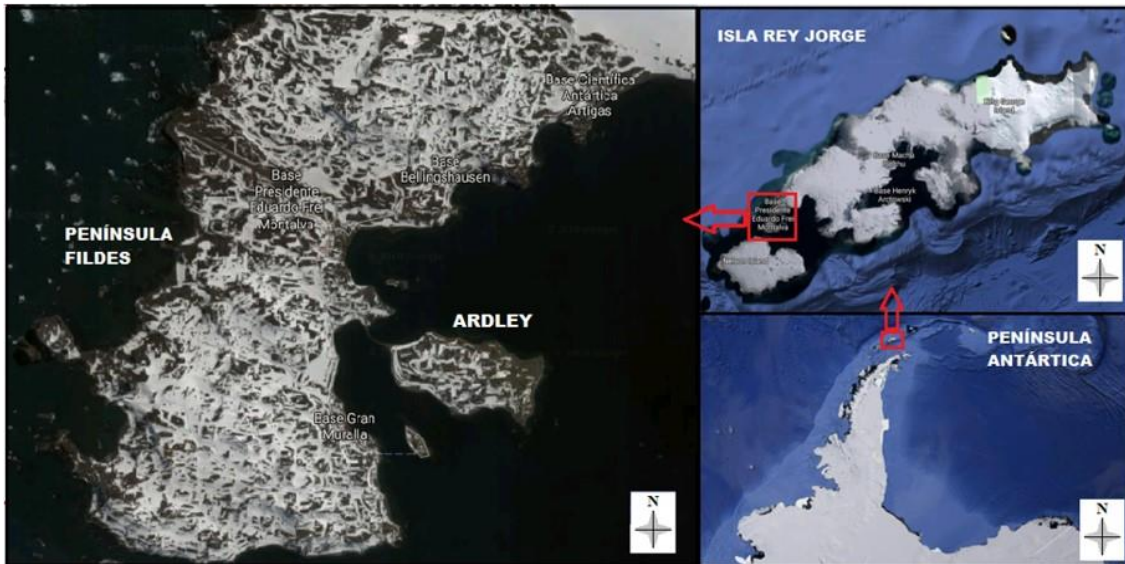


Figura 1: Ubicación de la península Fildes ($62^{\circ}08'S$ - $62^{\circ}14'S$; $59^{\circ}02'O$ - $58^{\circ}51'O$) en isla Rey Jorge, Península Antártica.

3.3.- Líquenes como biomonitores

Los líquenes (Figura 2) son organismos simbióticos entre un hongo y un alga o una cianobacteria. En esta asociación el alga provee los nutrientes al ser capaz de hacer fotosíntesis, mientras que el hongo entrega agua y minerales (Conti y Cecchetti, 2001). Los líquenes tienen una dependencia a gran escala del ambiente que los rodea; para su nutrición, disuelven minerales del sustrato que los sostiene a través de los ácidos liquénicos y además interceptan materiales atmosféricos alogénicos disueltos en las precipitaciones húmedas o secas, o las emisiones gaseosas; su fisiología les permite absorber indiscriminadamente una gran variedad de especies químicas desde el aire a través de toda su superficie; además, su recambio metabólico y crecimiento son lentos (Skye 1979; Conti y Cecchetti, 2001; Kularatne y De Freitas, 2013).

Debido a las características mencionadas y su gran adaptabilidad en ambientes contaminados, ciertas especies de líquenes se usan como biomonitores y/o bioindicadores por dos vías diferentes:

1. Mediante seguimiento de las especies presentes en un área específica a través del muestreo individual de especies de líquenes y mediciones de los contaminantes acumulados en los talos;
2. mediante líquenes trasplantados desde un área no contaminada a una contaminada, cuantificando los cambios morfológicos en los talos del liquen y/o evaluando los parámetros fisiológicos, y/o evaluando la bioacumulación de los contaminantes (Seaward, 1993; Conti y Cecchetti, 2001; Nash III, 2008).

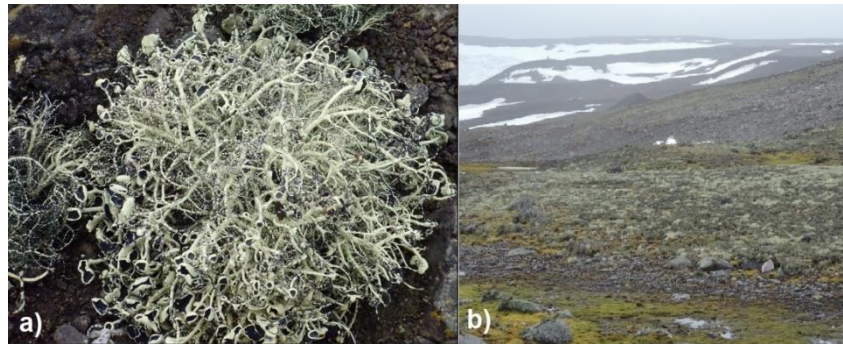


Figura 2: a) Líquen de la especie *Usnea aurantiacoatra*; b) campo de líquenes en isla Rey Jorge, Antártica.

Al usar los líquenes mediante seguimiento de una especie presente en un área determinada (biomonitoreo), es necesario evaluar la contribución del sustrato en que crecen para así determinar de forma aislada la contribución atmosférica en la nutrición y acumulación de contaminantes en los talos.

3.4.- Material particulado (MP)

La materia sólida que compone el suelo, los componentes metálicos antropogénicos y los materiales biogénicos naturales suelen denominarse “polvo”. Las partículas dentro de la clase de partículas poco solubles abarcan también carbón negro, polvo de minas de carbón y dióxido de Ti (Rai, 2013). El material particulado (MP) en el aire se informa como la masa de partículas de diámetro aerodinámico igual o menor a tamaños determinados, por unidad de volumen. Los diámetros más utilizados son 10 y 2,5 μm (MP₁₀ y MP_{2,5}) debido a las consecuencias en salud humana que conlleva su inhalación. Es de especial preocupación el MP_{2,5} debido a que es capaz de atravesar las barreras pulmonares y llegar al sistema circulatorio (OMS, 2006; OMS 2018).

Las fuentes del MP pueden ser naturales o antropogénicas. Las fuentes de emisión naturales pueden incluir procesos como erupciones volcánicas, incendios forestales y tormentas de arena. La contaminación antropogénica abarca los procesos de combustión usados para calefacción, producción de energía, industria y tráfico vehicular (Rai, 2013). El MP, dependiendo de su tamaño, puede viajar largas distancias antes de depositarse en un sitio; las partículas gruesas de hasta 10 μm pueden viajar entre 1 y 10 km, las partículas de diámetro aerodinámico $\leq 2,5 \mu\text{m}$ pueden viajar entre 100 y 1000 km (Kim *et al.*, 2015) y por lo tanto depositarse en sitios muy alejados de sus fuentes de emisión. La naturaleza de estas partículas, composición química, forma, tamaño, proveerá la información para determinar sus fuentes de emisión. En el caso de la Antártica diversos investigadores han informado la existencia de partículas provenientes de sitios lejanos a ella, como Soyol-Erdene *et al.* (2011) quienes a partir del análisis de los elementos del grupo del platino (Pt, Ir y Rh) en muestras de nieve observaron incrementos de las concentraciones de estos elementos a profundidades

correspondientes a períodos en que ocurrieron erupciones volcánicas; Vega (2008) a partir del análisis de aniones en testigos de hielo (concentraciones F^- y SO_4^{2-} , sulfato no marino, por sus siglas en inglés) evidenció la probable contribución de erupciones volcánicas, de índole tanto global como local.

Una serie de investigadores (Hunt *et al.*, 1984; Flanders, 1994; Morris *et al.*, 1995; Matzka y Maher, 1999; Maher *et al.*, 2008; Chaparro *et al.*, 2013; Castañeda-Miranda *et al.*, 2014) han informado que el MP urbano puede contener partículas magnéticas. Éstas derivan de la presencia de impurezas de Fe, las cuales forman un residuo no volátil después de la combustión, a menudo una mezcla de óxidos de Fe fuertemente magnéticos (similar a la magnetita, Fe_3O_4) y débilmente magnéticos (similar a la hematita, αFe_2O_3). La magnetita ha sido identificada específicamente como un componente derivado de la combustión procedente de los materiales del tubo de escape de vehículos (Muñoz *et al.*, 2017). Partículas relacionadas a la combustión en vehículos vía emisiones del tubo de escape y abrasión o corrosión del motor y material del cuerpo del vehículo, pueden generar partículas magnéticas no esféricas. Aparte de las emisiones vehiculares, otras fuentes naturales, como roca pulverizada, polvo de las calles, sedimentos y otros, pueden contribuir al material particulado magnético en la atmósfera (Rai, 2013).

3.5.- Técnicas analíticas no destructivas

3.5.1.- Magnetismo ambiental: susceptibilidad magnética y superparamagnetismo

La susceptibilidad magnética es una medida de la facilidad con la que un material puede ser magnetizado. Cuando en presencia de un campo aplicado H se induce una magnetización M

en un volumen determinado de material de susceptibilidad k , se tiene que la susceptibilidad volumétrica se define por la relación mostrada en la Ec.1

$$k = M/H \quad \text{Ec. 1}$$

Usando esta definición tenemos que la susceptibilidad volumétrica k es adimensional, ya que tanto la magnetización M como el campo aplicado H tienen unidades de Am^{-1} . La susceptibilidad específica de masa se define como la susceptibilidad volumétrica dividida por la densidad del material,

$$\chi = k/\rho \quad \text{Ec. 2}$$

y sus unidades son m^3kg^{-1} , recíprocas a las unidades de densidad. La susceptibilidad se mide generalmente a campos pequeños, de fuerza menor a 1 mT; a la intensidad de estos pequeños campos magnéticos se ha encontrado que la susceptibilidad magnética es razonablemente independiente de la intensidad del campo aplicado (Thompson y Oldfield, 1986).

Al medir la susceptibilidad magnética de una muestra, se obtiene como resultado la suma de las susceptibilidades de sus diferentes componentes, es decir del material diamagnético, paramagnético, ferrimagnético, ferromagnético y antiferromagnético.

Si a un material diamagnético se le aplica un campo magnético externo, los electrones se alinean en dirección opuesta a la del campo aplicado, generando una débil magnetización negativa; en un material paramagnético, los dipolos magnéticos presentes se alinean paralelamente al campo magnético aplicado, generando una leve magnetización positiva. En ambos casos la magnetización generada cesa al remover el campo magnético externo.

En el caso de los minerales ferromagnéticos, al quitar el campo magnético externo ellos mantienen una magnetización medible, ya sea remanente o permanente, provocada por la fuerte interacción de los espines de átomos vecinos. Dependiendo del ordenamiento de los dominios magnéticos (serie de átomos cuyos momentos magnéticos están alineados de forma paralela) el mineral puede poseer una magnetización inicial o no, pero al aplicar un campo magnético externo, los espines de los átomos se ordenarán de tal forma que se minimice la energía de intercambio magnético, esto es, de forma paralela o antiparalela a la dirección del campo aplicado. A partir de esto, se pueden dar tres situaciones generales (Figura 3):

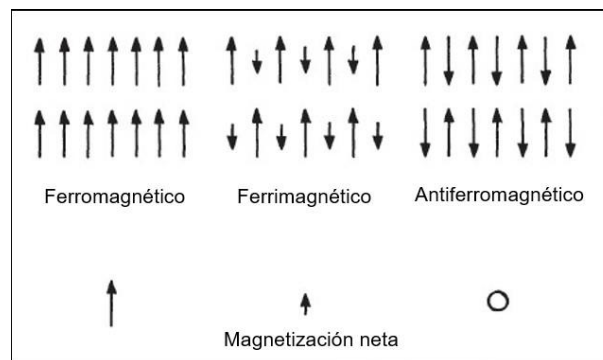


Figura 3: Magnetización neta al aplicar un campo magnético externo; modificado de Thompson y Oldfield, 1986.

- que los espines se alineen de forma paralela al campo magnético externo, dando lugar al fenómeno de ferromagnetismo en sentido estricto. Ejemplo característico: Fe puro.
- Que los espines se alineen paralela y antiparalelamente al campo aplicado, pero que la magnitud sea mayor en el sentido del campo externo, dando lugar al fenómeno de ferrimagnetismo. Esto ocurre principalmente en los óxidos de Fe.
- Que haya espines que se alineen paralela y otros antiparalelamente al campo magnético aplicado, siendo esta distribución igual en ambos sentidos provocando el fenómeno de antiferromagnetismo. En este caso la magnetización neta será cero.

La respuesta magnética de cada mineral depende en gran medida del ordenamiento de la red cristalina que lo compone, por lo tanto, la susceptibilidad total de las muestras analizadas, si son heterogéneas, dependerá de los minerales que la compongan, del tamaño de los granos magnéticos, de su forma y de la concentración relativa de cada uno.

En una muestra magnética puede haber granos magnéticos de diferente tamaño; si los granos ferro o ferrimagnéticos son extremadamente pequeños, aproximadamente entre 1-20 nm de diámetro, en presencia de un campo magnético aplicado su comportamiento será similar al mineral paramagnético, pero mucho más fuerte llamado superparamagnetismo. Esto se puede evidenciar, por ejemplo, al medir la susceptibilidad de los granos superparamagnéticos (SP), la que resulta ser mucho mayor que la de una cantidad equivalente de mineral magnético de granos más grandes. Es posible determinar la concentración relativa de este mineral en una muestra magnética al medir la susceptibilidad magnética de la muestra a baja frecuencia (κ_{LF}) y a alta frecuencia (κ_{HF}); al aumentar la frecuencia del campo magnético aplicado los granos SP no alcanzarán un equilibrio, por lo que la susceptibilidad magnética a alta frecuencia disminuirá respecto a la obtenida al aplicar un campo magnético a baja frecuencia. A partir de la medición de la susceptibilidad a baja y alta frecuencia, es posible obtener el porcentaje de la susceptibilidad dependiente de la frecuencia ($\% \chi_{FD}$):

$$\% \chi_{FD} = \left(\frac{\kappa_{LF} - \kappa_{HF}}{\kappa_{LF}} \right) \times 100 \quad \text{Ec. 3}$$

con lo que se puede determinar cualitativamente la presencia de partículas superparamagnéticas de acuerdo con las siguientes relaciones (Dearing, 1999):

- $\% \chi_{FD} \leq 2\%$: nula o escasa presencia de granos SP (<10%);

- $2\% < \% \chi_{FD} \leq 10\%$: presencia de granos SP mezclados con granos más grandes;
- $10\% < \% \chi_{FD} \leq 14\%$: predominancia de granos SP (>75%);
- $\% \chi_{FD} \geq 14\%$: valores raros, mediciones erróneas, muestras débiles o contaminación.

3.5.2.- Fluorescencia de rayos X portátil (FRX-p)

La fluorescencia de rayos X es una técnica de análisis multielemental que permite determinar los elementos químicos desde el azufre en adelante (USEPA, 2007) y, dependiendo del equipo utilizado es posible determinar fósforo. Esta técnica se basa en la medición de la intensidad de los rayos X característicos de cada elemento químico que compone la muestra (Ribeiro *et al.*, 2017).

El principio de esta técnica se basa en irradiar la muestra con rayos X y excitar los electrones de los orbitales cercanos al núcleo (principalmente del nivel energético K, el más cercano) generando una vacancia. Como este estado es energéticamente inestable, un electrón de un nivel energético superior ocupará la vacancia generada anteriormente, emitiendo un rayo X característico (Figura 4a) cuya energía es específica para cada elemento y para cada transición dependiendo de la vacancia generada y el nivel energético de procedencia del electrón que se mueve para ocuparla (Figura 4b).

Por lo tanto, cada elemento tiene una firma espectral característica siendo el valor del nivel energético característico (keV) usado para la identificación elemental y la intensidad de la fluorescencia para su cuantificación (Ribeiro *et al.*, 2017).

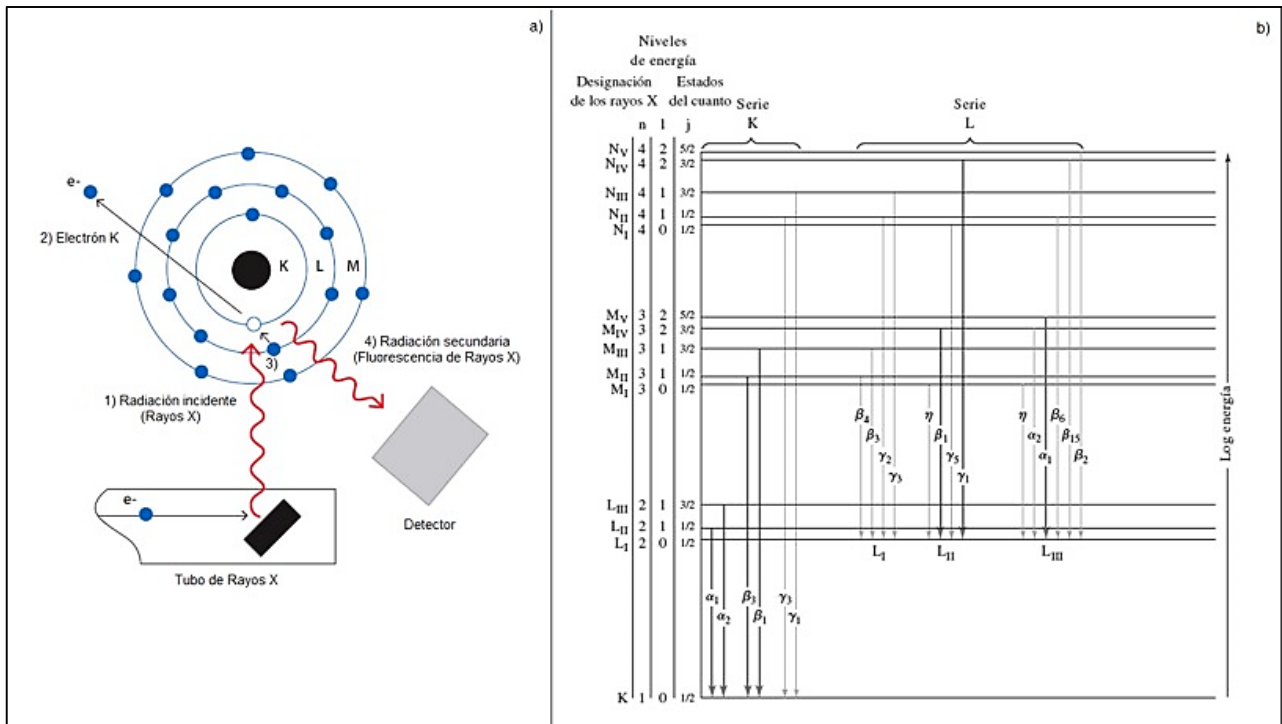


Figura 4: a) esquema del principio de medición por Fluorescencia de Rayos X (Tomachuk y Martins, 2012); b) diagrama en que se muestran las transiciones comunes que producen rayos X; las líneas más intensas se señalan por flechas más gruesas (Skoog *et al.*, 2008).

3.5.3.- Análisis por Activación Neutrónica Instrumental (AANI)

Es un método de análisis multielemental basado en la medición de los rayos γ emitidos por los núclidos como producto de la reacción nuclear entre el elemento medido y el proyectil utilizado, en este caso un neutrón.

Al bombardear la muestra con neutrones, se generan núclidos inestables de los elementos presentes en ella, los cuales para recuperar su estabilidad sufren dos transformaciones que implican emisiones desde el núcleo: emisión de partículas β^- y posterior emisión de radiación γ (Figura 5).

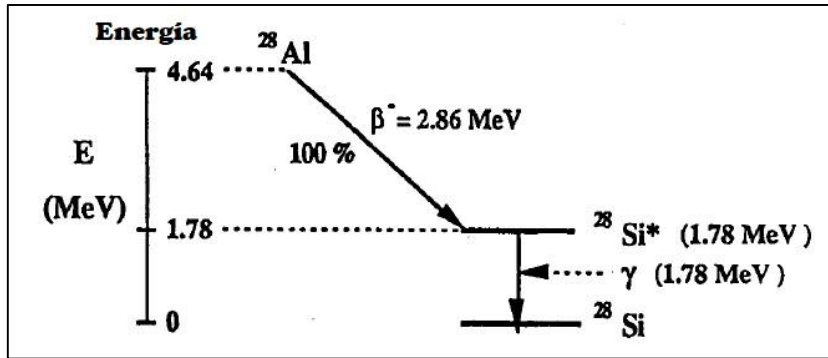


Figura 5: Diagrama de energía para el decaimiento del ^{28}Al ; primero se emite una partícula β^- , obteniéndose $^{28}\text{Si}^*$ (Si excitado) y posteriormente se emite un rayo γ , alcanzando la estabilidad en ^{28}Si (Alfassi, 1994).

Después de irradiar las muestras con neutrones, éstas son removidas del reactor y se leen las cuentas (con las cuales se obtienen los espectros de rayos γ) inmediatamente o luego de un tiempo de “enfriamiento” (decaimiento), para reducir el alto nivel de intensidad de la radiactividad de los radionúclidos de vida corta. Los espectros obtenidos permiten identificar los peaks y posteriormente las especies radiactivas que los producen. Las energías de los rayos γ se encuentran tabuladas conteniendo información de la vida media del radionúclido, su probabilidad de formación y otras líneas espectrales de rayos γ del mismo radionúclido. Entonces, si se encuentra un peak γ de algún radionúclido, pero no las otras líneas correspondientes, la identificación es incorrecta. Finalmente, el número de cuentas que forma cada peak determina la concentración de cada elemento analizado (Alfassi, 1994).

3.5.4.- Microscopía Electrónica de Barrido con Espectrometría de Dispersión de Energía de rayos X (MEB-EDS)

Es una técnica de análisis de superficies que permite visualizar la morfología externa de la muestra analizada.

Para obtener la imagen de la superficie analizada, se barre la muestra con un haz de electrones en un patrón de trama, esto es: se barre la superficie en dirección x, se vuelve a la posición original y se desplaza un incremento estándar en dirección y, de forma repetida hasta que toda el área deseada haya sido barrida. Producto de esto se reciben señales en dirección z, las cuales se almacenan en un computador que las transforma en una imagen. Las señales que se pueden producir como producto del barrido de electrones son variadas (Figura 6), en el caso de MEB- EDS, se utilizan los electrones retrodispersados para generar la imagen y acoplado a este sistema hay un detector de rayos X para realizar un análisis elemental cualitativo y cuantitativo de la muestra.

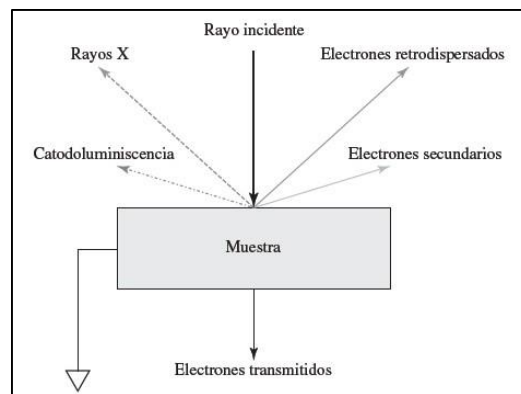


Figura 6: Respuestas que genera la interacción del haz de electrones incidente y la muestra analizada mediante microscopía electrónica de barrido (Skoog *et al.*, 2008).

La Figura 7 muestra el esquema de un microscopio electrónico de barrido con detectores de electrones y rayos X, con control de barrido analógico que se realiza mediante el ajuste de bobinas. El haz de electrones emitido por la fuente, acelerados hasta una energía entre 1 y 30 keV, pasa por los sistemas magnéticos de las lentes condensadoras y del objetivo para reducir el haz a un diámetro entre 2 y 10 nm cuando impacte la muestra. Para evitar la atenuación del haz de electrones se trabaja al vacío (al menos a 10^{-6} torr o $1,33 \times 10^{-4}$ Pa). Luego de que

el haz interactúa con la muestra el detector “selecciona” los electrones retrodispersados, que se traducen en una señal eléctrica que un transductor transforma en una imagen que se almacena en un sistema computacional (Skoog *et al.*, 2008).

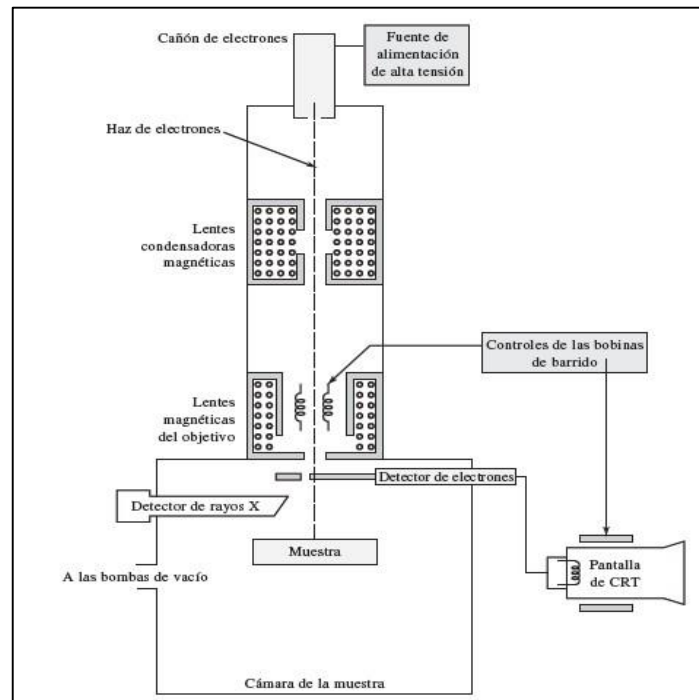


Figura 7: Esquema de un microscopio electrónico de barrido con detección de electrones y rayos X (Skoog *et al.*, 2008).

Las muestras conductoras de la electricidad son las más fáciles de estudiar debido a la naturaleza del análisis. Sin embargo, la mayoría de las muestras biológicas y minerales no tienen esta característica, por lo que se recurre a revestir la muestra con una película (~10 nm de espesor) de un metal conductor. En microscopía electrónica de barrido ambiental se diferencian las condiciones de presión, temperatura y composición del gas de las diferentes partes del microscopio (cañón, columna del microscopio y cámara para la muestra) de tal forma que no se requiera revestir la muestra y así evitar ocultar información que puede ser valiosa, además de permitir trabajar con las muestras en su estado natural, siendo posible observar muestras húmedas, sucias y no conductoras. Las muestras que requieren

revestimiento son aquellas que tienen un cierto grado de conductividad no uniforme que genera interferencias en el análisis (Skoog *et al.*, 2008).

3.6.- Estudios Anteriores

Estudios realizados en la península Antártica y en el archipiélago de las islas Shetland del Sur han informado acerca de la composición de sus aerosoles atmosféricos. Artaxo *et al.* (1992) determinaron que en MP <2,0 µm las concentraciones de Cr, Ni, Cu, Zn y Pb eran muy altas en comparación con otros estudios, atribuyendo esto al transporte de largo alcance de masas de aire contaminado o a fuentes de contaminación del aire regionales. Mishra *et al.* (2004) identificaron las concentraciones iónica y elemental en MP total suspendido (PTS) colectado en filtros, cerca de la estación científica Rey Sejong, Bahía Fildes; los elementos Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, V y Z podrían tener un rol importante en los procesos antropogénicos locales llevados a cabo cerca de la base estudiada. Leal *et al.* (2008) caracterizaron los niveles de emisiones atmosféricas locales en Bahía Almirantazgo, isla Rey Jorge utilizando un impactador de cascada con 6 diámetros de corte bajo los 20 µm; compararon los resultados con la componente derivada de la contaminación global usando un modelo de dispersión; encontraron que las emisiones de Zn, Cu y Pb estaban 1 o 2 órdenes de magnitud bajo los datos históricos y que sólo la concentración de carbón negro se podría interpretar como derivada desde fuentes a larga distancia. Préndez *et al.* (2009) estudiaron la composición elemental de MP_{2,5} colectado en la Península Antártica utilizando un muestreador alimentado por energía solar y analizando el MP_{2,5} mediante fluorescencia de rayos X (FRX); encontraron que las concentraciones de Cu, Zn, Se y Pb podían proceder de fuentes antropogénicas y que los altos valores de Sulfato no marino podían deberse a la contribución

de fuentes tales como la actividad biogénica del fitoplancton, actividad volcánica o antropogénica (como la producción de energía).

Otros investigadores han utilizado líquenes como biomonitores en Antártica, debido a la facilidad de uso de este tipo de muestreo respecto al uso de muestreadores eléctricos en la toma de muestras atmosféricas; se han determinado contaminantes emergentes como difeniléteres polibromados (Yogui *et al.*, 2011), así como elementos traza y metales pesados (Osycska *et al.*, 2007; Lim *et al.*, 2009; Tapia, 2011; Wojtun *et al.*, 2013; Tiutiunnik *et al.*, 2014) mediante técnicas atómicas como PIXE o técnicas analíticas químicas como espectrometría de absorción atómica (AAS, por sus siglas en inglés) y espectrometría de plasma acoplado inductivamente a detector de masas o detector óptico (ICP- MS o ICP- OES, respectivamente, por sus siglas en inglés).

Tapia (2011) estudió líquenes de la especie *Usnea aurantiacoatra* de la península Fildes; algunas de sus contramuestras se utilizan en la presente Memoria con el fin de reevaluar la contaminación atmosférica por metales pesados. Tapia (2011) utilizó ICP-OES para determinar concentraciones elementales. Se encontró que Mo, Ni, Pb y Zn tenían un origen antrópico y fuentes lejanas. La presente Memoria busca complementar parte de ese trabajo, usando técnicas no destructivas para así recabar la mayor cantidad de información posible antes de la destrucción de las muestras, debido a la fragilidad de los ecosistemas presentes en el sitio de estudio y por lo tanto al carácter único e invaluable de ellas.

4.- Materiales y método

4.1.- Materiales

4.1.1.- Materiales

- Envases y material para muestreo (bolsas de papel y plásticas, guantes de látex, espátulas, pinzas de plástico)
- Mortero de ágata
- Tamices de luz de malla de 150 y 75 μm , marca Retsch
- Portamuestras para XRF, PREMIER 3000 E Profile
- Mylar de 6 μm de espesor
- Portamuestras cúbicos de 8 mL de volumen interno, para muestras paleomagnéticas, ASC Scientific
- Balanza analítica de precisión 0,01 g

4.1.2.- Patrones

- Estándares de suelo, NIST 2710a y NIST 2711a (material de referencia certificado)
- Blanco de SiO_2
- Aleación de acero inoxidable 316, usado para calibración de fluorómetro de rayos X

4.1.3.- Equipos

- Fluorómetro de rayos X portátil, modelo DP4000 equipado con ánodo de Au de 4 W, 40 kV de potencia, marca Olympus
- Blindaje para equipo de Fluorescencia de rayos X

- Susceptibilómetro modelo MS2 con sensor MS2B, marca Bartington Instruments (ubicado en la facultad de Geología de la Universidad de Chile)
- Microscopio electrónico de barrido modelo JSM IT300, marca JEOL con detector EDS X-Max con ventana de 20 mm², marca Oxford Instruments (ubicado en la Escuela Nacional de Estudios Superiores, ENES, unidad Morelia de la Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM)
- Equipo para revestir muestras para Microscopía Electrónica, marca Denton Vacuum modelo Desk V HP (ubicado en la ENES, unidad Morelia de la UNAM)
- Instrumento de georreferenciación por sistema GSP

4.2.- Métodos

4.2.1.- Sitios de muestreo

Se seleccionaron tres sitios con diferentes grados de influencia humana directa en la península Fildes, isla Rey Jorge, Península Antártica (Figura 8):

Sitio 1. Ardley: es una península ubicada al sureste de la península Fildes. Es un lugar con poca influencia humana directa. Sitio de anidación de una gran variedad de aves marinas y con una rica y extensa cobertura vegetal, en comparación a lo normal en la Antártica marítima.

Sitio 2. En él se encuentra emplazado el Laboratorio Antártico de Radiación Cósmica, **LARC** Está situado a 40 msnm, cercano a dos bases chilenas: Eduardo Frei Montalva y Julio Escudero. Es un sitio con influencia de intervención humana directa media.

Sitio 3. Está ubicado en las inmediaciones del **Aeródromo** Teniente Rodolfo Marsh. Es un sitio con fuerte intervención humana directa.



Figura 8: sitios de muestreo de la península Filides e Isla Ardley utilizados en esta Memoria.

4.2.2.- Muestreos

4.2.2.1.- Muestreo de líquenes

En los tres sitios de muestreo, “Ardley, LARC y Aeródromo”, se tomaron muestras compuestas de dos a tres individuos, de líquenes de la especie *Usnea aurantiacoatra* durante épocas de verano entre 1997 y 2006 en un área georreferenciada de 1 m². Se secaron al aire en Antártica y luego se guardaron en papel y material aislante para su conservación. Para los análisis, se tomaron los talos más finos y se molieron en mortero de ágata, para luego encapsularlos en los portamuestras adecuados para cada técnica de análisis utilizada.

4.2.2.2.- Muestreo de suelos

Se tomaron muestras compuestas de suelo superficial (primeros 5 cm de profundidad) en los mismos tres sitios georreferenciados de los líquenes y en los mismos años; se secaron al aire antártico y luego se envasaron en papel y material aislante para su conservación a -18 °C. Los suelos se tamizaron usando tamices de luz de malla de 150 y 75 μm , obteniéndose una fracción gruesa de partículas (entre 150 y 75 μm) y una fracción fina (bajo 75 μm).

4.2.3.- Métodos de análisis físicos y químicos

4.2.3.1.- Fluorescencia de Rayos X portátil (FRX-p)

Se calibró el equipo, usando un disco de acero inoxidable 316 como estándar; la calibración consiste en medir este estándar, el equipo compara los resultados obtenidos con los almacenados procedentes de la calibración de fábrica y si los resultados están dentro de un rango de valores definidos como aceptables, la unidad se considera calibrada.

Se determinó el tiempo de irradiación óptimo mediante el análisis de los estándares NIST 2710a y 2711a a diferentes tiempos de irradiación (desde 10 hasta 60 s por haz). A partir de esto se obtuvo el tiempo de irradiación más adecuado para cada haz: 30 segundos. El equipo puede leer 36 elementos: P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Rh, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, I, W, Pt, Au, Hg, Pb, Bi, Th, U. Se determinaron los elementos con resultados de concentración confiables usando el método del comparador, cuantificando las concentraciones elementales de ambos estándares mediante FRX-p y comparando con el certificado de cada estándar. Se aceptaron las concentraciones elementales con un error relativo porcentual $< 20\%$, de acuerdo con lo establecido por la

USEPA (USEPA, 2007), obteniéndose resultados confiables para 15 elementos: Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Cd, Sb y Pb.

Se tomó parte de la fracción más fina de los suelos y se dispusieron en portamuestras para el análisis XRF, como se muestra en la Figura 8. Se midieron las muestras en modo “Soil” durante 90 segundos (30 s por haz) por triplicado; posteriormente se calcularon los valores promedio y sus respectivas desviaciones estándar. Los estándares NIST 2710a y 2711a y el blanco se midieron de forma periódica durante la medición de las muestras para verificar el correcto funcionamiento del equipo (Figura 9).

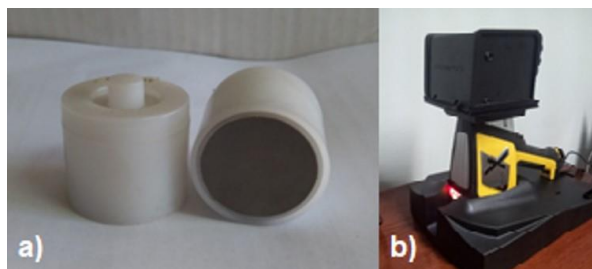


Figura 9: a) Portamuestras y b) equipo de fluorescencia de rayos X portátil con blindaje en su parte superior.

Según lo descrito por Kalnicky y Singhvi (2001), cuando se analizan muestras de suelos por FRX-p utilizando portamuestras como el de la Figura 8a, se requiere un llenado mínimo de éstos, correspondiente a 5 mm de altura de llenado para efectuar una correcta cuantificación. En el caso de las muestras de suelo analizadas en esta Memoria, los 5 mm de llenado corresponden a una masa mínima de 2 g.

4.2.3.2.- *Análisis por Activación Neutrónica Instrumental (AANI)*

Se tomó parte de la fracción más fina de los suelos (hasta 75 μm) y se dispusieron en cápsulas de poliestireno. Se determinaron las concentraciones de los elementos Na, Sc, Cr, Fe, Co, As, La, Ce, Sm, Eu, Yb, Hf utilizando neutrones para la activación de las muestras,

provenientes del reactor RECH-1, que es un reactor tipo piscina de 5 MW de potencia nominal, enriquecido al 19,75% por ^{235}U (Fuentealba, 2017), perteneciente a la Comisión Chilena de Energía Nuclear.

4.2.3.3.- Susceptibilidad magnética

Las muestras de líquenes y la fracción gruesa de suelos tamizada (entre 150 y 75 μm) se dispusieron en portamuestras cúbicos de poliestireno (Figura 10b). Se midió la masa de cada muestra antes de medir la susceptibilidad magnética volumétrica a baja frecuencia (470 Hz) y a alta frecuencia (4700 Hz) en el susceptibilómetro (Figura 10a); con estos valores se calcularon la susceptibilidad magnética específica de masa a alta y baja frecuencia para cada muestra, utilizando la Ec. 2.

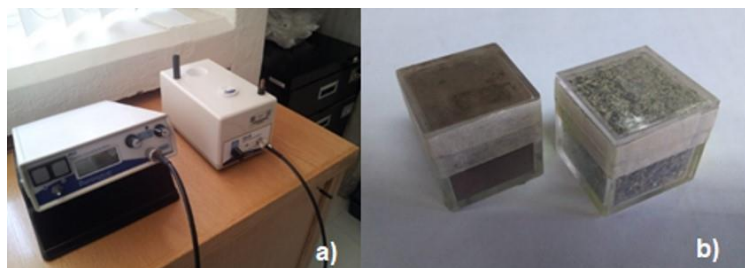


Figura 10: a) susceptibilómetro Bartington MS2 con sensor MS2B. b) Portamuestras cúbicos con muestras de suelo y líquenes antárticos.

Se calculó el porcentaje de susceptibilidad dependiente de la frecuencia, de acuerdo con la Ec. 3 y con esto se determinó cualitativamente la cantidad de material particulado (MP) superparamagnético presente en las muestras.

4.2.3.4.- *Microscopía Electrónica de Barrido con Espectrometría de Dispersión de Energía de rayos X (MEB- EDS)*

Se analizaron suelos y fragmentos de talos de muestras de líquenes. Las muestras de suelo se metalizaron con un recubrimiento de oro para evitar las interferencias debido a la carga estática que se produce en estas muestras (Figura 11b). Se trabajó en condiciones de bajo vacío, a 50 Pa, con las muestras de líquenes y de alto vacío, 10^{-4} Pa, con las muestras de suelo. A las partículas de interés encontradas, se les hizo análisis elemental mediante fluorescencia de rayos X (EDS) (Figura 11a). Este análisis se llevó a cabo en el laboratorio de microscopía de la ENES unidad Morelia de la UNAM.

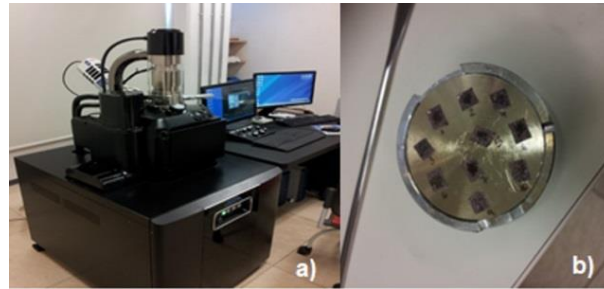


Figura 11: a) Microscopio electrónico de barrido con detector EDS. b) Portamuestras con muestras de suelo, metalizadas con oro.

5.- Resultados y Discusión

5.1.- Sitio Ardley

5.1.1.- Suelos

La Figura 12a muestra los resultados de susceptibilidad magnética a baja frecuencia en suelos, en ellos la concentración de material particulado magnético disminuyó sostenidamente entre 1997 y 2006; los valores corresponden a $2,6 \times 10^{-6}$, $2,52 \times 10^{-6}$ y $2,43 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ para los años 1997, 1998 y 2006, respectivamente.

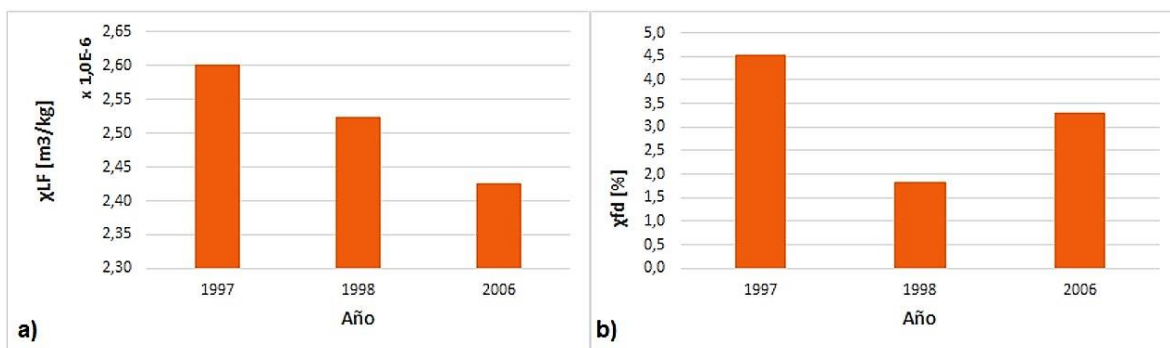


Figura 12: a) susceptibilidad magnética a baja frecuencia medida a suelos de Ardley, expresada en $\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}$. b) Resultados del porcentaje de susceptibilidad magnética dependiente de la frecuencia.

La Figura 12b muestra que sobre un 10% de las partículas magnéticas presentes en los suelos corresponde a partículas superparamagnéticas ($\% \chi_{FD} \geq 2\%$), es decir, material particulado magnético de tamaño de grano inferior a 20 nm, el cual podría tener su origen tanto en fuentes locales como lejanas.

Las concentraciones elementales con sus respectivas desviaciones estándar, obtenidas mediante FRX-p y AANI se muestran en los Cuadros 1 y 2. El Cuadro 1 muestra los resultados obtenidos sólo para las muestras de suelos de los años 1997 y 1998 ya que las

muestras del año 2006 no contaban con la masa mínima necesaria de 2 g para la adecuada cuantificación. Fe, Zn y Cr fueron cuantificados mediante ambas técnicas, sin embargo, se trabajará con los valores obtenidos mediante AANI debido a su mayor sensibilidad respecto de FRX- p; los límites de detección son del orden de los 10^{-3} - 1 mgkg^{-1} en AANI (Glascock, 2003; Molina *et al.*, 2017) y entre 3-10 mgkg^{-1} en FRX-p (Olympus Innov-X, 2011) para los tres elementos antes señalados.

Cuadro 1: Concentraciones elementales, expresadas en mgkg^{-1} , obtenidas mediante Fluorescencia de Rayos X portátil en las muestras de suelos de Ardley de 1997 y 1998.

Año/Elemento	Fe	Ca	Ti	K
1997	$(8,00 \pm 0,05) \times 10^4$	$(3,14 \pm 0,04) \times 10^4$	$(9,5 \pm 0,1) \times 10^3$	$(7,0 \pm 0,2) \times 10^3$
1998	$(8,10 \pm 0,06) \times 10^4$	$(2,96 \pm 0,04) \times 10^4$	$(9,9 \pm 0,2) \times 10^3$	$(6,6 \pm 0,2) \times 10^3$
Año/Elemento	Mn	Sr	Cu	V
1997	$(6,3 \pm 0,2) \times 10^2$	307 ± 3	112 ± 6	108 ± 8
1998	$(6,4 \pm 0,2) \times 10^2$	300 ± 3	121 ± 6	$(1,9 \pm 0,3) \times 10^2$
Año/Elemento	Zn	Cr	As	Pb
1997	$66,0 \pm 3,0$	$50,0 \pm 9,0$	20 ± 2	$10,0 \pm 2,0$
1998	$66,0 \pm 3,0$	$36,0 \pm 8,0$	20 ± 2	$11,0 \pm 2,0$

El Cuadro 1 muestra los elementos principales analizados mediante FRX-p: Fe, Ca, Ti y K, y los otros elementos en menor concentración; las concentraciones de Sb, Ni y Cd se encontraban bajo el límite de detección de la técnica. Se observa que las concentraciones de Fe, Ti, Mn, Cu, V y Pb aumentaron entre 1997 y 1998.

Cuadro 2. Concentraciones elementales de las muestras de suelos del sitio Ardley, expresadas en mgkg^{-1} , obtenidas mediante Análisis por Activación Neutrónica Instrumental.

Año/Elemento	Fe	Na				
1997	$(5,3 \pm 0,2) \times 10^4$	$(1,2 \pm 0,1) \times 10^4$				
1998	$(5,8 \pm 0,2) \times 10^4$	$(1,8 \pm 0,1) \times 10^4$				
2006	$(5,5 \pm 0,2) \times 10^4$	$(1,7 \pm 0,1) \times 10^4$				
Año/Elemento	Zn	Sc	Cr	Ce	Co	As
1997	50 ± 3	24 ± 1	21 ± 3	18 ± 1	$11,1 \pm 0,9$	24 ± 2
1998	52 ± 4	28 ± 1	25 ± 3	19 ± 1	13 ± 1	22 ± 2
2006	62 ± 4	26 ± 1	25 ± 3	23 ± 1	15 ± 1	22 ± 1
Año/Elemento	La	Hf	Sm	Yb	Eu	
1997	$7,14 \pm 0,38$	$2,71 \pm 0,36$	$2,71 \pm 0,10$	$1,74 \pm 0,22$	$0,96 \pm 0,19$	
1998	$8,12 \pm 0,43$	$3,47 \pm 0,46$	$3,24 \pm 0,12$	$1,92 \pm 0,25$	$1,25 \pm 0,24$	
2006	$9,74 \pm 0,51$	$3,05 \pm 0,40$	$3,66 \pm 0,14$	$1,85 \pm 0,24$	$1,26 \pm 0,24$	

El Cuadro 2 muestra que de los 13 elementos analizados por AANI, aquéllos que se encuentran en mayor concentración son Fe y Na. Se observa un aumento leve, pero sostenido en el tiempo (1997 a 2006) de las concentraciones de Zn, Ce, Co, La y Sm.

La diferenciación en el aumento de las concentraciones elementales (1998 a 2006) a un 10% (material superparamagnético) muestra que La, Sm y Co presentan un comportamiento similar al del material particulado SP; a su vez los elementos Yb, Fe, Sc, Na y Hf muestran un comportamiento similar al material particulado magnético total. Estos resultados permitirían postular que La, Sm y Co pueden provenir tanto de fuentes locales como de fuentes lejanas, en cambio Yb, Fe, Sc, Na y Hf tendrían una mayor contribución local.

Si se comparan los resultados de las concentraciones elementales entre 1997 y 2006 de este trabajo (obtenidos por AANI) con los resultados obtenidos por Tapia (2011) mediante ICP-OES, en aquellos elementos comunes en ambos trabajos (Fe, Cr, Co y Zn), se tiene que Zn sigue la misma tendencia a aumentar en concentración en ambos estudios, en cambio Fe, Cr y Co difieren en la tendencia, ya que en el trabajo de Tapia las concentraciones de estos tres elementos disminuyeron entre 1997 y 2006.

La Figura 13 muestra la micrografía de algunas partículas de suelo de mayor tamaño con partículas de tamaño microscópico adheridas a su superficie; se indican tres puntos correspondientes a superficie de suelo (Figura 13a) y dos partículas a las que se les realizó análisis elemental (Figuras 13b y 13c). Con los resultados de los análisis elementales a las superficies de suelos y líquen *Usnea aurantiacoatra* se determinaron las concentraciones elementales promedio de cada medio como se muestran en el Cuadro 3.

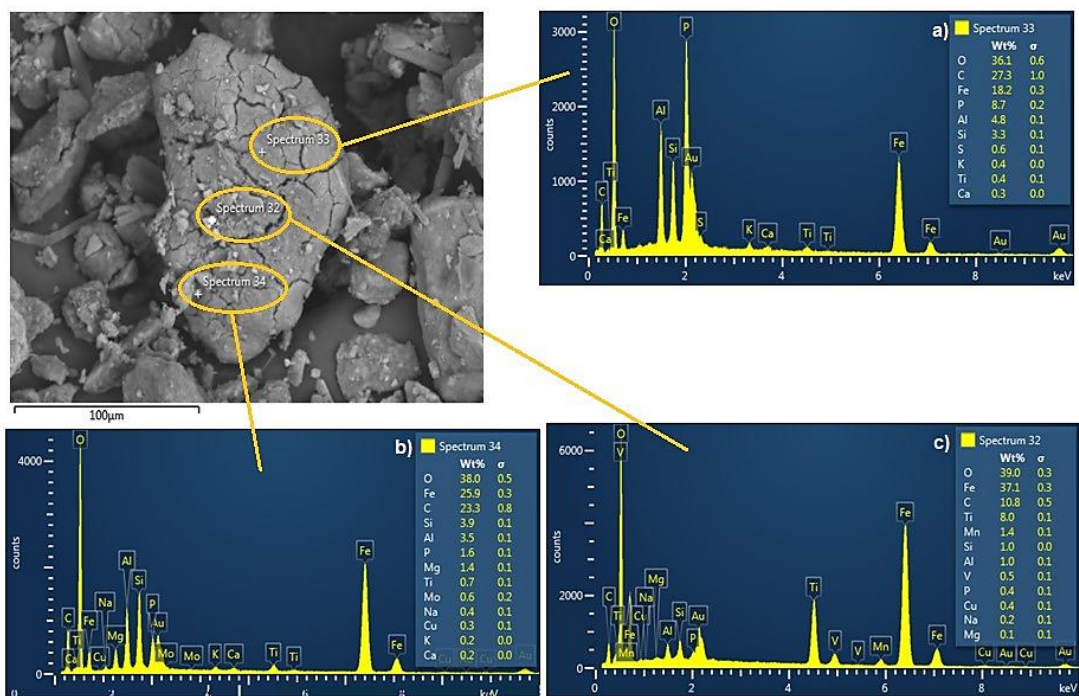


Figura 13: Micrografía de suelo de Ardley, año 1997 y espectros EDS de tres puntos analizados.

Cuadro 3: Concentraciones elementales promedio de las superficies del líquen *Usnea aurantiacoatra* (n=12) y suelos (n=3) obtenidas mediante EDS. Los resultados se expresan en porcentajes de masa (Wt%).

Elemento	Promedio líquenes [Wt%]	Promedio suelos [Wt%]
C	65 ± 11	26 ± 14
O	29 ± 5	37 ± 8
Ca	1,64 ± 4,19	3 ± 3
Si	1,28 ± 2,21	11 ± 7
Fe	0,97 ± 2,09	10 ± 8
Al	0,72 ± 1,20	7 ± 2
K	0,58 ± 0,29	0,4 ± 0,2
Mg	0,22 ± 0,35	0,9 ± 1,4
Na	0,16 ± 0,12	0,7 ± 0,8
Cl	0,18 ± 0,18	-
S	0,09 ± 0,07	0,2 ± 0,3
P	0,12 ± 0,08	3 ± 5
Ti	0,04 ± 0,08	0,5 ± 0,6

La totalidad de los análisis mediante MEB-EDS para este sitio se muestran en el Anexo I; los resultados se discuten en conjunto con los resultados de las micrografías de los líquenes.

5.1.2.- Líquenes

La Figura 14 muestra los resultados de susceptibilidad magnética a baja frecuencia medida en el líquen *Usnea aurantiacoatra* de los años 1999 y 2006.

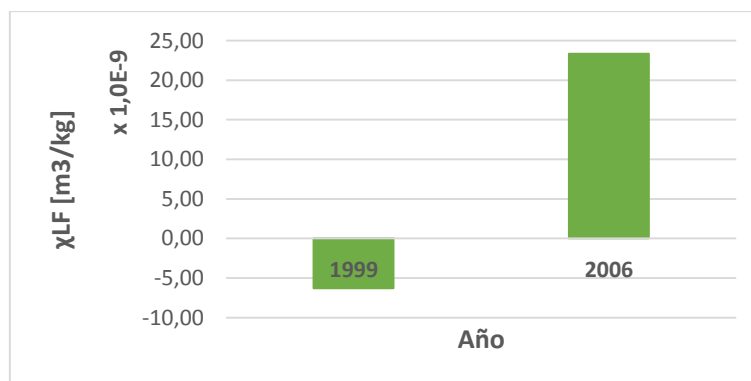


Figura 14: Susceptibilidad magnética a baja frecuencia medida en líquenes *Usnea aurantiacoatra* de Ardley.

Se observa que la cantidad de material particulado magnético en 1999 es tan baja que predomina la respuesta diamagnética de los líquenes, obteniéndose como resultado un valor negativo de la susceptibilidad magnética. En 2006 la concentración de MP magnético adsorbido en los líquenes entrega un resultado de $23,3 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{kg}^{-1}$; por lo tanto se puede decir que la cantidad de material particulado magnético pasa de ser una cantidad no identificable en 1999 a una cantidad medible por esta técnica, en un lapso de 7 años. Considerando que la susceptibilidad magnética a baja frecuencia en suelos disminuyó entre 1997 y 2006 (Figura 12a), se puede postular que la contribución atmosférica se ha hecho más importante con el paso del tiempo dentro del periodo analizado. No fue posible obtener resultados adecuados en el cálculo del porcentaje de la susceptibilidad magnética dependiente de la frecuencia, ya que las muestras son muy débiles magnéticamente. Micrografías de líquenes de 1999 y 2006 se muestran en la Figura 15. Se analizó la composición elemental de la superficie liquénica y de partículas de interés adsorbidas/depositadas en su superficie (Anexo I).

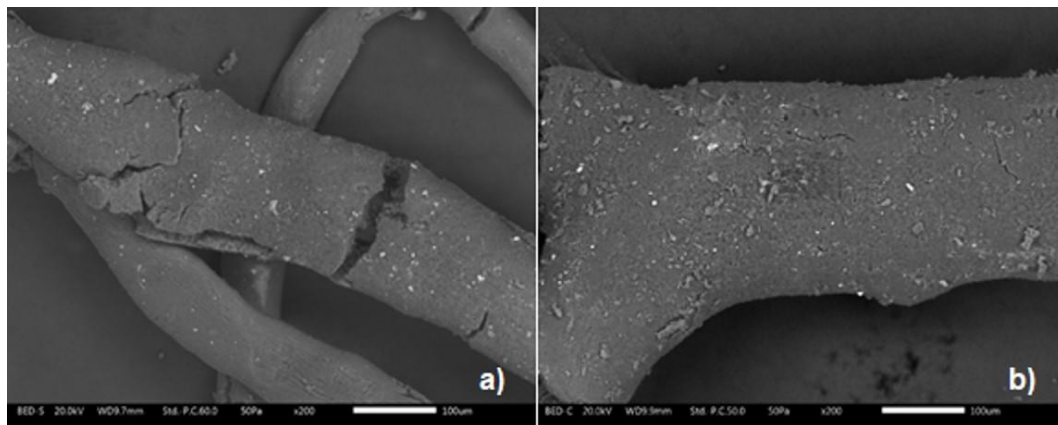


Figura 15: Micrografías de superficies de líquenes de Ardley muestreados en a) 1999 y b) 2006.

El Cuadro 4 muestra la presencia de partículas enriquecidas en Fe, en cuya composición aparecen además elementos como Co, V, Cu y Mo, destacados en negritas, ausentes en el líquen *Usnea aurantiacoatra* y en suelos en general (ver Cuadro 3).

Cuadro 4. Concentraciones elementales de partículas depositadas sobre suelo (Partícula 1 y 2) y sobre líquenes *Usnea aurantiacoatra* (Partículas 3, 4 y 5) del sitio Ardley, obtenidas mediante EDS. Concentraciones expresadas en porcentaje de masa (Wt%).

Elemento	Partícula 1 [Wt%]	Partícula 2 [Wt%]	Partícula 3 [Wt%]	Partícula 4 [Wt%]	Partícula 5 [Wt%]
C	10,8	23,3	48	55	64,1
O	39	38	38	39,9	28,8
Ca	-	0,2	-	4,5	0,2
Si	1	3,9	0,2	0,2	0,6
Fe	37,1	25,9	12,6	0,1	4,8
Al	1	3,5	0,1	0,1	0,3
K	-	0,2	0,1	0,1	0,6
Mg	0,1	1,4	-	0,1	0,1
Na	0,2	0,4	-	-	0,1
Cl	-	-	-	-	0,1
P	0,4	1,6	-	-	0,2
S	-	-	-	-	0,1
Ti	8	0,7	0,9	-	-
Mn	1,4	-	0,1	-	0,1
Co	-	-	-	-	0,1
V	0,5	-	-	-	-
Cu	0,4	0,3	-	-	-
Mo	-	0,6	-	-	-

Las partículas con mayor concentración de Fe y presencia de otros elementos junto a la presencia de MP magnético, induce a pensar que se trata de partículas de magnetita (Fe_3O_4) de origen antrópico, proveniente del desgaste y la combustión realizada en motores de combustión interna a alta temperatura, y no de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) que también tiene propiedades magnéticas. Las condiciones que requiere la magnetita para su formación, alta temperatura, ambiente medianamente oxigenado y enfriamiento rápido, son condiciones que se dan en el motor y tubo de escape de un motor a combustión y en la exposición de los gases y material particulado al helado ambiente antártico. Una de las maneras en que se forma La maghemita en la naturaleza, es en la lava procedente de las erupciones volcánicas que sufren

enfriamiento lento a temperatura ambiente; en cambio la magnetita que se forma a partir de la lava, lo al entrar en contacto con cuerpos de agua en donde se enfría abruptamente (Dunlop y Özdemir, 1997).

5.2.- Sitio LARC

5.2.1.- Suelos

En el sitio LARC, la concentración de material particulado magnético en los suelos disminuyó levemente entre 1997 y 1998, para luego aumentar en 2006 como se observa en la Figura 16a, en que la susceptibilidad magnética a baja frecuencia tuvo valores de $5,45 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{kg}^{-1}$, $5,31 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{kg}^{-1}$ y $6,53 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{kg}^{-1}$ respectivamente.

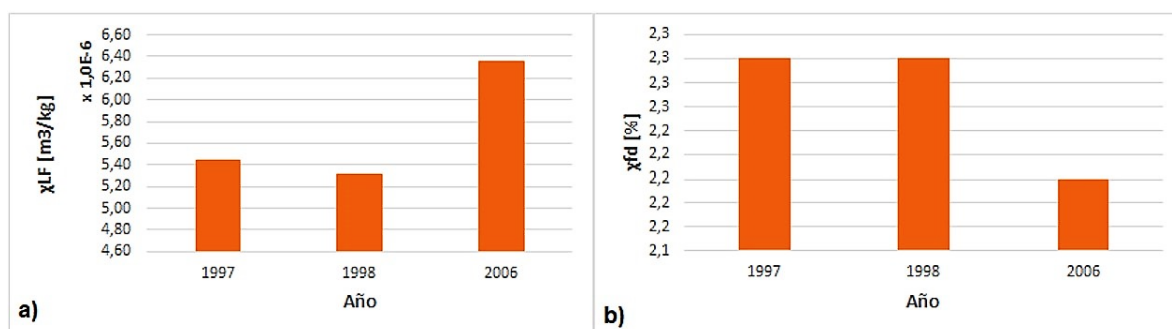


Figura 16: a) susceptibilidad magnética a baja frecuencia, expresada en $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$. b) Porcentaje de la susceptibilidad magnética dependiente de la frecuencia en suelos de LARC.

La Figura 16b muestra que el porcentaje de la susceptibilidad magnética dependiente de la frecuencia se mantiene relativamente estable entre un 2,3 y 2,2%, lo que implica que el material particulado SP en los suelos de LARC prácticamente no aumentó entre 1997 y 2006 y se mantiene en torno a una concentración relativa de 10% del material particulado magnético total de la muestra; esto permite postular que las fuentes probables del MP magnético son principalmente locales, con una baja contribución de posibles fuentes lejanas.

Cuadro 5. Concentraciones elementales de las muestras de suelos de LARC de los años 1997 y 1998, expresadas en mgkg^{-1} , determinadas mediante Fluorescencia de Rayos X portátil.

Año/Elemento	Fe	Ca	Ti	K	Mn
1997	$(8,02 \pm 0,05) \times 10^4$	$(3,89 \pm 0,05) \times 10^4$	$(9,1 \pm 0,1) \times 10^3$	$(5,8 \pm 0,2) \times 10^3$	$(1,36 \pm 0,02) \times 10^3$
1998	$(7,01 \pm 0,05) \times 10^4$	$(3,78 \pm 0,05) \times 10^4$	$(8,4 \pm 0,1) \times 10^3$	$(4,8 \pm 0,2) \times 10^3$	$(8,5 \pm 0,2) \times 10^2$
Año/Elemento	Sr	Cu	V		
1997	352 ± 4	137 ± 6	123 ± 9		
1998	331 ± 3	123 ± 6	111 ± 8		
Año/Elemento	Zn	Pb	As		
1997	$78,0 \pm 4,0$	$9,0 \pm 2,0$	7 ± 1		
1998	$64,0 \pm 3,0$	$8,0 \pm 2,0$	5 ± 1		

El Cuadro 5 muestra los resultados de las concentraciones elementales obtenidas mediante FRX-p. Las muestras del año 2006 no contenían la masa mínima de 2 g para un correcto análisis. Se obtuvo resultados bajo el límite de detección de la técnica en las concentraciones de Sb, Cr, Ni y Cd. Los elementos mayores en concentración fueron Fe, Ca, Ti, K y Mn, siendo este último mayor en orden de concentración que en el sitio Ardley. Se observa que todas las concentraciones disminuyen entre 1997 y 1998 y se confirma esta tendencia en los resultados de AANI (Cuadro 6) para los elementos comunes a ambas técnicas, Fe y Zn.

Cuadro 6. Concentraciones elementales de las muestras de suelos de LARC, expresadas en mgkg^{-1} determinadas mediante Análisis por Activación Neutrónica Instrumental.

Año/Elemento	Fe	Na				
1997	$(5,5 \pm 0,2) \times 10^4$	$(1,7 \pm 0,1) \times 10^4$				
1998	$(5,2 \pm 0,2) \times 10^4$	$(1,6 \pm 0,1) \times 10^4$				
2006	$(6,3 \pm 0,2) \times 10^4$	$(1,6 \pm 0,1) \times 10^4$				
Año/Elemento	Zn	Sc	Cr	Ce	Co	
1997	53 ± 4	25 ± 1	20 ± 3	16 ± 1	16 ± 1	
1998	40 ± 4	24 ± 1	20 ± 3	16 ± 1	15 ± 1	
2006	61 ± 4	28 ± 1	23 ± 3	16 ± 1	21 ± 2	
Año/Elemento	As	La	Hf	Sm	Yb	Eu
1997	$4,20 \pm 0,47$	$6,41 \pm 0,34$	$3,05 \pm 0,41$	$2,99 \pm 0,11$	$2,21 \pm 0,27$	$1,09 \pm 0,21$
1998	-	$6,16 \pm 0,33$	$2,72 \pm 0,37$	$2,82 \pm 0,11$	$2,17 \pm 0,26$	$0,98 \pm 0,19$
2006	$7,57 \pm 0,57$	$6,83 \pm 0,36$	$2,63 \pm 0,39$	$3,19 \pm 0,12$	$1,75 \pm 0,22$	$1,08 \pm 0,21$

En el Cuadro 6 se observa que las concentraciones de Ce e Yb se mantienen estables entre 1997 y 1998 y luego disminuyen levemente en 2006, del mismo modo que lo hace la

susceptibilidad magnética dependiente de la frecuencia, por lo que se podría postular que Ce e Yb se encuentran de forma importante en la fracción SP del material particulado magnético presente en los suelos de LARC. También se ve una relación entre las concentraciones de Fe, Zn, Sc, Co, La y Sm y el comportamiento de la concentración de MP magnético total, con una disminución en 1998 y aumenta en 2006; entonces estos elementos se encontrarían más uniformemente distribuidos en el material particulado magnético presente en estos suelos.

Si se compara con los resultados que obtuvo Tapia (2011) se tiene que en ambos estudios las concentraciones de Fe, Co y Zn aumentan entre 1997 y 2006; en cambio no coinciden en la tendencia de Cr, que en el presente trabajo aumenta su concentración entre ambos años y en el estudio de Tapia, analizado mediante ICP-OES, disminuye.

5.2.2.- Líquenes.

Los resultados de la susceptibilidad magnética a baja frecuencia se muestran en la Figura 17. Se observa una disminución en la concentración de MP magnético adherido a la superficie de los líquenes, variando de $63,75 \times 10^{-9}$ a $7,27 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{kg}^{-1}$, aumentando en 2006 hasta $81,74 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{kg}^{-1}$.

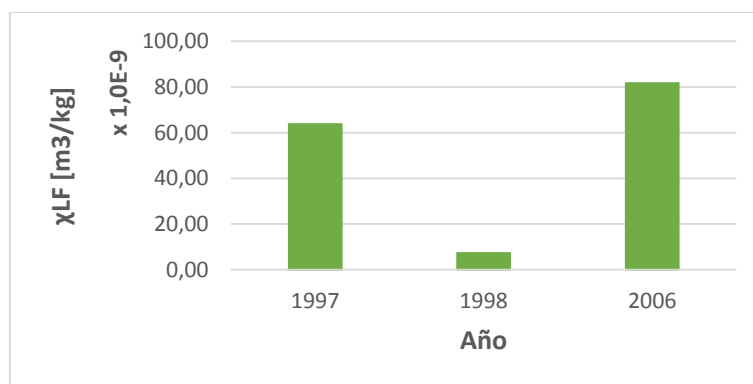


Figura 17: Susceptibilidad magnética a baja frecuencia medida en el liquen *Usnea aurantiacoatra* del sitio LARC, expresada en $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$.

El comportamiento de estos valores es similar al de la susceptibilidad de los suelos, pero con variaciones proporcionalmente mayores entre años, lo cual podría deberse al aporte de partículas magnéticas en el MP fino.

La Figura 18 corresponde a micrografías de líquenes de los años 1997, 2006 y 2010, en donde a partículas de interés para esta Memoria se les analizó su composición elemental. Se puede observar en principio que la cantidad de partículas depositadas en las tres superficies es distinta, siendo la de 1997 la con menos partículas (Figura 18a) y la de 2010 la con mayor cantidad de partículas (Figura 18c).

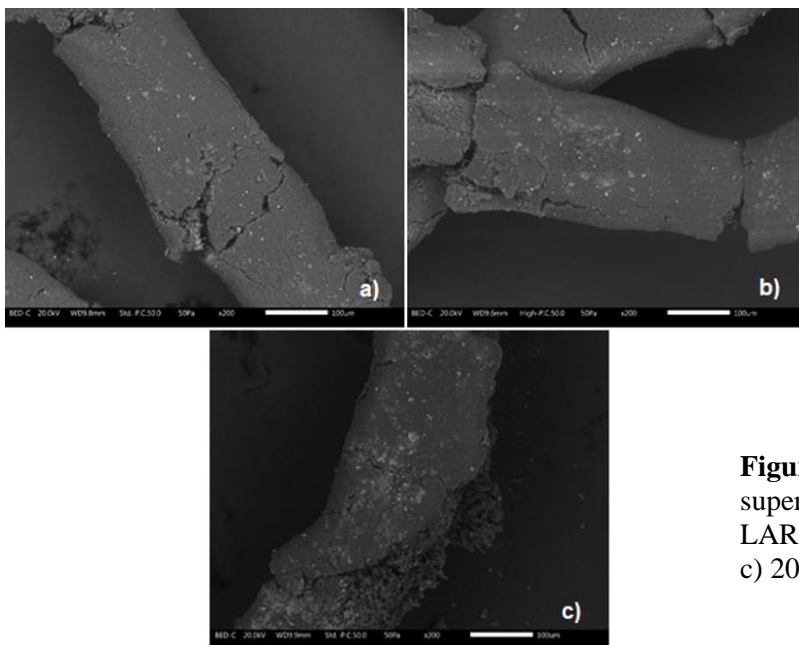


Figura 18: Micrografías de superficies de líquenes del sitio LARC de los años a) 1997, b) 2006 y c) 2010.

La Figura 19 muestra una micrografía de la superficie de líquen *Usnea aurantiacoatra* del año 2006. Se analizaron 3 puntos, dos de ellos partículas de 0,2 µm cuyos elementos principales fueron C, O y Fe (Figuras 19a y 19b), y uno correspondiente a la superficie del líquen (Figura 19c).

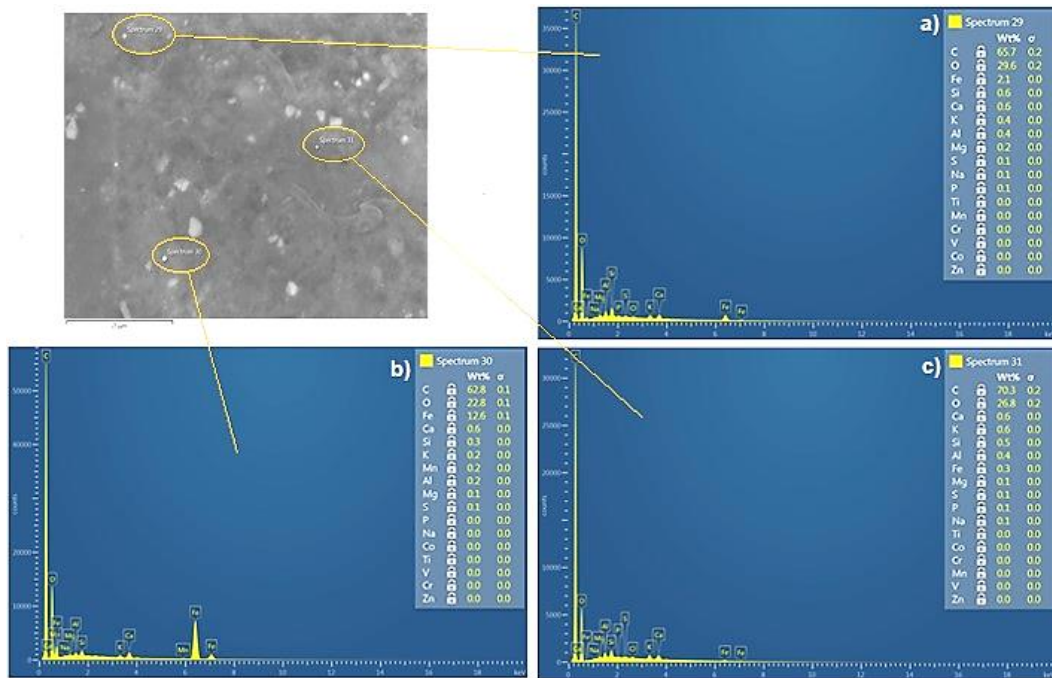


Figura 19: Micrografía de líquen del sitio LARC y espectros EDS de tres puntos analizados.

La totalidad de las micrografías analizadas del sitio LARC se muestran en el Anexo II.

El Cuadro 7 muestra las concentraciones elementales de 9 partículas de interés analizadas en el líquen *Usnea aurantiacoatra*, cuyos tamaños varían entre 0,2 y 6,5 μm para los años 1997, 2006 y 2010. Se aprecia que todas las partículas (6-14), a excepción de la partícula 7, presentan concentraciones altas en Fe si se las compara con los valores promedio de las superficies del líquen *Usnea aurantiacoatra* y de los suelos (Cuadro 3); además contienen elementos no asociados a estas superficies como son Mn, V, Co y Zn (valores destacados en negritas). En conjunto con los resultados de susceptibilidad magnética, es posible que correspondan a partículas de magnetita proveniente de fuentes antropogénicas, presumiblemente motores diésel.

Cuadro 7. Concentraciones elementales de nueve partículas depositadas sobre líquenes de la especie *Usnea aurantiacoatra*, analizadas mediante EDS. Los resultados se expresan en porcentaje de masa (Wt%).

Elemento	Partícula 6 [Wt%]	Partícula 7 [Wt%]	Partícula 8 [Wt%]	Partícula 9 [Wt%]	Partícula 10 [Wt%]	Partícula 11 [Wt%]	Partícula 12 [Wt%]	Partícula 13 [Wt%]	Partícula 14 [Wt%]
C	36,3	65,7	62,8	38,2	44,7	35,8	44,3	44,8	54,2
O	30,2	29,6	22,8	29	29	32,1	30,2	31,9	27,5
Ca	0,1	0,6	0,6	1,2	1,7	2,2	2,3	3,9	1,4
Si	0,5	0,6	0,3	0,3	0,4	0,3	0,2	0,3	0,4
Fe	24,8	2,1	12,6	30,3	23,2	28,7	22,2	18,1	15
Al	0,3	0,4	0,2	0,2	0,3	0,2	0,1	0,2	0,2
K	0,1	0,4	0,2	-	0,1	-	-	0,1	0,1
Mg	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1
Na	-	0,1	-	0,1	0,1	-	-	0,1	0,1
Cl	-	-	-	-	-	-	-	0,1	-
P	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-
S	-	0,1	0,1	-	-	-	-	-	-
Ti	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn	1	-	0,2	0,3	0,2	0,3	0,3	0,1	0,1
V	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
Co	0,1	-	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	-
Zn	0,4	-	-	0,1	-	0,1	0,1	-	-

5.3.- Sitio Aeródromo

5.3.1.- Suelos.

La Figura 20a muestra los valores de la susceptibilidad magnética a baja frecuencia en los suelos del sitio Aeródromo, que aumentan de $11,03 \times 10^{-6}$ a $16,06 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{kg}^{-1}$ entre 1997 y 2006, mostrando un aumento en las concentraciones de MP magnético. El porcentaje de la susceptibilidad magnética dependiente de la frecuencia aumenta de 1,37% en 1997 a 1,52% en 1998 y luego se mantiene relativamente estable con 1,56% en 2006 (Figura 20b). Esto indica que la presencia de granos SP en los suelos es menor a un 10% del MP magnético total en los tres años, manteniéndose estable en el periodo de tiempo analizado. Por lo tanto, es posible sostener que las fuentes de este MP magnético son principalmente locales, sobre un 90%, con una escasa contribución de posibles fuentes lejanas.

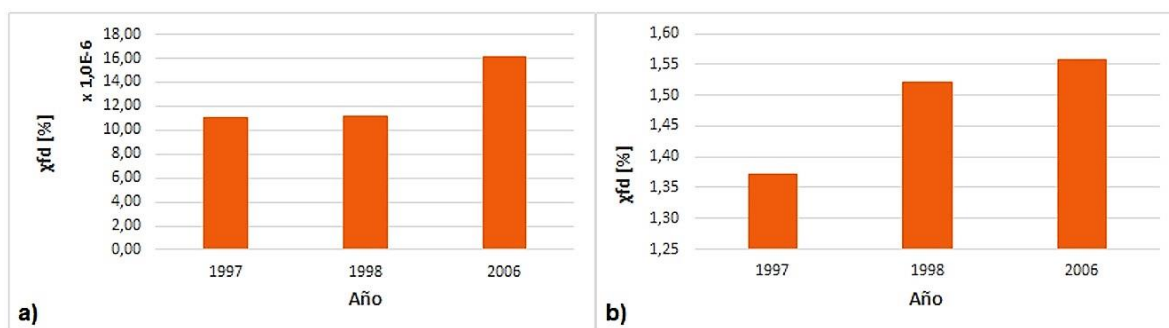


Figura 20: a) Susceptibilidad magnética a baja frecuencia, expresada en m^3kg^{-1} y b): Porcentaje de la susceptibilidad magnética dependiente de la frecuencia para muestras suelos de Aeródromo de los años 1997, 1998 y 2006.

El Cuadro 8 muestra las concentraciones elementales obtenidas mediante FRX-p para las muestras de suelo de los años de 1997 y 1998; las concentraciones de As, Sn, Ni y Cd se encontraron bajo el límite de detección de la técnica.

Cuadro 8. Concentraciones elementales de las muestras de suelos del sitio Aeródromo de los años 1997 y 1998, expresadas en mgkg^{-1} obtenidas mediante Fluorescencia de Rayos X portátil.

Año/Elemento	Fe	Ca	Ti	K	Mn
1997	$(7,09 \pm 0,05) \times 10^4$	$(4,68 \pm 0,06) \times 10^4$	$(6,5 \pm 0,1) \times 10^3$	$(5,7 \pm 0,2) \times 10^3$	$(1,27 \pm 0,02) \times 10^3$
1998	$(7,19 \pm 0,05) \times 10^4$	$(4,70 \pm 0,06) \times 10^4$	$(6,5 \pm 0,1) \times 10^3$	$(5,4 \pm 0,2) \times 10^3$	$(1,28 \pm 0,02) \times 10^3$
Año/Elemento	Sr	Cu	V		
1997	429 ± 4	114 ± 6	110 ± 8		
1998	430 ± 4	110 ± 6	115 ± 8		
Año/Elemento	Zn	Cr	Pb		
1997	$66,0 \pm 3,0$	$27,0 \pm 9,0$	<LOD		
1998	$67,0 \pm 3,0$	$29,0 \pm 9,0$	$6,0 \pm 2,0$		

Se observa que al igual que en el sitio LARC, los elementos mayores en este sitio son Fe, Ca, Ti, K y Mn. Prácticamente no se observan modificaciones en las concentraciones elementales entre años, excepto el caso notable del aumento en la concentración de Pb. En las muestras del año 2006 no se dispuso de la masa mínima de 2 g de muestra por lo que no se pudo hacer la cuantificación elemental.

El Cuadro 9 muestra las concentraciones elementales determinadas mediante AANI; cabe destacar que, en este sitio, la concentración de As estaba bajo el límite de detección de la técnica, a diferencia de los otros dos sitios estudiados.

Cuadro 9. Concentraciones elementales, expresadas en mgkg^{-1} , de las muestras de suelos del sitio Aeródromo de los años 1997, 1998 y 2006, obtenidas mediante Análisis por Activación Neutrónica Instrumental.

Elemento/ Año	Fe	Na			
1997	$(5,8 \pm 0,2) \times 10^4$	$(1,61 \pm 0,10) \times 10^4$			
1998	$(5,7 \pm 0,2) \times 10^4$	$(1,6 \pm 0,1) \times 10^4$			
2006	$(6,2 \pm 0,2) \times 10^4$	$(1,62 \pm 0,10) \times 10^4$			
Año/Elemento	Zn	Sc	Cr	Ce	Co
1997	101 ± 4	27 ± 1	22 ± 3	$13,4 \pm 0,8$	23 ± 2
1998	41 ± 3	27 ± 1	26 ± 3	$13,5 \pm 0,8$	23 ± 2
2006	48 ± 3	26 ± 1	23 ± 3	$10,9 \pm 0,7$	24 ± 2
Año/Elemento	La	Hf	Sm	Yb	Eu
1997	$5,6 \pm 0,3$	$1,7 \pm 0,3$	$2,51 \pm 0,09$	$1,66 \pm 0,19$	$0,96 \pm 0,19$
1998	$5,9 \pm 0,3$	$1,37 \pm 0,14$	$2,52 \pm 0,09$	$1,69 \pm 0,19$	$0,92 \pm 0,18$
2006	$5,1 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,2$	$3,19 \pm 0,12$	$1,75 \pm 0,22$	$1,08 \pm 0,21$

Se observa aumento de las concentraciones de Fe, Sm e Yb entre los tres años y disminución de la concentración de Ce en 2006 respecto a 1997. A su vez hay una notoria disminución de Zn entre 1997 y 1998 y una leve, pero sostenida disminución de las concentraciones de Sc en todo el período estudiado. Las variaciones de las concentraciones elementales observadas no se relacionan con los resultados de las técnicas magnéticas.

Al comparar estos resultados con los resultados del trabajo de Tapia (2011) obtenidos mediante ICP-OES para las contramuestras de esta Memoria, se tiene que Fe, Cr, Co y Zn presentan órdenes de magnitud de concentración similares, las concentraciones de Fe y Zn coinciden en tendencia, en donde la concentración de Fe aumenta y la de Zn disminuye. No coinciden las tendencias de concentración de Cr y Co que en este trabajo aumentan entre 1997 y 2006, y en el trabajo de Tapia disminuyen.

La Figura 21 muestra una micrografía de suelos de Aeródromo del año 1997 en la que se aprecian partículas de suelo con muchas partículas de menor tamaño (micro y nanométrico) adheridas a sus superficies.

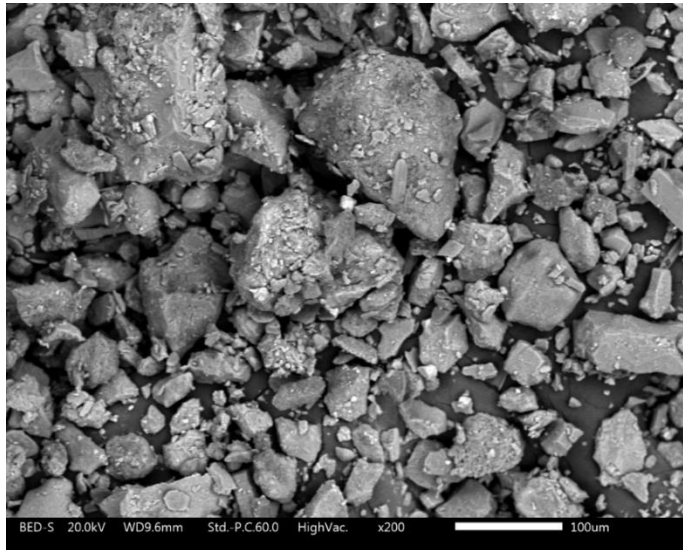


Figura 21: Micrografía de suelo de Aeródromo año 1997, obtenida mediante MEB-EDS.

En la Figura 22 se muestra el análisis a un punto de superficie de suelo, a modo de blanco y a una partícula de 4,5 µm aproximadamente, con una alta concentración de Fe y la presencia de elementos como Mg y Mn que en conjunto sugieren una procedencia antropogénica. Los resultados de todas las superficies de suelo de Aeródromo analizadas se muestran en el Anexo III y serán discutidos posteriormente junto a los resultados de las micrografías del líquen *Usnea aurantiacoatra*.

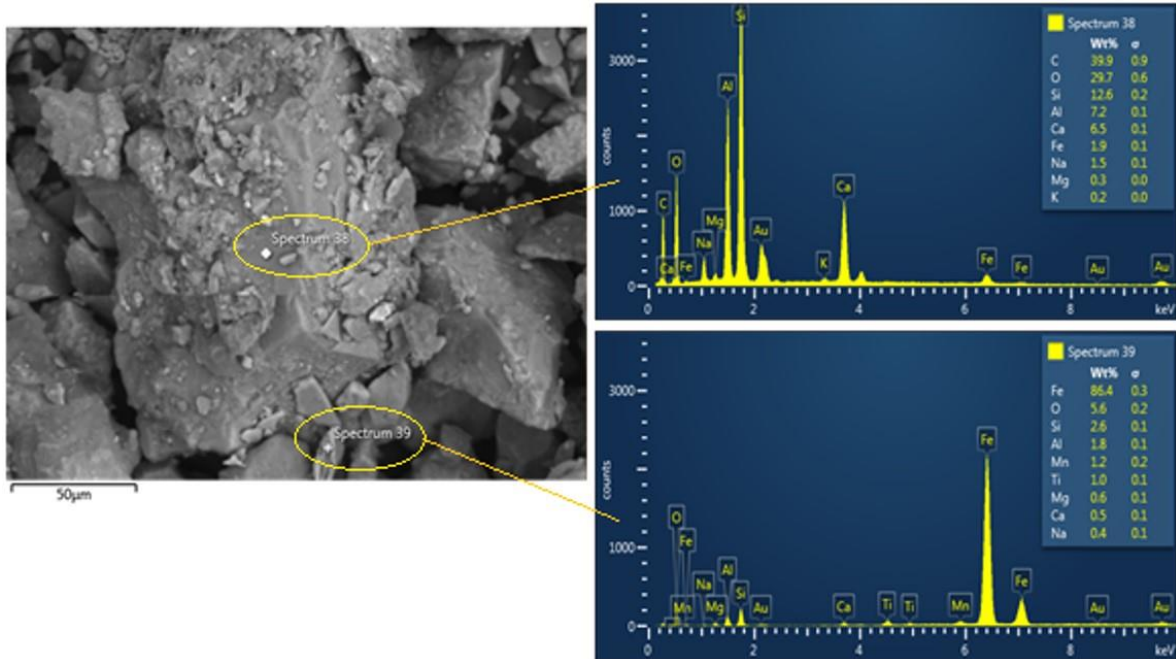


Figura 22: Micrografía de muestras de suelo de Aeródromo, año 1997. Se muestran dos puntos a los que se les analizó su concentración elemental mediante EDS.

5.3.2.- Líquenes

La Figura 23 muestra la susceptibilidad magnética a baja frecuencia en el líquen *Usnea aurantiacoatra*.

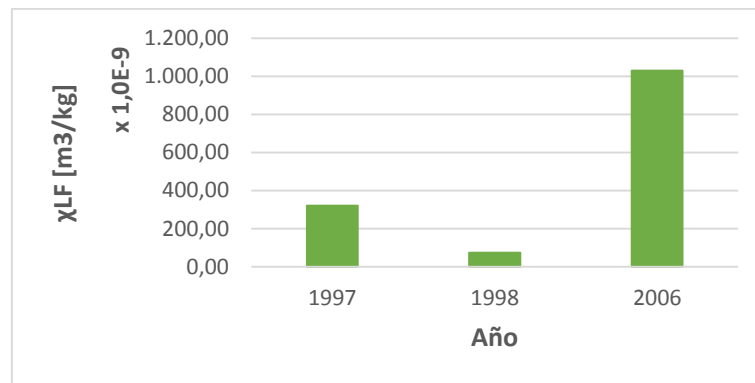


Figura 23: Susceptibilidad magnética a baja frecuencia, expresada en m^3kg^{-1} , medida en líquenes de la especie *Usnea aurantiacoatra* del sitio Aeródromo.

La concentración de material particulado magnético disminuye de 320×10^{-9} en 1997 a $72,63 \times 10^{-9} \text{ m}^3\text{kg}^{-1}$ en 1998 para aumentar significativamente a $1030 \times 10^{-9} \text{ m}^3\text{kg}^{-1}$ en 2006.

Este comportamiento es similar al observado en los suelos, pero proporcionalmente mayor, sugiriendo un posible mayor aporte de partículas magnéticas desde la atmósfera. Lamentablemente no se pudo calcular el porcentaje de susceptibilidad dependiente de la frecuencia debido a la debilidad magnética de las muestras.

La Figura 24 muestra micrografías de las superficies del líquen *Usnea aurantiacoatra* de los años 1997, 1998 y 2006, respectivamente.

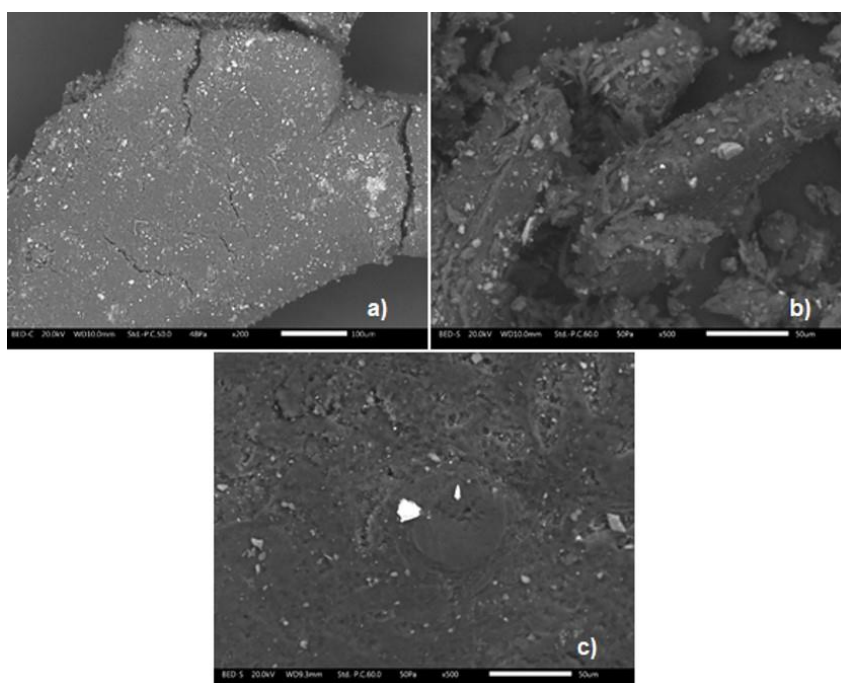


Figura 24: Micrografías de líquenes de Aeródromo de los años a) 1997, b) 1998 y c) 2006, obtenidas mediante MEB-EDS.

En estas micrografías se puede observar una mayor cantidad de partículas adheridas a las superficies de los líquenes si se las compara a las muestras de líquenes de los otros dos sitios estudiados (Figuras 15 y 18), lo cual se refleja en los resultados de susceptibilidad magnética a baja frecuencia, que en este sitio es del orden de 10 veces mayor a los de Ardley y LARC. Se cuantificaron las concentraciones elementales en algunas partículas, además de la

superficie del líquen *Usnea aurantiacoatra* limpio a modo de blanco, al igual que en los suelos.

En la Figura 25 se observa una partícula analizada por EDS de 2 µm aproximadamente, con alta concentración de Fe y presencia de elementos como Co, Mn, Mg y Zn que indicarían una procedencia de fuente antropogénica. La totalidad de los resultados de las partículas del sitio Aeródromo analizadas mediante MEB-EDS, se muestran en el Anexo III.

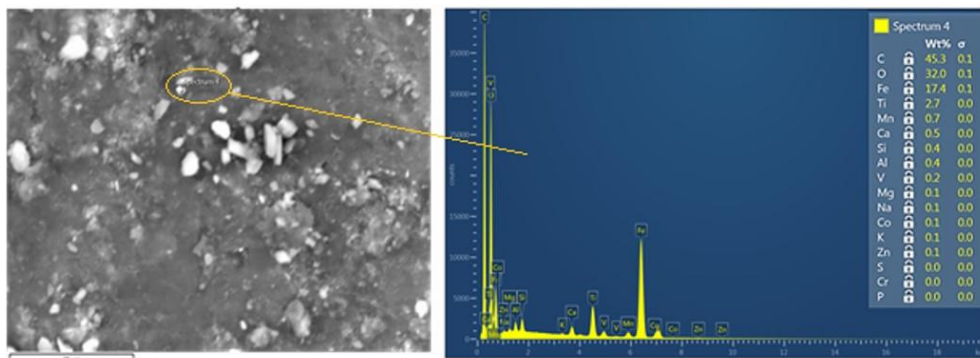


Figura 25: Micrografía de líquen de Aeródromo, año 1997 y espectro EDS de una partícula analizada.

El Cuadro 10 muestra las concentraciones elementales de las partículas analizadas en los líquenes del sitio Aeródromo, de tamaños entre 0,96 y 2,9 µm.

Cuadro 10. Concentraciones elementales de partículas depositadas en suelos (Partículas 15 y 16) y líquenes (Partículas 17, 18, 19 y 20) del sitio Aeródromo. Las concentraciones obtenidas mediante EDS, se expresan en porcentaje de masa (Wt%).

Elemento	Partícula 15 [Wt%]	Partícula 16 [Wt%]	Partícula 17 [Wt%]	Partícula 18 [Wt%]	Partícula 19 [Wt%]	Partícula 20 [Wt%]
C	9,1	15,5	45,3	38,2	45	48,3
O	30,9	16,4	32	25,8	34,9	35,5
Ca	0,1	1,7	0,5	0,7	0,4	0,3
Si	1,3	9,2	0,4	5,6	0,9	0,9
Fe	55,3	45,3	17,4	24,1	16,6	13,7
Al	1,6	3,6	0,4	2,9	0,4	0,3
K	-	0,3	0,1	0,2	0,1	0,2
Mg	0,4	1,2	0,1	1,2	0,5	0,1
Na	-	1	0,1	0,4	-	0,1
Cl	-	-	-	-	-	0,1
P	-	-	-	-	-	-
S	-	-	-	-	-	-
Ti	1	0,6	2,7	0,7	1	0,4
Mn	-	-	0,7	0,2	-	-
V	-	-	0,2	-	-	-
Co	-	-	0,1	-	-	-
Cr	-	5,2	-	-	-	-

Se observan partículas enriquecidas en Fe junto a elementos tales como Mn, Cr, Co, V (valores destacados en negritas) que no son componentes ni de los suelos ni de los líquenes (ver Cuadro 3). Considerando los resultados de susceptibilidad magnética, es probable que se trate de partículas magnéticas de origen antrópico.

5.4.- Discusión global

Se compararon las concentraciones de material particulado magnético total (susceptibilidad magnética a baja frecuencia), material particulado SP (porcentaje de la susceptibilidad magnética dependiente de la frecuencia) y las concentraciones elementales de los suelos de los sitios estudiados, obtenidas mediante FRX-p y AANI. Se encontró relación entre la concentración de MP magnético total en líquenes y suelos, y las concentraciones de Zn, Co y Ca; las concentraciones aumentan en el orden Ardley < LARC < Aeródromo.

También se encontró relación entre la concentración relativa de material particulado SP en suelos y las concentraciones de Ce, La, Hf y Ti, las que aumentan en el orden Aeródromo < LARC < Ardley.

La información bibliográfica indica que Ce y La se emplean como componentes del sistema catalítico de vehículos motorizados desde hace algunos años (Trovarelli, 2002). Co es un elemento utilizado en las aleaciones de las turbinas de aeronaves (Saíñz, 2004). Fe, Cr, V, Ti, Hf, Co, La, Ce, Sm, Eu, Yb y Sc se usan en aleaciones de válvulas de motores de combustión interna en vehículos automotores (Fujiki, 1989). Nada *et al.* (2001) encontraron que Fe, Zn, Cr, Co, Sm, Hf, Eu, Sc y La, entre otros elementos, forman parte de las aleaciones que se utilizan en la construcción de motores de vehículos pesados. Mizohata *et al.* (1995) encontraron que las concentraciones de Na, K, Co, Sc, Ti, V, Cr, Mn, La, Ce, Sm, Eu, Yb y Hf, entre otros elementos, aumentan con el tamaño de la partícula (desde <2,1 μm hasta >11 μm), y que las concentraciones de Fe, Co, Zn y As, entre otros elementos, alcanzan un valor máximo en la fracción entre 2,1- 11 μm , que es la fracción del material particulado que tiene mayor incidencia en el ambiente cercano a la fuente emisora, ya que esta fracción tiene una distancia máxima de sedimentación del orden de los 10 km (Kim *et al.*, 2015).

Considerando la fragilidad del ambiente antártico, el movimiento general de las masas de aire, muchas de las cuales alcanzan el continente antártico (la destrucción de la capa de ozono es el ejemplo más destacable) y la evidencia obtenida en esta Memoria acerca del posible impacto de fuentes lejanas y no sólo locales, es posible postular que:

- en el sitio Ardley existe presencia de contaminación por fuentes locales y un aporte importante procedente de fuentes lejanas, evidenciada por la presencia de granos

superparamagnéticos que, debido a su pequeño tamaño pueden viajar distancias entre 100 y 1000 km (Kim *et al*, 2015). Las fuentes de dicho material corresponden, en gran medida, a motores de vehículos de combustión interna y desgaste de las turbinas de aeronaves que frecuentemente, en especial en la época de verano, pueden impactar Ardley.

- en el sitio LARC la contaminación se puede atribuir tanto a fuentes locales como lejanas, siendo estas últimas menos importantes que en Ardley. Las posibles fuentes son también los vehículos de combustión interna y el desgaste de las turbinas de aeronaves.
- en Aeródromo, la contaminación proviene principalmente de fuentes locales; se evidenció muy poca presencia de granos superparamagnéticos. Sin embargo, la contaminación es mayor en este sitio, probablemente debido al aterrizaje y despegue de los aviones que utilizan el aeródromo y el tránsito vehicular asociado a la carga y descarga de ellos.

Estos hallazgos y en particular la contaminación proveniente de fuentes lejanas, en especial sobre el sitio Ardley y en menor medida en el sitio LARC, alertan sobre el impacto de la contaminación antropogénica desde otros continentes sobre el continente antártico, con consecuencias impredecibles sobre la sensible diversidad biológica de la Antártica. A su vez el aporte de fuentes locales indica que es preciso incrementar las medidas de prevención y mitigación de la contaminación atmosférica en el área de Península Fildes.

Respecto a la utilidad de las técnicas empleadas, es posible afirmar que:

- la Fluorescencia de rayos X portátil es muy útil como técnica de screening para muestras de más de 2 g. Esta utilidad se expresa con más claridad al considerar que

en el sitio estudiado y en toda la Antártica el levantamiento de muestras no es fácil, además de restringido, especialmente si se trata de muestras biológicas, por la necesidad de conservar los ecosistemas ahí presentes e intervenirlos mínimamente. Al ser un equipo portátil se puede evitar el extraer muestras pudiéndose realizar un análisis previo que permita determinar con mayor precisión las muestras a estudiar y en la cantidad mínima apropiada.

- el Análisis por Activación Neutrónica Instrumental es una técnica mucho más precisa, sensible y confiable que la Fluorescencia de rayos X portátil, por lo que, en el caso de contar con poca cantidad de muestra resulta extremadamente útil. Además, permite cuantificar otros elementos que por FRX- p, como por ejemplo las “tierras raras”. Su único inconveniente es contar con un reactor nuclear dedicado a la investigación y utilización de la técnica.
- la susceptibilidad magnética es una técnica de gran ayuda para pesquisar contaminación con características magnéticas y en partículas de tamaño nanométrico. Esta técnica presenta la ventaja de la sencillez del análisis y la sensibilidad de éste, teniendo en cuenta la posible “limpieza” (mínima contaminación) de las muestras. La información permite diferenciar el aporte más específico de ciertos tipos de fuentes y sus contribuciones relativas en la contaminación encontrada. Si bien, la técnica no permite asegurar el tipo de compuesto magnético presente en las muestras, esto se podría solucionar realizando un análisis de Saturación Remanente Isotérmica, que es otra técnica magnética no destructiva que distingue entre los diferentes tipos de compuestos magnéticos de acuerdo al valor de saturación magnética de la muestra, y además evita el efecto matriz; esto último es muy importante en el caso de los líquenes

que tienen una matriz diamagnética que puede enmascarar el material particulado magnético (y posible magnetita) adherido a su superficie.

- la Microscopía Electrónica de Barrido con Espectrometría de Dispersión de Energía de rayos X fue una técnica de gran utilidad, en especial, en aquellas muestras de líquenes que presentaron respuestas diamagnéticas de susceptibilidad magnética, pero que al observarlas al microscopio revelaron otras características que podían asociarse mejor a un origen antrópico. Al emplear esta técnica hay que tener especial cuidado con la precisión al enfocar el haz de electrones sobre las partículas a analizar ya que, si éstas son de tamaño muy pequeño, un mínimo corrimiento del enfoque puede conllevar a una medición errónea, como se muestra en la Figura 26.

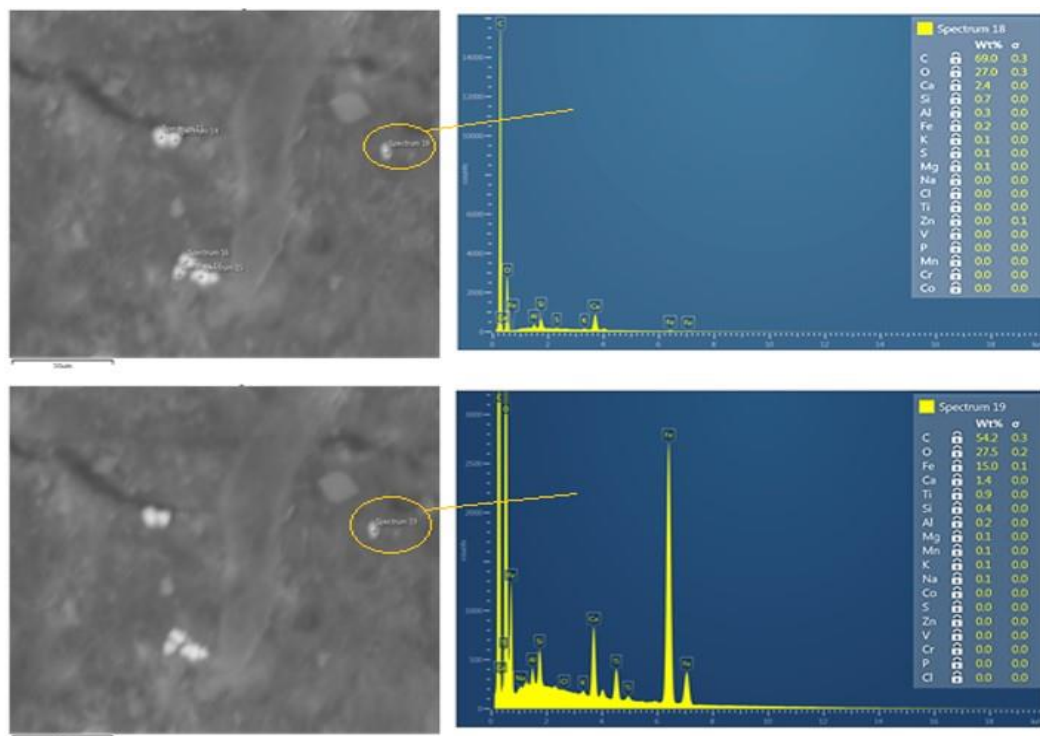


Figura 26: Micrografías del sitio LARC, año 2010 y espectros EDS de una partícula analizada dos veces, cuyo primer resultado fue erróneo.

La Figura 26 muestra la repetición del análisis elemental de una partícula de 1,5 μm del sitio LARC, año 2010. El primer espectro EDS muestra que las mayores concentraciones elementales corresponden a C, O y en menor medida a Ca. La repetición de la medición agrega la relevante concentración de Fe. Esto indica que en la primera medición lo que se analizó fue la superficie del líquen, y no la partícula depositada sobre él.

Tapia (2011) estudió, mediante la técnica de Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES por sus siglas en inglés), muestras de líquenes y suelos, cuyas contramuestras se utilizaron en esta Memoria. Los resultados de Tapia muestran incrementos de las concentraciones de Mo entre 1997 y 2010, disminución de Pb y concentraciones variables de Ni y Zn en el periodo estudiado. En esta Memoria se evidenció la presencia de Mo y Zn en partículas de magnetita de origen antrópico, en los resultados de MEB-EDS, y un aumento de las concentraciones de Pb en los tres sitios estudiados especialmente en el sitio Aeródromo, en los resultados de FRX-p.

6.- Conclusiones

Las técnicas empleadas en este estudio permitieron recabar información importante acerca de la contaminación de los sitios estudiados sin necesidad de digerir las muestras y con una preparación relativamente sencilla. Si bien algunas de las técnicas por sí solas no son suficientes para lograr todos los objetivos de esta Memoria, el conjunto de ellas permitió postular posibles fuentes locales y lejanas de contaminación y sus aportes relativos en los sitios estudiados.

El conjunto de las técnicas empleadas también permitió determinar diferencias en la contaminación de los sitios estudiados, siendo Ardley el menos contaminado y Aeródromo el más contaminado. A pesar de esto, Ardley está sujeto a recibir más contaminación de posibles fuentes lejanas y Aeródromo mayor contaminación de fuentes locales; por lo tanto, la flora y fauna del sitio Ardley se puede ver afectada por contaminación que no se puede prevenir ni gestionar desde la Antártica y las alertas se deben intensificar en otros continentes. La contaminación por material magnético aumentó en los líquenes en los tres sitios estudiados y en los suelos LARC y Aeródromo (desde 1997 hasta 2006); en el suelo de Ardley se observó disminución en la concentración de este tipo de MP en el periodo estudiado. Además, las concentraciones de Fe y Co aumentaron en los tres sitios entre 1997 y 2006.

Las probables fuentes de la contaminación determinada en este estudio son los motores a combustión de vehículos terrestres y el desgaste de partes de aeronaves.

Pese a su lejanía, la Antártica es el continente más sensible a los cambios ambientales; los resultados de esta Memoria, así como la experiencia internacional, sugieren la necesidad de

recomendar un mayor avance en el uso de tecnologías que ayuden a disminuir la emisión de material particulado a la atmósfera desde fuentes fijas y transporte terrestre y aéreo.

Bibliografía

ALFASSI, Zeev B. Instrumental neutrón activation analysis (INAA). *En su: Determination of Trace Elements*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1994. pp 253- 307. ISBN: 3527284249

ARTAXO, Paulo, RABELLO, Marta L. C., MAENHAUT, Willy, VAN GRIEKEN, René. Trace elements and individual particle analysis of atmospheric aerosols from the Antarctic peninsula. *Tellus B*, 44: 318-334, 1992.

BRANDER Palacios, Juan Manuel. PROTECCIÓN AMBIENTAL EN LA ANTÁRTICA Principales Aspectos Jurídicos y Políticos del Tratado Antártico. *Revista de Marina*, 118(863):, Julio-Agosto 2001.

ENVIRONMENTAL monitoring and management proposals for the Fildes Region, King George Island, Antarctica por Chistina Braun, Osama Mustafa, Ana Nordt, Simone Pfeiffer, Hans-Ulrich Peter. *Polar Research*, 31(1): 18206, 2012.

EVALUATING trace element bioavailability and potencial transfer into marine food chains using immobilised diatom model species *Phaeodactylum tricorutum*, on King George Island, Antarctica por Maria Teresa Cabrita, Ana Padeiro, Eduardo Amaro, Margarida Correia dos Santos, Marcelo Leppe, Sergey Verkulich, Kevin A. Hughes, Hans-Ulrich Peter, Joao Canário. *Marine Pollution Bulletin*, 121: 192-200, 2017.

MAGNETIC evaluation of TSP-filters for air quality monitoring por Ana Gabriela Castañeda-Miranda, Harald N. Böhnelt, Roberto S. Molina-Garza, Marcos A.E. Chaparro. *Atmospheric Environment* 96: 163-74, 2014.

BIOMONITORS of urban air pollution: Magnetic studies and SEM observations of corticolous foliose and microfoliose lichens and their suitability for magnetic monitoring por Marcos A.E. Chaparro, Juan M. Lavornia, Mauro A.E. Chaparro, Ana M. Sinito. *Environmental Pollution* 172: 61-69, 2013.

COMNAP. Antarctic Facilities List. Antarctic Facilities operated by National Antarctic Programs in the Antarctic Treaty Area (South of 60° latitude South). Updated 31 March 2017 [en línea] < <https://www.comnap.aq/Members/SitePages/Home.aspx> > [consulta: 27 noviembre 2017]

CONTI, M.E., CECCHETTI, G. Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment- a review. *Environmental Pollution* 114: 471-92, 2001.

DEARING, John. Environmental Magnetic Susceptibility: Using the Bartington MS2 System. 2^a ed. Kenilworth: Chi Publishing, 1999. 54 pp. ISBN: 0952340909

DUNLOP, David J., ÖZDEMİR, Özden. Rock magnetism: fundamentals and frontiers. Cambridge: Cambridge University Press, 1997. 596 pp. Cambridge Studies in Magnetism ISBN: 0521325145

FLANDERS, Phillip J. Collection, measurement, and analysis of airborne magnetic particulates from pollution in the environment (invited). *Journal of Applied Physics* 75(10): 5931-36, 1994.

FUENTEALBA Poblete, Raúl Enrique. Estudio de métodos no destructivos nucleares y atómicos de análisis multielemental. Aplicación al material particulado resuspendido en comunas de la ciudad de Santiago, Chile. Seminario (Diplomado en Tecnología Nuclear). Santiago: Universidad Tecnológica Metropolitana, Facultad de Ciencias Naturales, Matemáticas y del Medio Ambiente, 2017. 34 pp.

FUJIKI, Akira, YASUDA, Yoshiteru, ENDO, Hiroyuki, IKENOUE, Yokohama, SUZUKI, Keitaro. Sintered ferro alloy having heat and wear resistance and process for making. Nissan Motor Company Limited, Hitachi Powdered Metals Company Limited. U. S. Patent, N° 4.966.626, 30 oct 1990.

GAZLEY, Michael y FISHER, Louise. A review of the reliability and validity of portable X-ray fluorescence spectrometry (pXRF) data. *En*: TBA (Eds.). Mineral Resource and Ore Reserve Estimation - The AusIMM Guide to Good Practice. 2^a Ed. Melbourne: AusIMM, 2014. pp 69-82.

GLASCOCK, Michael. An overview of neutron activation analysis. University of Missouri Research Reactor, MURR (2003) [en línea] <http://archaeometry.missouri.edu/naa_overview.html> [consulta: 30 mayo 2018]

HUNT, A., JONES, J., OLDFIELD, F. Magnetic measurements and heavy metals in atmospheric particulates of anthropogenic origin. *The Science of the Total Environment* 33: 129-39, 1984.

KALNICKY, DENNIS J. y SINGHVI RAJ. Field portable XRF analysis of environmental samples. *Journal of Hazardous Materials* 83: 93-122, 2001.

KIM, Ki-Hyun, EHSANUL, Kabir, SHAMIN, Kabir. A review on the human health impact of airborne particulate matter. *Environment International* 74: 136-43, 2015.

KULARATNE, K.I.A., DE FREITAS, C.R. Epiphytic lichens as biomonitors of airborne heavy metal pollution. *Environmental and Experimental Botany* 88: 24-32, 2013.

ATMOSPHERIC Impacts due to Anthropogenic Activities in Remote Areas: The Case Study of Admiralty Bay/King George Island/Antarctic Peninsula por M.A. Leal, M. Joppert, M.V. Licínio, H. Evangelista, J. Maldonado, K.C. Dalia, C. Lima, C.V. Barros Leite, S.M. Correa, Geiza Medeiros, K. Días da Cunha. *Water Air Soil Pollution* 188: 67-80, 2008.

OCCURRENCE, bioaccumulation and long-range transport of short-chain chlorinated paraffins in the Fildes Peninsula at King George Island, Antarctica por Huijuan Li, Jianjie Fu, Aiqian Zhang, Yawei Wang. *Environmental International* 94: 408-414, 2016.

HEAVY Metal Concentrations in the Fruticose Lichen *Usnea aurantiacoatra* from King George Island, South Shetland Islands, West Antarctica por Hyoun Soo Lim, Myung Ja Han, Dong Cheol Seo, Ji Hee Kim, Jae Il Lee, Hyun Park, Jae-Seoun Hur, Yong Hwa Cheong, Jong Soo Heo, Ho Il Yoon, Ju-Sik Cho. *Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry* 52(5): 503-508, 2009.

MAHER Barbara A., THOMPSON, Roy. *Quaternary Climates, Environments and Magnetism*. Cambridge: Cambridge University Press, 1999. 402 pp. ISBN: 0521624177

MAHER, B.A., MOORE, C., MATZKA, J. Spatial variation in vehicle-derived metal pollution identified by magnetic and elemental analysis of roadside tree leaves. *Atmospheric Environment* 42: 364-73, 2008.

MATZKA, J., MAHER, B.A. Magnetic biomonitoring of roadside tree leaves: identification of spatial and temporal variations in vehicle-derived particulates. *Atmospheric Environment* 33: 4565-69, 1999.

AEROSOL composition and its sources at the King Sejong Station, Antarctic peninsula por Vinit K. Mishra, Ki-Hyun Kim, Sungmin Hong, Khangyun Lee. *Atmospheric Environment* 38: 4069-84, 2004.

MIZOHATA, Akira, ITO, Norio, MASUDA, Yoshikazu. Quantitative determination of airborne particulate matter sources by motor vehicles using TTFA. *Journal of Japan Society for Atmospheric Environment* 30(4): 243-55, 1995.

Energy distribution of the neutron flux measurements at the Chilean Reactor RECH-1 using multi-foil neutron activation and the Expectation Maximization unfolding algorithm por F. Molina, P. Aguilerab, J. Romero-Barrientosc, H.F. Arellano, J. Agramunt, J. Medel, J.R. Morales, M. Zambra. *Applied Radiation and Isotopes* 129: 28-34, 2017.

PRELIMINARY comparisons between mutagenic and magnetic susceptibility of respirable airborne particulate por W.A. Morris, J.K. Versteeg, D.W. Bryant, A.E. Legzdins, B.E. McCarry, C.H. Marvin. *Atmospheric Environment* 29(23): 3441-50, 1995.

ENVIRONMENTAL studies in two communes of Santiago de Chile by the analysis of magnetic properties of particulate matter deposited on leaves of roadside trees por David Muñoz, Bertha Aguilar, Raúl Fuentealba, Margarita Préndez. *Atmospheric Environment* 152: 617-627, 2017.

ELEMENTAL investigation of some Egyptian vehicle motor alloys using neutrón activation analysis por A. Nada, S.M. El-Bahi, H.A. Abdel-Ghany, A.M. Hassan. *Applied Radiation and Isotopes* 55: 575-80, 2001.

NASH III, Thomas H., Lichen sensitivity to air pollution. *En su: Lichen Biology*. 2^a ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2008. 299- 314 pp. ISBN: 9780521692168

OLECH, M., KWIA TEK, W.M., DUTKIEWICZ, E.M. Lead Pollution in the Antarctic Region. *X-Ray Spectrometry* 27: 232-35, 1998.

OMS. Guías de calidad del aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre. Actualización mundial 2005. Organización Mundial de la Salud: Ginebra, 2006. 24 pp.

OMS. Calidad del aire y salud [en línea] Centro de prensa OMS, 2 de mayo de 2018. <[http://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](http://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health)> [consulta: 25 julio 2018]

OSYCZKA, Piotr, DUTKIEWICZ, Erazm M., OLECH, Maria. Trace elements concentrations in selected moss and lichen species collected within antarctic research stations. *Polish Journal of Ecology* 55(1): 39-48, 2007.

PM2.5 AEROSOLS collected in the Antarctic Peninsula with a solar powered sampler during austral summer periods por M. Préndez, J. Wachter, C. Vega, R.G. Flocchini, P. Wakayabashi, J.R. Morales. *Atmospheric Environment* 43: 5575-78, 2009.

RAI, Prabhat Kumar. Environmental magnetic studies of particulates with special reference to biomagnetic monitoring using roadside plant leaves. *Atmospheric Environment* 72: 113-29, 2013.

PORTABLE X-ray fluorescence (pXRF) applications in tropical Soil Science por Bruno Teixeira Ribeiro, Sérgio Henrique Godinho Silva, Elen Alvarenga Silva, Luiz Roberto Guimarães Guilherme. *Ciência e Agrotecnologia* 41(3):245-54, 2017.

SÁINZ Diez, Valentín. El motor de reacción y sus sistemas auxiliares. 8va ed. Madrid: Thomson-Paraninfo, 2004. 242 pp. ISBN: 8428320675

SAT. Plan de gestión revisado de la Zona Antártica Especialmente Protegida N° 150 Isla Ardley, Bahía Maxwell, isla Rey Jorge (isla 25 de Mayo) *En su*: Informe Final de la Trigésima Segunda Reunión Consultiva del Tratado Antártico. Baltimore, Estados Unidos, 6 al 17 de abril de 2009. Buenos Aires: Secretaría del Tratado Antártico, 2009. 304pp. ISBN: 9789871515110

SEAWARD, M.R.D. Lichens and sulphur dioxide air pollution: field studies. *Environmental Reviews* 1(2): 73-91, 1993.

SEINFELD, John H., PANDIS, Spyros N. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. 2ª ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006. 1125pp. ISBN: 0471720186

SKOOG, Douglas A., HOLLER, F. James, CROUCH, Stanley R. Principios de análisis instrumental, 6ª ed. Santa Fe: Cengage Learning Editores, 2008. 2038pp. ISBN: 6074813906

SKYE, Erick. Lichens as biological indicators of air pollution. *Annual Review of Phytopathology* 17: 325-41, 1979.

A 50-YEAR Record of Platinum, Iridium, and Rhodium in Antarctic Snow: Volcanic and Anthropogenic Sources por Tseren-Ochir Soyol-Erdene, Youngsook Huh, Sungmin Hong, Soon Do Hur. *Environmental Science and Technology* 45: 5929-35, 2011.

TAPIA Espinoza, Romina. Evaluación de la calidad del aire en la península Fildes, isla Rey Jorge, Antártica: Biomonitorio de líquenes como herramienta de gestión. Tesis (Msc. En Gestión y Planificación Ambiental). Santiago: Universidad de Chile, 2011. 64 pp.

THOMPSON, R., OLDFIELD, F. Environmental magnetism. Londres: Allen & Unwin, 1986. 227 pp. ISBN: 9789401180382

BIOGEOCHEMICAL studies of air pollution in south shetland islands (Antarctica) por Yu.G. Tiutiunnik, M.P. Andreyev, J. Daunis-i-Estadella, J.-A. Martín-Fernández, O.B. Blum. *Biosphere*, 6(3): 275-84, 2014.

TROVARELLI, Alessandro. Catalysis by Ceria and Related Materials. Londres: Imperial College Press, 2002. 508 pp. (Vol. 2, Serie Catalytic Science) ISBN: 1860942997

UGOLINI, F.C., BOCKHEIM, J.G. Antarctic soils and soil formation in a changing environment: A review. *Geoderma* 144: 1-8, 2008.

USEPA. Method 6200: Field portable X-ray fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment. United States Environmental Protection Agency, febrero 2007. 32 pp.

VEGA Riquelme, Carmen Paulina. Análisis e interpretaciones de las concentraciones de aniones en testigos de hielo de la isla James Ross, Península Antártica. Memoria (Título de Químico). Santiago: Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, 2008. 72 pp.

A SURVEY of metal concentrations in higher plants, mosses, and lichens collected on King George Island in 1988 por Bronisław Wojtuń, Krzysztof Kolon, Aleksandra Samecka-Cymerman, Mateusz Jasion, Alexander J. Kempers. *Polar Biology* 36(6): 913-18. 2013.

YOGUI, Guilvan T., SERICANO, Jose L., MONTONE, Rosalinda C. Accumulation of semivolatile organic compounds in Antarctic vegetation: A case study of polybrominated diphenyl ethers. *Science of the Total Environment* 409: 3902-08, 2011.

7.- Anexos.

Anexo I. Micrografías y espectros de análisis elementales obtenidos mediante Microscopía Electrónica de Barrido con Espectroscopía de Dispersión de Rayos X, realizados a muestras del sitio Ardley. Los resultados del análisis elemental se expresan porcentajes de masa (Wt%).

La Figura i muestra una micrografía de líquen del año 1999 y los espectros EDS del análisis elemental realizado a dos partículas de 3,5 y 5,2 μm aproximadamente (Spectrum 5 y 7) y a un punto de superficie del líquen a modo de blanco.

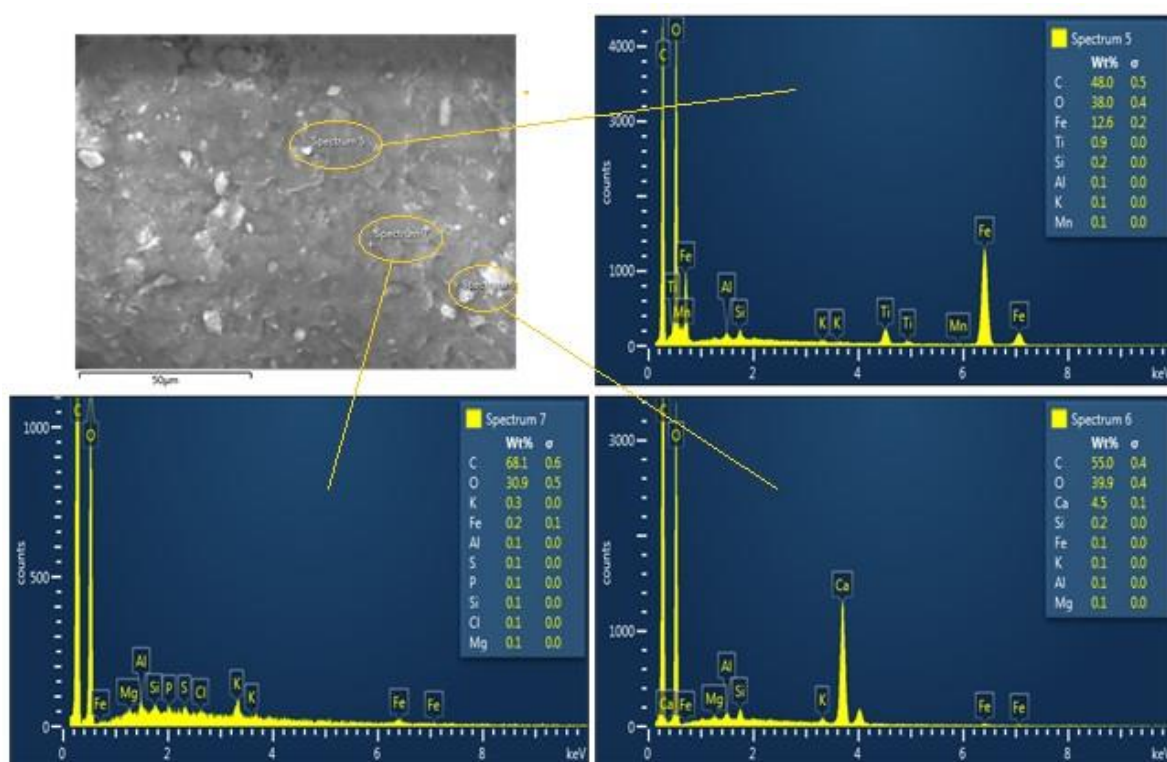


Figura i: Micrografía de líquen del año 1999 y espectros EDS de tres puntos analizados en la muestra.

La Figura ii muestra una micrografía realizada a liquen del año 2006 y los espectros EDS del análisis elemental realizado a una partícula de 0,7 μm aproximadamente y a un punto de la superficie del liquen a modo de blanco.

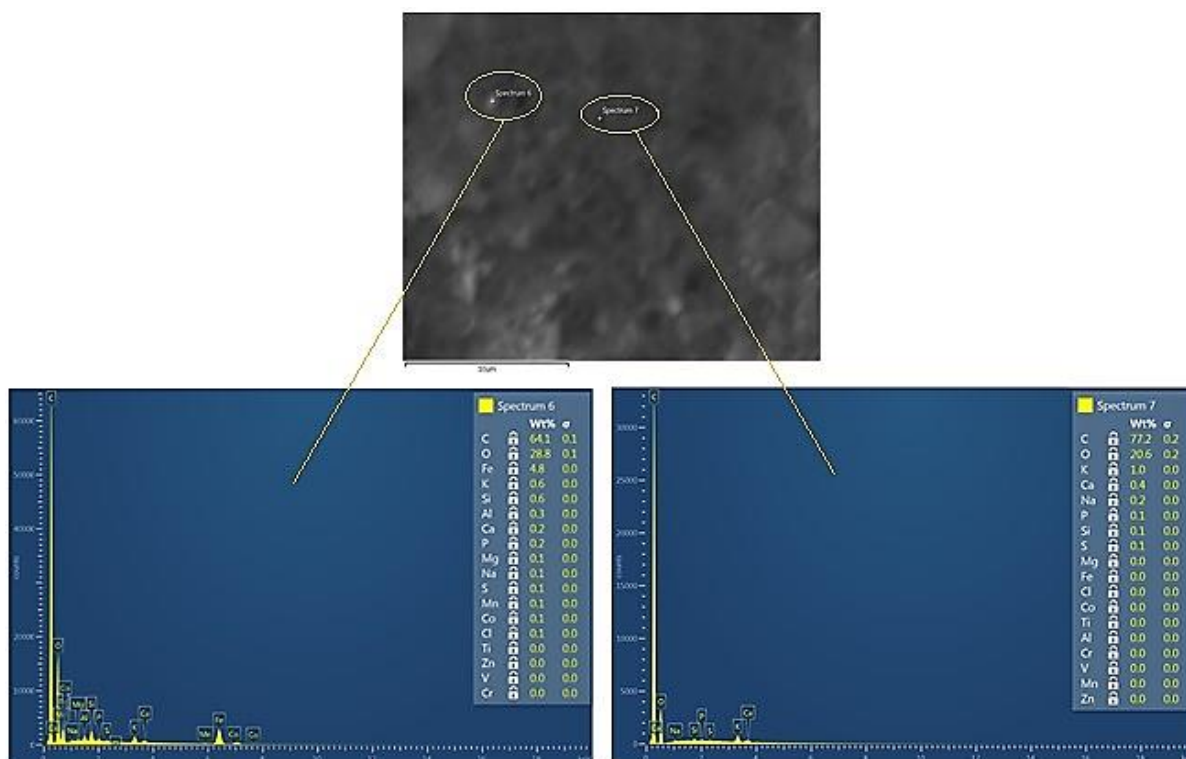


Figura ii: Micrografía de liquen del año 2006 y espectros EDS de dos puntos analizados en la muestra.

Anexo II. Micrografías y espectros de análisis elementales obtenidos mediante Microscopía Electrónica de Barrido con Espectroscopía de Dispersión de Rayos X, realizados a muestras del sitio LARC. Los resultados del análisis elemental se expresan porcentajes de masa (Wt%).

La Figura iii muestra una micrografía de liquen del año 1997 y el análisis elemental realizado a una partícula de 6,5 μm aproximadamente.

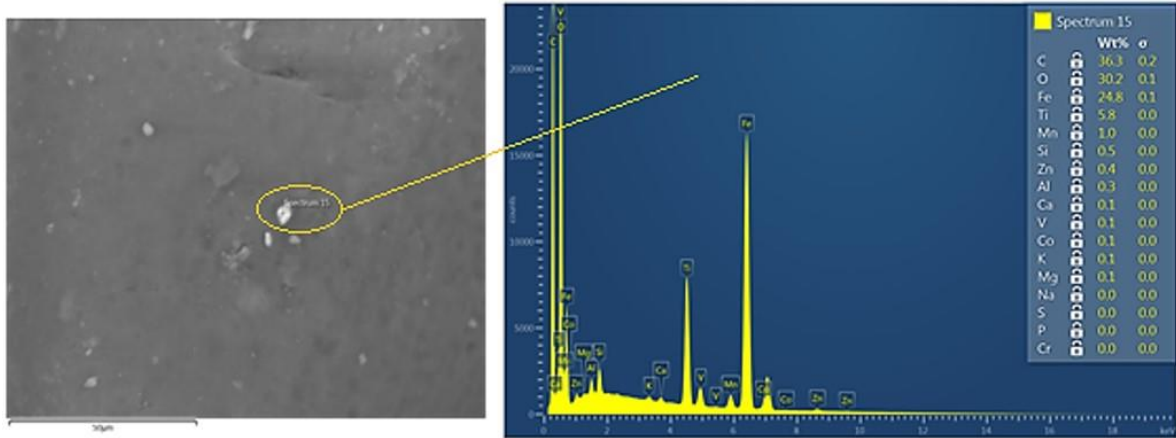


Figura iii: Micrografía de líquen del año 1997 y espectro EDS de una partícula analizada en la muestra.

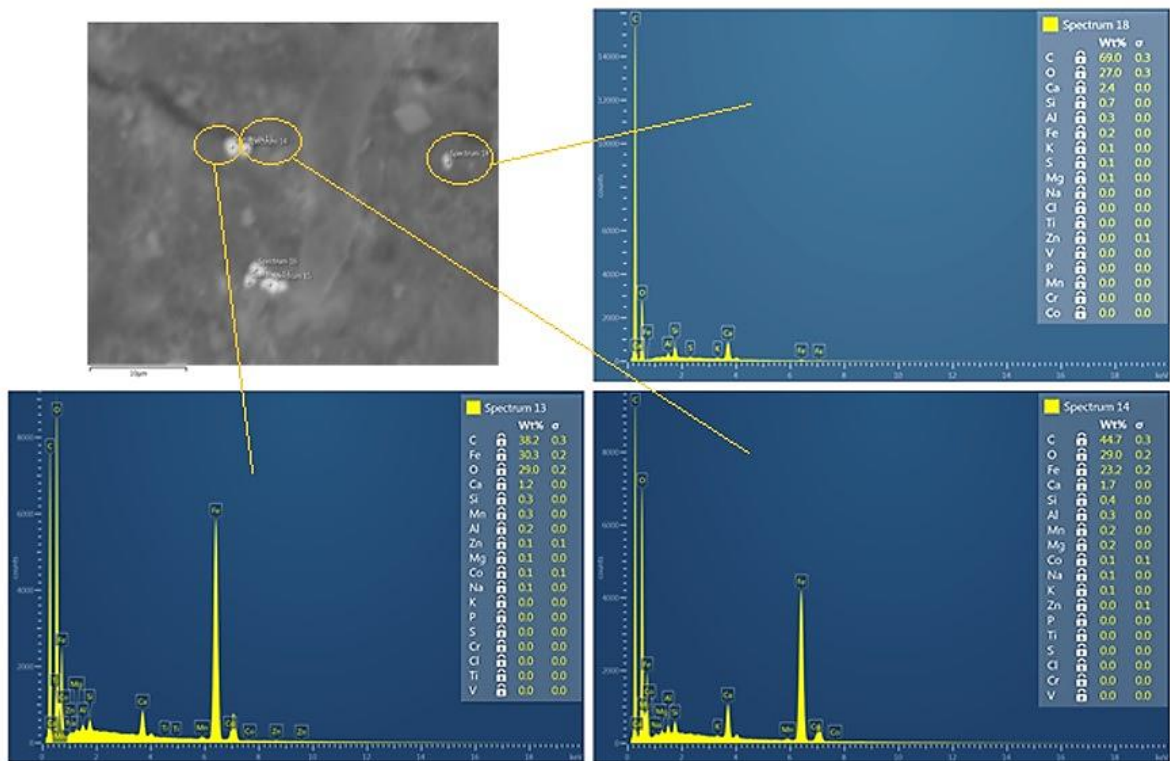


Figura iv: Micrografía de líquen del año 2010 y espectros EDS de tres de las seis partículas analizadas.

Las Figuras iv y v muestran una micrografía de líquen del año 2010 y los espectros del análisis elemental realizado a seis partículas de 2,1; 2,5; 1,8; 1,5; 1,2 y 1,5 μm

aproximadamente (Spectrum 13, 14, 15, 16, 17 y 18 respectivamente) encontradas en la muestra.

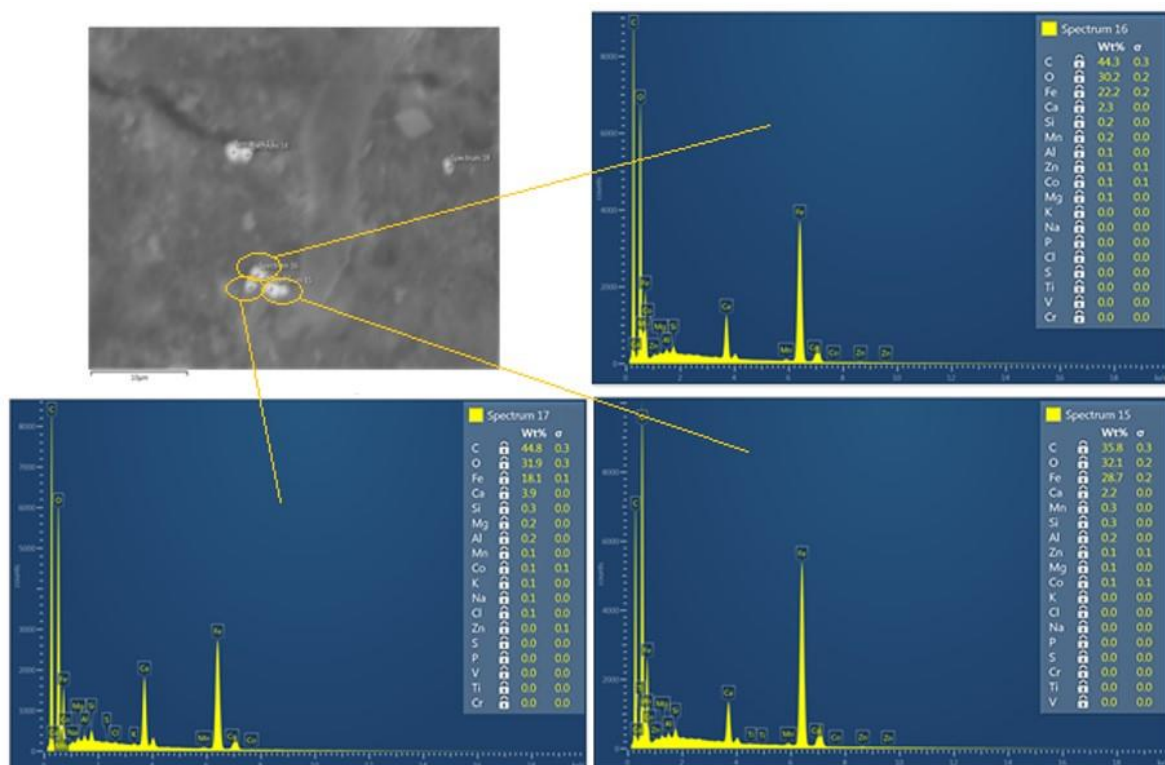


Figura v: Micrografía de líquen del año 2010 y espectros EDS de tres de las seis partículas analizadas.

Anexo III. Micrografías y espectros de análisis elementales obtenidos mediante Microscopía Electrónica de Barrido con Espectroscopía de Dispersión de Rayos X, realizados a muestras del sitio Aeródromo. Los resultados del análisis elemental se expresan porcentajes de masa (Wt%).

La Figura vi muestra una micrografía de suelo de Aeródromo del año 1997 y los espectros EDS del análisis elemental realizado a tres partículas encontradas en la muestra de 5,6; 4,0 y 4,4 μm aproximadamente.

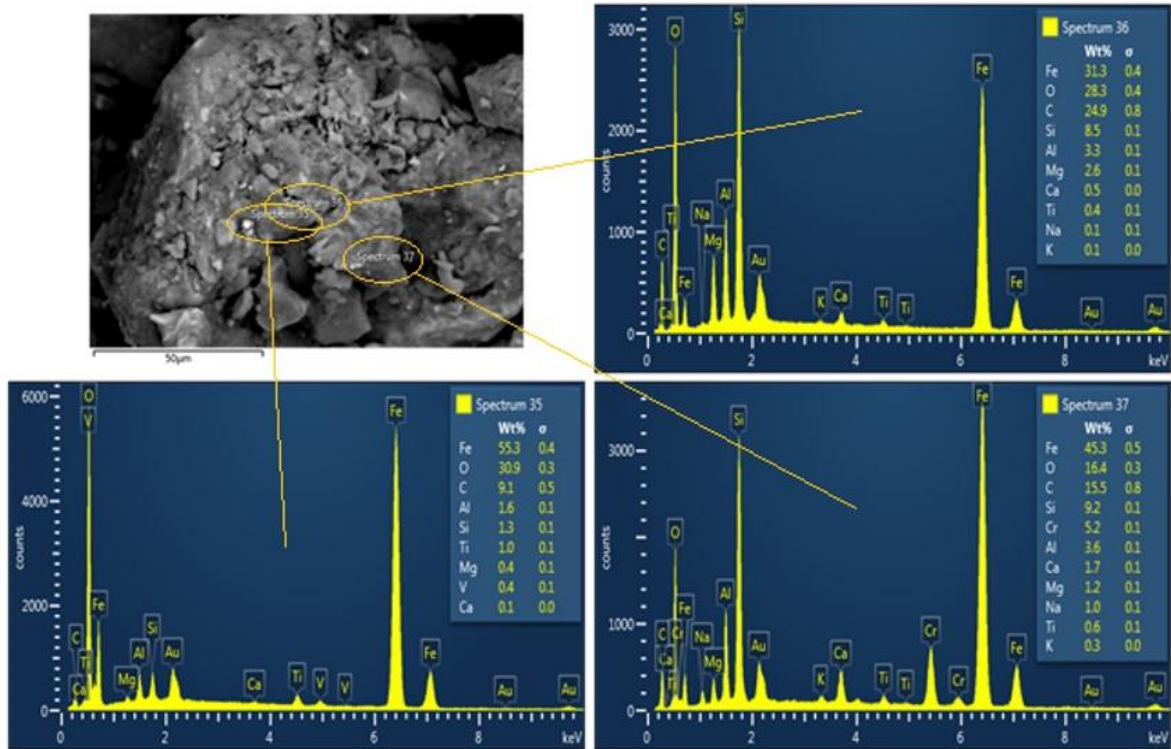


Figura vi: Micrografía y espectros EDS de tres partículas analizadas en suelo de Aeródromo, año 1997.

La Figura vii muestra una micrografía de líquen del año 1998 y el espectro EDS del análisis elemental realizado a una partícula de 0,96 µm aproximadamente y a la superficie del líquen a modo de blanco.

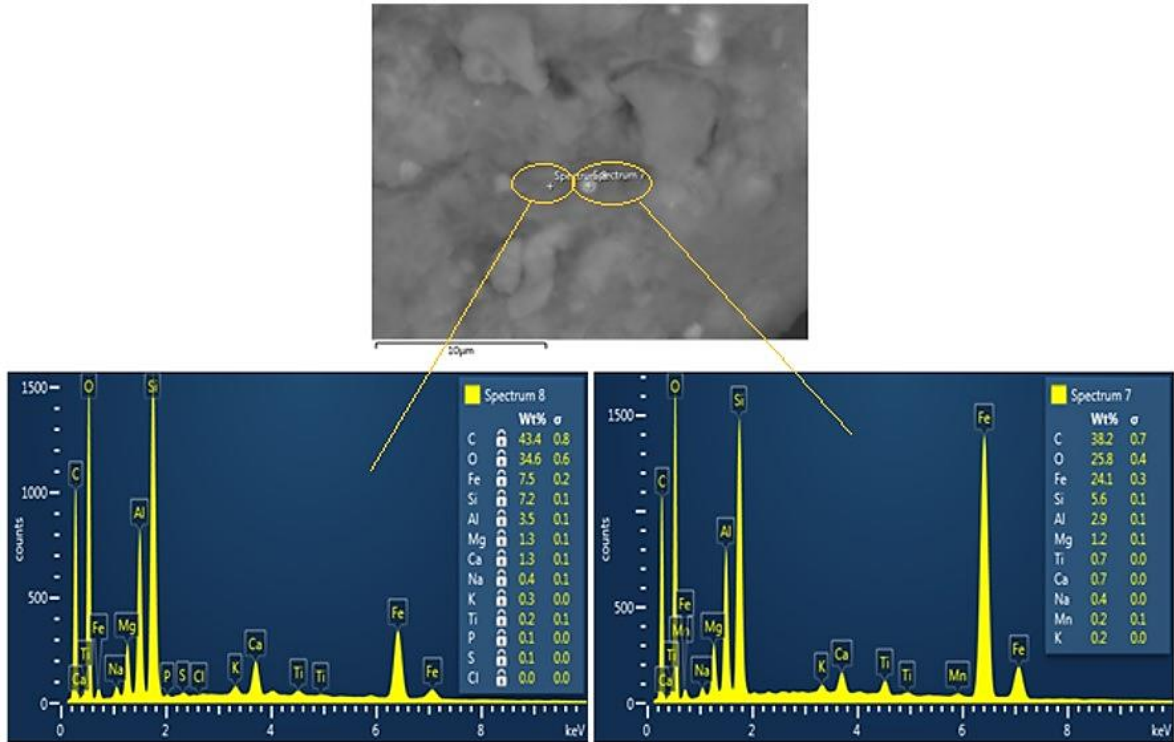


Figura vii: Micrografía de líquen, año 1998 y espectros EDS de la superficie del líquen y una partícula analizadas.

Las Figuras viii y ix muestran una micrografía de líquen del año 2006 y los espectros EDS de los análisis elementales realizados a tres partículas de 2,9; 1,9 y 1 µm aproximadamente (Spectrum 1, 2 y 3, respectivamente) y a la superficie del líquen a modo de blanco.

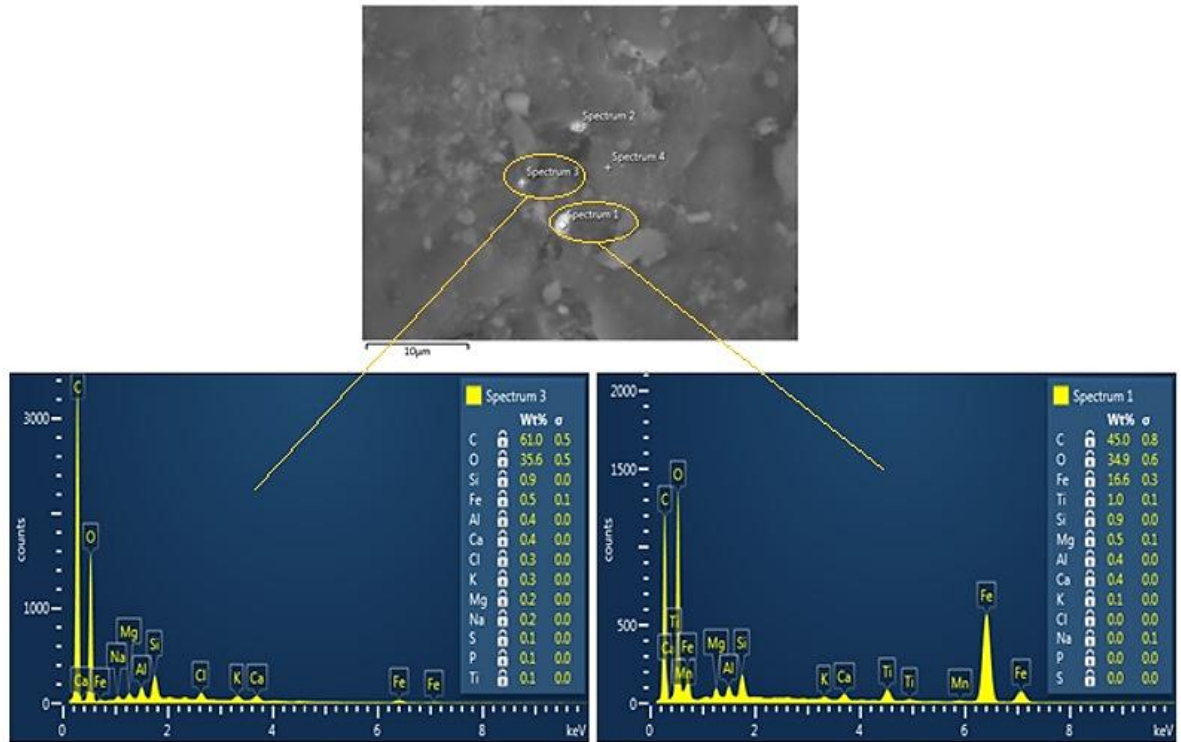


Figura viii: micrografía de líquen de Aeródromo y espectros EDS de dos partículas analizadas.

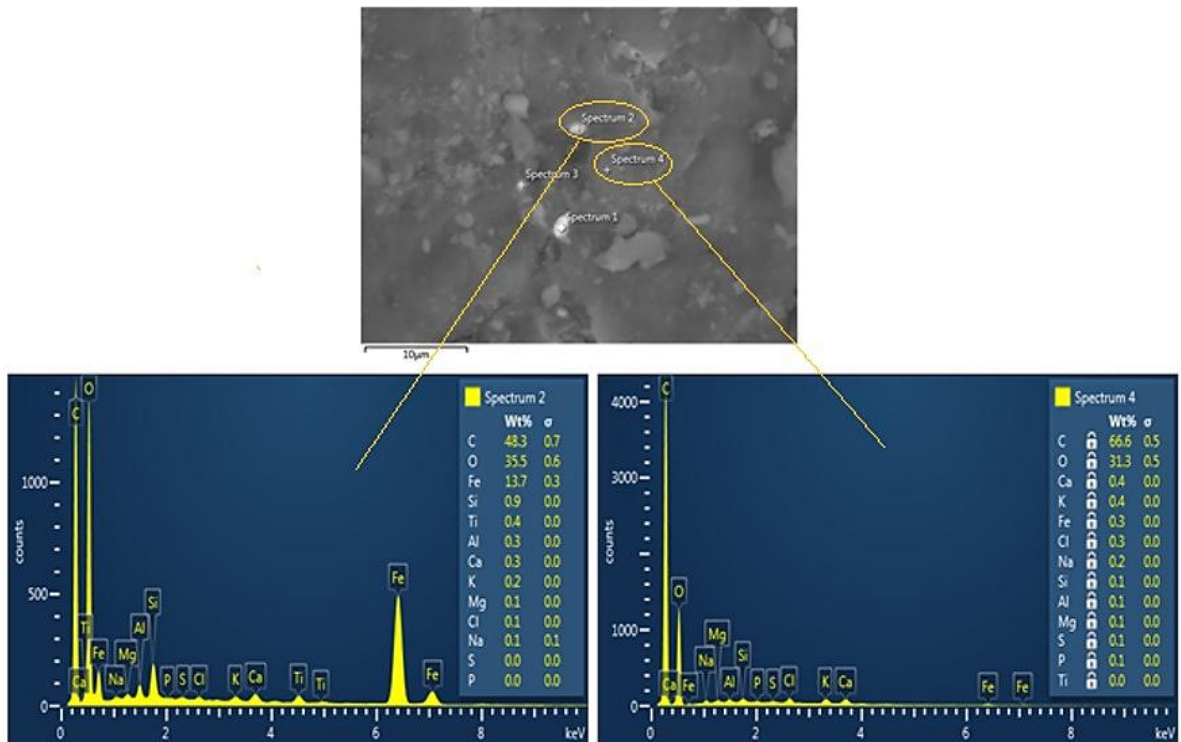


Figura ix: Micrografía de líquen de Aeródromo, año 2006, y espectros EDS de una partícula y la superficie del líquen analizadas.