

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTIMACIÓN DE EMISIONES DE CO₂ FÓSIL A PARTIR DE ¹⁴C EN ANILLOS DE ÁRBOL

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

SERGIO HERNÁNDEZ MORALES



MÉXICO, D.F. 2012



Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE:Profesor: RODOLFO TORRES BARRERAVOCAL:Profesor: VICTOR MANUEL LUNA PABELLOSECRETARIO:Profesor: LAURA EUGENIA BERAMENDI OROSCO1er. SUPLENTE:Profesor: ALFONSO DURAN MORENO2° SUPLENTE:Profesor: ARACELI PATRICIA PEÑA ÁLVAREZ

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO UNIVERSITARIO DE RADIOCARBONO (LUR), UBICADO EN EL INSTITUTO DE INVESTIGACIONES ANTROPOLÓGICAS, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

Dra. LAURA EUGENIA BERAMENDI OROSCO

SUPERVISOR TÉCNICO:

M. en C. GALIA GONZÁLEZ HERNÁNDEZ

SUSTENTANTE (S):

SERGIO HERNÁNDEZ MORALES

- A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química que me recibieron con los brazos abiertos, a todos los maestros y personal que la integran.
- A mi tutora, la Dra. Laura Eugenia Beramendi Orosco del Laboratorio Universitario de Radiocarbono (LUR) de la UNAM, por su valiosa conducción en este trabajo de tesis, por sus explicaciones referente a la determinación de carbono catorce en anillos de árbol.
- A mi supervisora técnica, la M. en C. Galia González Hernández del Laboratorio Universitario de Radiocarbono (LUR), por brindarme su apoyo y asesoría en la técnica para la determinación de ¹⁴C, así como en las correcciones efectuadas en mi trabajo de investigación.
- Al personal del Laboratorio Nacional de Dendrocronología del Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias (INIFAP; Gómez Palacios, Durango., México); en especial al Dr. José Villanueva Díaz y la Ing. Vicenta Constante, por responder mis dudas sobre las fotografías de los anillos para la cronología del Fresno (*Fraxinus uhdei*).
- Al Ing. Teodoro Hernández Treviño del Laboratorio Universitario de Geoquímica Isotópica (LUGIS) del Instituto de Geofísica; por las facilidades otorgadas en el manejo y uso de los microscopios óptico y estereoscópico.
- Al Ing. Alfredo Rodríguez M. de la sección de Mecánica del Centro de Ciencias de la Atmósfera por el apoyo otorgado en la utilización de la lijadora y cortadora, así como al Sr. David Mendoza Chino por su apoyo en el corte y lijado de la rodaja de fresno.
- Al personal del laboratorio de Espectrometría de Masas de Isótopos Estables del LUGIS del Instituto de Geología; por la realización de los análisis de δ¹³C.
- Al Instituto de Geología y al Comité Técnico de Becas (CTB) por la beca para realizar esta tesis, otorgada durante el periodo octubre 2010 – marzo 2011.
- Al Dr. Omar Amador Muñoz por el análisis realizado en la determinación de la pureza del benceno por Cromatografía de Gases / Espectrometría de Masas.

- A mis compañeros del grupo SADAPI en especial a Guadalupe, Fabián, Alejandro, América, Isabel, Denia, Alondra, Marcos, Melina, etc.
- A mis compañeros con que conviví la mayor parte de mi carrera: Sandra Hermoso, Elena Leal, Alejandro Soriano, Gilberto Fuentes, Jonathan Díaz, Guadalupe Macuil, María Elena Loa, Angélica Albores, Gustavo G.G. A todos ustedes gracias por el cariño y apoyo que me otorgaron incansablemente.
- A mis hermanos: Juan, Alejandro, Daniel y Hugo quienes me apoyaron en seguir luchando por terminar mi carrera.
- A mi hermana: Ernestina quien siempre fue mi consejera en seguir adelante en superar los obstáculos que se nos presentan en cada momento de nuestra vida, a mis cuñadas Marisol, Alicia y Marisela por los consejos de seguir luchando por mis sueños y anhelos.
- A mis tías: Leticia Morales y Ángela Merino por su apoyo incondicional para continuar estudiando.
- > A mis tíos: Daniel y Rafael por sus consejos de seguir adelante.
- A mi tía Rosa y hermana Gloria que nunca las olvidaré por el resto de mi vida, que dios las cuide y las tenga en su santa gloria.
- A mi fuente de trabajo como vendedor de frituras y refresco en los campos de futbol, donde obtenía mis ingresos para pagar mis estudios, que actualmente lo sigo haciendo como pasatiempo.
- A mis Padres Teresa Morales Rosas y Juan Hernández Ramírez que con sus esfuerzos juntos me proporcionaron una educación y que gracias a ellos, hoy cumplo uno de mis anhelos, tener una carrera profesional y proporcionarles una mejor calidad de vida.

- A mi familia que me brindó su apoyo, consejos y en los momentos más difíciles me alentaron a seguir adelante, anhelando que siempre me preparara para enfrentarme a la vida. Hoy se ven culminados estos esfuerzos y deseos, iniciándose, así, una nueva etapa de mi vida que lograré realizar con dedicación y optimismo.
- A todos ustedes y a los que no mencioné gracias por su apoyo incondicional y amistad que nunca olvidaré, porque siempre los llevaré en mi vida y a la Virgen de Guadalupe que siempre me acompañó para seguir el camino correcto para no caer en malos pasos.

	ÍNDICE PÁGINA		
	RESUMEN VIII		
1	INTRODUCCIÓN1-		
1.1	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA1-		
1.2	OBJETIVOS3-		
1.2.1	GENERALES3-		
1.2.2	PARTICULARES3-		
1.3	HIPÓTESIS DE TRABAJO4-		
2	MARCO TEÓRICO5-		
2.1	RADIOCARBONO5-		
2.1.1	Variación en la concentración de 14 C en los últimos 160 años7-		
2.1.2	EFECTO SUESS		
2.1.3	ENSAYOS DE ARMAS NUCLEARES10-		
2.2	Dendrocronología13-		
2.2.1	ANILLOS DE CRECIMIENTO13-		
2.2.2	POTENCIAL DENDROCRONOLÓGICO DE SECUENCIAS DE ANILLOS DE		
CRECIMIENTO14-			
2.3	ÁREA DE ESTUDIO16-		
2.4	Emisiones de CO ₂ en México17-		
3	METODOLOGÍA20-		
3.1	SELECCIÓN DE MUESTRAS PARA ANÁLISIS DE ¹⁴ C20-		
3.1.1	SEGMENTACIÓN Y LIJADO DE RODAJA		
3.1.2	IDENTIFICACIÓN Y CONTEO DE ANILLOS		
3.1.3	SELECCIÓN DE ANILLOS		
3.2	TRATAMIENTO DE MUESTRAS23-		
3.2.1	LIMPIEZA CON EQUIPO DE EXTRACCIÓN SOXHLET		

CONTENIDO

3.2.2	Pulverizado para análisis de ¹³ C	
3.3	SÍNTESIS DE BENCENO	
3.4	P ROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR Δ^{14} C	
3.4.1	ANÁLISIS DE ¹⁴ C	
3.4.2	DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE LA MUESTRA Y ESTÁNDAR	
3.4.3	FRACCIONAMIENTO ISOTÓPICO30-	
3.4.4	CÁLCULO DE LA FRACCIÓN MODERNA (F ¹⁴ C)30-	
3.4.5	Determinación de Δ^{14} C	
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
4.1	Resultados de Δ^{14} C	
4.2	Comparación de Δ^{14} C con la zona 2 del Hemisferio norte –	
EVAL	UACIÓN DEL POTENCIAL DENDROCRONOLÓGICO DEL FRESNO	
4.3	EFECTO SUESS Y ESTIMACIÓN DE EMISIONES DE CO2 FÓSIL PARA LA CIUDAD DE	
SAN	Luis Ротоsí37-	
4.3.1	EFECTO SUESS37-	
4.3.2	Concentración de CO_2 fósil	
5	CONCLUSIONES43-	
6	BIBLIOGRAFÍA45-	
7	ANEXO I55-	
8	ANEXO II65-	
9	ANEXO III69-	

RESUMEN

La presente tesis de investigación tiene como finalidad analizar el potencial dendrocronológico de la especie Fresno (Fraxinus uhdei); así como su posible uso como bioindicador de variaciones de ¹⁴C atmosférico. El trabajo se desarrolló a partir de rodajas de árbol recolectadas dentro del Parque los Morales localizado en la ciudad de San Luis Potosí (22°10' Norte 101°00' Oeste; 1,860 m.s.n.m.). Se seleccionó esta especie debido a que genera anillos de crecimiento relativamente bien definidos y está ampliamente distribuida en el país. La primera etapa consistió en determinar si los anillos de crecimiento se forman de manera anual, para lo cual se determinaron las concentraciones de radiocarbono en los anillos aparentemente correspondientes con el periodo comprendido entre los años 1955 y 1970, pues es durante este periodo que se tuvieron los cambios más marcados en los niveles de ¹⁴C atmosférico a nivel global derivado de los ensayos nucleares, alcanzando un máximo entre los años 1964 -1965. El segundo objetivo era evaluar si esta especie puede ser utilizada como bioindicadora de las variaciones del ¹⁴C atmosférico, especialmente de su dilución en zonas urbanas derivada de la quema de combustibles fósiles, fenómeno conocido como Efecto Suess. Los anillos del periodo seleccionado se analizaron por Espectrometría de Centelleo Líquido de ultra bajo nivel en el Laboratorio Universitario de Radiocarbono de la UNAM, los valores de las concentraciones de ¹⁴C (Δ^{14} C) obtenidos se compararon con los de la curva de calibración correspondiente a la zona 2 del Hemisferio Norte (Hua y Barbetti, 2004), considerados como los valores de referencia para zonas no urbanas correspondientes a la latitud del sitio de muestreo. Los valores de Δ^{14} C obtenidos para los anillos de *Fraxinus uhdei* de la ciudad de San Luis Potosí presentan un patrón de variación muy similar al reportado para las diferentes zonas del Hemisferio Norte, registrándose las máximas concentraciones de ¹⁴C en los anillos correspondientes a los años 1963.5, 1964.5 y 1965.5, con valores de Δ^{14} C iguales a 626.56 ± 2.39‰, 680.02 ± 2.33‰ y 654.31 ± 2.33‰, respectivamente. Esto refleja que los anillos de crecimiento se formaron de manera anual, confirmando el potencial dendrocronológico de la especie. Sin embargo, los valores determinados se encuentran por debajo de los reportados para la zona 2 del HN, con diferencias de 80.44 ± 2.61‰,123.98 ± 5.67‰ y 83.69 ± 6.67‰, respectivamente, como consecuencia de las emisiones de CO₂ derivadas de la quema de combustibles fósiles

en la zona de estudio. Finalmente, se determinó la magnitud del Efecto Suess local (%¹⁴S) así como la concentración de CO₂ fósil en la ciudad de San Luis Potosí para el periodo analizado, a partir de los valores de Δ^{14} C (determinados v los de referencia). así como de los valores de la concentración de CO₂ atmosférico reportados por Etheridge et al. (1996) y Keeling et al. (2009). Los valores de %¹⁴S fluctuaron entre - $6.87 \pm 0.83\%$ y -1.62 \pm 1.42, con un valor promedio de -3.94 \pm 1.91%, sin tomar en consideración los años en que sale positivo (1961.5 y 1962.5). Estos valores equivalen a que las concentraciones de CO₂ fósil en la ciudad de San Luis Potosí son entre 5.10 ppmv y 21.95 ppmv, con un valor promedio de 12.55 ± 6.1 ppmv. Estos resultados demuestran que durante los años estudiados se liberó una cantidad importante de CO₂ fósil, que se ve reflejada en la disminución en el ¹⁴CO₂ atmosférico de la región. Estas emisiones de CO₂ fósil se pueden atribuir principalmente a centrales eléctricas, la industria pesada, el transporte y, a menor grado, la combustión doméstica de carbón y gas. Se concluye que el Fraxinus uhdei tiene potencial dendrocronológico y puede ser utilizado como bioindicador de variaciones de ¹⁴CO₂ atmosférico en zonas urbanas e industriales. Finalmente, se recomienda analizar el ¹⁴C en el resto de los anillos del árbol analizado con el fin de determinar el Efecto Suess y la concentración de CO₂ fósil, lo que permitirá evaluar el comportamiento de las emisiones a largo plazo, y explicar la alta variabilidad y falta de tendencia clara que sugieren que la guema de combustibles fósiles no es la única fuente de emisiones de CO₂ en la ciudad de San Luis Potosí.

1 INTRODUCCIÓN

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La concentración de ¹⁴C en la atmósfera no ha sido constante debido a cambios naturales en la producción de ¹⁴C como consecuencia de las variaciones de la actividad solar, del flujo de radiación cósmica, del campo magnético terrestre; y por cambios antropogénicos, como el uso de combustibles fósiles y las pruebas nucleares realizadas entre los años 1950`s y 1960`s (Hua y Barbetti, 2004; Rakowski et al, 2008).

Uno de los efectos más significativos de la actividad humana en la composición de la atmósfera es el importante aumento en la concentración de CO₂, derivado de la quema de combustibles fósiles y que se ha acentuado en las últimas décadas (IPCC, 2007). Este aumento en las emisiones de CO₂ fósil, libre de ¹⁴C, ha ocasionado una disminución en la concentración atmosférica del radiocarbono, notoria desde 1890 y conocida como Efecto Suess (Suess, 1955). El ¹⁴C está ausente de los combustibles fósiles debido a que su tiempo de vida media es mucho menor (5,730 años) que la edad de los yacimientos de dichos combustibles (Levin et al, 2003). De esta manera, el aumento en la concentración de CO₂ ha ocasionado una disminución de alrededor de 20 ‰ en la concentración atmosférica de ¹⁴C en zonas urbanas (Levin et al, 2000).

Debido a que los árboles son bioindicadores de estos cambios en el CO_2 atmosférico y reflejan las condiciones fisicoquímicas y ambientales en las que se formó el anillo, al analizar la concentración de radiocarbono en anillos de crecimiento de árbol (Pazdur et al, 2007), y con el modelo matemático adecuado, se pueden estimar las aportaciones antropogénicas de CO_2 fósil al total de CO_2 atmosférico en una zona urbana (Pawelczyk y Pazdur, 2004; Rakowski et al, 2008).

1

INTRODUCCIÓN

La determinación del Efecto Suess local es importante en investigaciones sobre los niveles de contaminación atmosférica, migración de masas de aire y dispersión de la contaminación (Pawelczyk y Pazdur, 2004); además, permite estimar las emisiones de CO₂ de origen fósil en la zona de estudio, lo cual permite contribuir al desarrollo del inventario de emisiones de gases de efecto de invernadero, punto importante en el Convenio Marco de Naciones Unidas sobre Cambio Climático.

El objetivo de esta tesis es estimar las emisiones de CO₂ fósil en la zona urbana de San Luis Potosí durante la segunda mitad del siglo XX, a partir de las variaciones de ¹⁴C en anillos de crecimiento de árbol. También se busca ampliar el conocimiento de este campo en México, pues hasta ahora se han realizado pocos estudios de las variaciones del ¹⁴C moderno (Beramendi-Orosco et al, 2010; Rodríguez Estrada, 2010) a pesar de la creciente necesidad de conocer y establecer el intercambio del carbono entre los diferentes reservorios, su relación con el cambio climático global y la necesidad de cuantificar las emisiones de CO₂.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 GENERALES

- Evaluar el potencial de la especie Fresno (*Fraxinus uhdei*) como indicador de las variaciones de ¹⁴C atmosférico en zonas urbanas e industriales.
- Reconstruir estimados de emisiones de CO₂ fósil en una zona urbana con actividad industrial a partir de ¹⁴C en anillos de crecimiento de Fresno (*Fraxinus uhdei*).

1.2.2 PARTICULARES

- Evaluar si los anillos de crecimiento de *Fraxinus uhdei* se generan anualmente y si la especie tiene potencial para ser utilizada en estudios dendrocronológicos.
- Determinar la concentración de ¹⁴C en anillos de crecimiento de un fresno proveniente de la zona urbana de San Luis Potosí por el método de Espectrometría de Centelleo Líquido (ECL).
- Evaluar el Efecto Suess local a partir de la comparación de los niveles de ¹⁴C en anillos de crecimiento de árbol de la zona de estudio y los reportados para la zona 2 del Hemisferio Norte.
- Estimar la concentración de CO₂ fósil en la zona de estudio.

1.3 HIPÓTESIS DE TRABAJO

Las concentraciones de radiocarbono en anillos de crecimiento confirmarán el carácter anual del crecimiento de la especie Fresno *(Fraxinus uhdei)* reflejando el mismo patrón de variación que la reportada para zonas limpias. Sin embargo los valores encontrados en el árbol analizado serán menores que los valores reportados para una zona limpia como consecuencia de las emisiones de CO_2 fósil en la ciudad de San Luis Potosí. Esto permitirá estimar la magnitud del Efecto Suess local así como la concentración del CO_2 fósil en la zona de estudio para el periodo comprendido entre (1954 – 1967).

2 MARCO TEÓRICO

2.1 RADIOCARBONO

El ¹⁴C es el radionucleido de origen cósmico más importante desde el punto de vista ambiental (Ortega, 1996), éste se halla en la naturaleza en forma de ¹⁴C en menor proporción en comparación con los otros dos isótopos del carbono que también se encuentran en el ambiente en forma de ¹²C y ¹³C. En el ambiente los tres isótopos se encuentran en las siguientes proporciones: casi el 98.9% del carbono en la tierra es ¹²C, aproximadamente el 1.1% es ¹³C, conocidos como isótopos estables y finalmente, el ¹⁴C que es el menos abundante en la atmósfera, donde se tiene un átomo de ¹⁴C por cada 10¹² átomos de ¹²C (Torn, 2009). El radiocarbono es un isótopo radiactivo e inestable debido al exceso de un neutrón presente en su núcleo atómico (Faires y Parks, 1960). La producción de ¹⁴C se da en las altas capas de la atmósfera por la entrada de los rayos cósmicos primarios que al interaccionar con los elementos en la atmósfera, generan neutrones y protones (Ortega, 1996), los neutrones formados reaccionan con el ¹⁴N presentes en la atmósfera para formar el radionucleido ¹⁴C como se aprecia en la siguiente reacción.

 $_{7}^{14}N + _{0}^{1}n - - - > _{6}^{14}C + _{1}^{1}H$

La formación de ¹⁴C será casi igual al número de neutrones generados por los rayos cósmicos y retenidos en la tierra (Libby, 1970). El ¹⁴C formado en las capas altas de la atmósfera reacciona inmediatamente con el oxígeno (O₂) presente en el aire, para transformarse en ¹⁴CO₂ (Thomas y William, 2004), de esta forma el ¹⁴C se incorpora al ciclo global del carbono mediante el proceso de fotosíntesis en las plantas, las cuales fijan ¹⁴C al tomar CO₂ del ambiente a través de sus tejidos (Pañuelas, 1993), mientras que en los océanos la fotosíntesis ocurre a partir del fitoplancton y las plantas marinas (Mackenzie y Masten, 2004). Finalmente, el radiocarbono se incorpora a todo organismo vivo a partir de la ingesta de los alimentos, el cual compensará exactamente el radiocarbono desintegrado mientras se encuentre vivo (Libby, 1970). Sin embargo, cuando la vida cesa, la

fijación de ¹⁴C se detiene y con ella el intercambio de carbono con la atmósfera, comenzando el proceso de disminución de su concentración por la desintegración radiactiva (Pañuelas, 1993, Thomas y William, 2004). Para el caso del ¹⁴C, éste se desintegra a partir de la emisión de radiación β dando lugar al isótopo estable ¹⁴N (Amado et al, 2007) de acuerdo a la siguiente reacción:

 $_{6}^{14}C$ ----> $_{7}^{14}N$ + $^{0}\beta^{-1}$

El proceso de desintegración radiactiva es un proceso aleatorio y que está en función de la vida media del radionucleido (Higson et al, 2007), que se define como el tiempo requerido para que la cantidad inicial del isótopo se reduzca a la mitad de su masa por desintegración (Jiménez, 2001). Para el caso del ¹⁴C, la vida media se determinó por primera vez en 1949 con un valor de 5568±30 años, conocida como la vida media de Libby (Libby, 1970), pero en 1962 se reportó el valor actualmente aceptado, 5730±40 años, denominado vida media de Cambridge (Godwin, 1962). Mediante la ecuación fundamental de desintegración radiactiva, expresada a partir de la actividad del radionucleido, se puede calcular la rapidez con la que decae el mismo (Faires y Parks, 1960).

$$A = A_0 e^{-\lambda t}$$

Donde:

A = es la actividad medida de la muestra

A₀= es la actividad inicial en equilibrio con la atmósfera,

 λ = es la constante de decaimiento (ln2/T, donde T es la vida media) y

t = el tiempo que ha transcurrido desde el evento a fechar.

La principal aplicación del ¹⁴C es la datación de muestras de origen orgánico con antigüedades de entre 200 y 60,000 años, en disciplinas que van desde la paleontología hasta la datación de objetos históricos (Higson et al, 2007), para ello la datación por ¹⁴C considera que el contenido de ¹⁴C atmosférico ha

MARCO TEÓRICO

permanecido constante a lo largo del tiempo, por lo que la cantidad inicial de ¹⁴C de una muestra (al momento de morir) es igual a la cantidad de ¹⁴C atmosférico. Sin embargo, el contenido de ¹⁴C atmosférico ha tenido variaciones significativas como consecuencia de cambios en factores naturales, tales como cambios en la incidencia de rayos cósmicos en la atmósfera, cambios en la actividad solar y cambios en el campo magnético terrestre; y en los últimos 150 años por causas antropogénicas tal como se describe a continuación (De Jong y Mook, 1980).

2.1.1 VARIACIÓN EN LA CONCENTRACIÓN DE ¹⁴C EN LOS ÚLTIMOS 160 AÑOS

Durante los últimos años la concentración de radiocarbono natural en la atmósfera no ha permanecido constante, estas variaciones fueron descubiertas por Suess en 1950, quien encontró que la concentración de ¹⁴C natural estaba disminuyendo considerablemente desde 1850 (Suess, 1955), esta disminución de la concentración atmosférica de radiocarbono se debe principalmente a causas antropogénicas y se le conoce como Efecto Suess (Rakowski et al, 2008).

La actividad humana ha alterado y producido artificialmente ¹⁴C que ha sido liberado a la atmósfera (Povinec et al, 1986), produciendo estas variaciones en la concentración de radiocarbono natural mediante los siguientes factores:

- 1. Disminución en la concentración derivada de la quema de combustibles fósiles (Efecto Suess).
- Un rápido aumento de la concentración de ¹⁴C causada por los ensayos de armas nucleares en la atmósfera.
- La producción de ¹⁴C relacionada con reactores nucleares y el reproceso de combustible nuclear en la planta.
- 4. Producción de isótopos ¹⁴C durante una falla del sistema nuclear.

Además estos factores se desplazaron globalmente, ocasionando que las concentraciones de radiocarbono natural en el ambiente se vieran modificadas

(Pawelczyk y Pazdur, 2004, Rozanski et al, 1995). Para comprender mejor el impacto que tuvieron estas causas a continuación se describen los efectos de las dos actividades antropogénicas que tuvieron un mayor impacto en las variaciones en la concentracion de ¹⁴C natural.

2.1.2 EFECTO SUESS

El llamado Efecto Suess fue descubierto por Hans Suess (1955; Revelle y Suess, 1957), quien determinó que la relación ${}^{14}C/{}^{12}C$ del CO₂ atmosférico disminuyó globalmente durante el periodo 1890 – 1950, observado en anillos de árbol, estas disminuciones se atribuyen a la entrada de CO₂ derivado de combustibles fósiles a la atmósfera (Levin et al, 1989). Generado principalmente por la quema de carbón, petróleo y gas natural, utilizados para la generación de energía, el transporte y las industrias (Pawelczyk y Pazdur, 2004).

El efecto Suess tiene carácter global, ya que el CO₂ fósil que se emite en una zona urbana es distribuido por la combinación de las masas de aire en la atmósfera y el intercambio de carbono entre ambos hemisferios (Rakoswki et al, 2001; Rakoswki et al, 2008); Sin embargo, este efecto se observa con mayor magnitud en zonas altamente industrializadas y urbanizadas (Rakowski et al, 2004b), presentando disminuciones en la concentración de ¹⁴C, respecto a zonas limpias, de hasta $\Delta^{14}C = -100 \%$, (Levin y Hesshaimer, 2000), especialmente durante el invierno en latitudes altas, debido a que el consumo de combustibles fósiles es mayor por parte de las centrales eléctricas, la utilización de los incineradores y la calefacción entre otros factores (Svetlik et al, 2010).

Las contribuciones de las emisiones de CO_2 fósil en la concentración del CO_2 atmosférico se han estudiado en Europa en las regiones de Heidelberg, Westerland, Schauinsland, y Jungfraujoch, donde se ha detectado claramente la disminución de $\Delta^{14}C$ o "Efecto Suess" y ha servido para estudiar el grado de contaminación en el ambiente (Pawelczyk y Pazdur, 2004). Para evaluar el Efecto Suess se debe asumir un modelo matemático que describa el intercambio de carbono entre los reservorios del ciclo global de carbono (Pawelczyk y Pazdur, 2004). Para calcular la magnitud del efecto Suess local expresado como ¹⁴S se debe utilizar la siguiente expresión:

$${}^{14}S = \frac{\Delta^{14}C - \Delta^{14}C_0}{1000 + \Delta^{14}C_0} 100\%$$

Donde Δ^{14} C es la concentración obtenida de la muestra y Δ^{14} C₀ es la concentración en el aire limpio (Awsiuk y Pazdur, 1986).

La concentración de CO_2 en la atmósfera mundial ha aumentado de un valor preindustrial de 280 ppm a un valor de 370 ppm en la actualidad (IPCC, 2007). Este valor fue obtenido a partir de observaciones sistemáticas directas en la estación de monitoreo en el Mauna Loa desde 1958 y del análisis de registros proxy, realizados en la inclusión de aire en los núcleos de hielo polar en la Antártida (PawelczyK y Pazdur, 2004). Este aumento gradual se debe principalmente a las emisiones de CO_2 antropogénicas de carbono fósil liberadas a la atmósfera (CDIAC, 2009). Aproximadamente el 50% de la disminución de ¹⁴CO₂ en la atmósfera, observado desde el pico máximo de los años 1960s, se debe a las emisiones de CO_2 fósil (Levin y Hesshaimer, 2000).

En México las emisiones del dióxido de carbono derivado de la quema de combustibles fósiles han crecido lentamente, pero el consumo de gas natural ha llegado a ser cada vez más importante y representa actualmente el 23.6% de las emisiones de CO₂ fósil en comparación con las del petróleo que representa el 59.8% de las emisiones (Boden, 2010).

Para estimar la aportación derivada de los combustibles fósiles al CO₂ en la atmósfera, se debe aplicar la siguiente ecuación matemática:

$$C_{foss} = C_{BG} \frac{\Delta^{14} C_{BG} - \Delta^{14} C}{\Delta^{14} C_{BG} + 1000} (ppmV)$$

9

Donde para calcular la componente de combustibles fósiles (C_{fos}) es necesario obtener datos de la concentración de ¹⁴C para el área local (Δ^{14} C), así como datos de la concentración atmosférica total de CO₂ (C_{Bg}) y datos de concentración de radiocarbono del aire limpio ($\Delta^{14}C_{Bg}$) (Rakoswki et al, 2008). Al estimar las emisiones de CO₂ de origen fósil en la zona de estudio, nos permite contribuir al inventario de emisiones de gases de efecto invernadero, punto importante dentro del marco del Protocolo de Kyoto (Pawelczyk y Pazdur, 2004). De esta manera, se pueden generar registros de las emisiones de CO₂ fósil a partir de los datos de las estaciones de monitoreo de CO₂ atmosférico en operación en todo el mundo como las del Instituto Oceanográfico en los Estados Unidos de Norteamérica, el conocido Panel Intergubernamental del Cambio Climático (IPCC) y el Centro de Información y Análisis de Dióxido de Carbono (CDIAC), por mencionar las de mayor importancia a nivel mundial (IAEA, 2012).

Sin embargo, esta no es la única forma de llevar a cabo el monitoreo del CO_2 derivado de los combustibles fósiles a la atmósfera. Mediante el estudio de anillos de crecimiento de árbol también se puede estudiar las variaciones provocadas por el CO_2 de combustible fósil al CO_2 atmosférico, debido a que los anillos reflejan la composición isotópica de la atmósfera en la que se formaron (Pazdur et al, 2007).

2.1.3 ENSAYOS DE ARMAS NUCLEARES

Por otro lado, está el aumento relacionado con los ensayos de armas nucleares realizados en la atmósfera del norte entre los años 1945 y 1980. Estas detonaciones liberaron grandes cantidades de neutrones térmicos que reaccionaron con ¹⁴N atmosférico y formaron ¹⁴C artificial (Hua y Barbetti, 2004), la inyección del ¹⁴C artificial en la atmósfera incrementó globalmente la relación de ¹⁴C/¹²C en el CO₂ atmosférico al formarse aproximadamente 6x10²⁸ átomos de ¹⁴C artificial, lo que representa un aumento en la concentración, para el periodo 1963 – 1965, de dos veces superior a las concentraciones naturales que había antes de 1850, como se aprecia en la figura 1 (Rakowski et al, 2008; Cyfan et al, 1986). Debido a que la mayoría de los ensayos nucleares se realizaron en el

MARCO TEÓRICO

Hemisferio Norte, también se generó un gradiente de concentración de radiocarbono entre el norte y el sur, así como varios desequilibrios entre la tropósfera y otros reservorios de carbono, ocasionando que la transferencia de ¹⁴C en la atmósfera se diera principalmente a los océanos y a la biosfera terrestre (Hua y Barbetti, 2004).



Figura 1: Variaciones del ¹⁴C atmosférico durante los últimos 50 años registradas en diferentes zonas geográficas y la magnitud ocasionada por las detonaciones nucleares atmosféricas. (Hua y Barbetti, 2004).

La distribución de ¹⁴C en la atmósfera se dio de acuerdo a los patrones de circulación atmosférica, como patrones de vientos regionales, la resistencia de los límites de las celdas atmosféricas y principalmente, la zona intertropical de convergencia (ZITC) (Hua Barbetti, 2004; Chakraborty et al, 2008). Hua y Barbetti (2004) hicieron una recopilación de registros de ¹⁴C atmosférico, tanto de mediciones directas realizadas en la atmósfera como de secuencias de anillos de árbol, de diversos sitios del planeta, para evaluar la distribución del ¹⁴C en el CO₂ atmosférico en los últimos 50 años, lo que permitió dividir el planeta en 4 zonas, tres para el hemisferio Norte y una para el hemisferio Sur, como se muestra en la figura 2.

MARCO TEÓRICO



Figura 2: División del Hemisferio norte en 3 zonas y la zona del Hemisferio Sur. Así como la posición de la zona de intertropical de convergencia (ZITC) (Hua y Barbetti, 2004).

Tras el Tratado de Prohibición de pruebas de armas nucleares en la atmósfera que entró en vigor en 1963 a nivel mundial, los niveles de concentración de radiocarbono atmosférico disminuyeron debido a dos factores: el rápido intercambio de radiocarbono hacia los océanos y la biosfera terrestre (Kitagawa et al, 2004; Hua y Barbetti, 2004), y la disminución restante se atribuye a la liberación hacia la atmósfera de CO₂ derivado de la quema de combustibles fósiles, libre de ¹⁴C, llamado Efecto Suess (Levin y Hesshaimer 2000), que se detalló en el apartado anterior.

Al igual que para el estudio del Efecto Suess, es posible realizar reconstrucciones de las variaciones de ¹⁴C mediante el análisis de este radioisótopo en anillos de crecimiento de árbol. Entre las especies de árbol utilizadas para este tipo de estudios se encuentran: el roble (*Quercus*), abeto (*Abies*), pinos (*Pinus*), álamo (*Populus*) y ciprés (*Cupressus*). Se prefiere los pinos (coníferas) porque su periodo vegetativo es mayor y el ciclo de asimilación de las coníferas comienza antes, permitiéndole registrar los cambios estacionales en la emisión de CO₂ por la quema de combustibles fósiles (Rakowski et al, 2001).

2.2 DENDROCRONOLOGÍA

La dendrocronología es la disciplina que estudia la edad de los árboles a partir de los anillos de crecimiento, generando dendrocronologías que pueden ser utilizadas para datar muestras de madera o como un método indirecto o *proxy*¹ para estudiar factores medioambientales del pasado. Etimológicamente proviene del griego: Dendros que significa árbol, cronos tiempo y logos conocimiento, (Fritts, 1976, Villanueva et al, 2004).

2.2.1 ANILLOS DE CRECIMIENTO

El crecimiento anual de un árbol es el resultado de procesos bioquímicos complejos, que a la vez son afectados por cambios climáticos como: insolación, precipitación, temperatura, velocidad del viento y humedad. Además hay otros factores no climáticos que pueden tener influencia tales como la competencia de nutrientes en el lugar y las condiciones edáficas que provocan estrés en el crecimiento ocasionando la formación de anillos falsos (Ferreyra, 2010).

Los anillos de crecimiento anual se forman debido a que durante un año los árboles presentan un periodo de dormancia, durante el invierno, y un periodo de crecimiento durante primavera y verano. Se distinguen por la formación de madera temprana y tardía. La madera temprana es la que se forma al inicio de la temporada de crecimiento y se caracteriza por células grandes que ocasionan un rápido aumento en el diámetro por la disponibilidad de agua y altas temperaturas. La madera tardía se caracteriza por células más pequeñas y densas por lo que el crecimiento del anillo en diámetro disminuye, marcando así la diferencia con el anillo de crecimiento del año siguiente (Villanueva et al, 2004; González, 2001). De esta manera cada año el árbol agrega una capa de madera a su tronco formándose así anillos anuales que pueden ser observados en un corte transversal como el de la Figura 3 (Ferreyra, 2010).

Fuente indirecta para detectar la amplitud de un factor.

MARCO TEÓRICO



Figura 3: Corte transversal del Fresno *(Fraxinus uhdei)* a la izquierda y otro corte a la derecha en donde se pueden observar claramente cada anillo de crecimiento.

La importancia de los anillos de crecimiento radica en que proporcionan un registro anual que reflejan las condiciones climáticas durante el crecimiento del árbol, proveen series continuas, con un alto nivel de resolución, que normalmente se pueden extender por decenas de años o varios siglos en algunos casos, que pueden ser modeladas para reconstruir con mayor precisión las variaciones anuales o estacionales de la temperatura o precipitación (Miranda, 2007). Además de reflejar las condiciones climáticas del año en que se formó, los anillos de crecimiento reflejan también la composición de la atmósfera local reflejando claramente las influencias antropogénicas en la variación de la concentración de radiocarbono (¹⁴C) en la atmósfera (Pazdur et al, 2007).

2.2.2 POTENCIAL DENDROCRONOLÓGICO DE SECUENCIAS DE ANILLOS DE CRECIMIENTO

Para que una secuencia de anillos de crecimiento de árbol sea de utilidad en dendrocronología se deben de cumplir cuatro condiciones:

- 1. Presentar sólo un anillo para cada estación de crecimiento.
- 2. Solo un factor medioambiental debe dominar y limitar el crecimiento.

- 3. El factor limitante debe variar en intensidad de año en año, reflejados en la anchura de cada anillo.
- 4. La variable ambiental limitante debe ser uniforme sobre un área geográfica extendida.

Pocas especies tropicales cumplen con estos requisitos, debido a que al estar expuestas a condiciones climáticas relativamente estables durante todo el año, no entran en periodo de dormancia y, en consecuencia, no generan anillos de crecimiento. Las especies tropicales que si presentan anillos de crecimiento, no necesariamente los han formado de manera anual.

Una manera de evaluar si una especie tropical presenta anillos de crecimiento anuales es mediante el análisis de ¹⁴C. Debido a que se tiene bien caracterizado el patrón de variación del ¹⁴C atmosférico durante el siglo XX, mediante la comparación de las concentraciones de ¹⁴C en anillos de crecimiento con el patrón de variación del ¹⁴C durante el periodo 1950 – 1970, es posible determinar si los anillos son de carácter anual, y de esta manera evaluar entonces si la especie puede ser utilizada en estudios dendrocronológicos (Worbes y Junk, 1989; Biondi y Fessenden, 1999).

Los estudios dendrocronológicos realizados en México se han hecho principalmente para el norte y centro de México por parte de la Universidad de Arizona en colaboración con el Laboratorio de Dendrocronología en el INIFAP (Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias). Muy poco se ha realizado en la parte sur del país debido a que en zonas tropicales muy pocas especies forman anillos de crecimiento anual, por lo que no pueden realizarse dendrocronologías.

De esta manera, resulta relevante evaluar el potencial dendrocronológico de diferentes especies distribuidas en zonas tropicales del país, para poder generar dendrocronologías y reconstrucciones climáticas y de impacto antropogénico.

2.3 ÁREA DE ESTUDIO

La ciudad de San Luis Potosí (SLP), compuesta por los municipios de San Luis Potosí y Soledad de Graciano Sánchez, se localiza entre los 22° Norte y 101° Oeste, cuenta con una extensión territorial de 1,369.38 Km², que equivalen el 2.20% de la superficie del Estado de San Luis Potosí, a una altura media de 1,860 m.s.n.m. (Figura 4). Se registran precipitaciones fluviales de 505.1 mm en los meses de Mayo a Septiembre, además la vegetación que predomina en la región es: matorral desértico micrófilo, matorral espinoso, rosulifolios espinosos, nopaleras, cardonal y pastizal. Las especies arbóreas presentes son en su mayoría introducidas y se encuentran en parques y jardines, siendo las más abundantes el fresno (*Fraxinus uhdei*), Eucalipto (*Eucalyptus globulus*) y Casuarina (*Casuarina equisetifolia*).

La ciudad de SLP ha crecido considerablemente desde 1940; la población creció de 78,000 habitantes en 1940 a 465,300 habitantes, 6,000 vehículos registrados y 300 industrias en 1984. En el último censo de población y vivienda en 2010, la población aumentó a más del doble, con 1,040,443 habitantes, más de 3,000 industrias y 303,348 automóviles registrados (INEGI, 2005; 2011). La actividad industrial se encuentra concentrada en dos zonas industriales, San Luis Potosí y Del Potosí en las cuales están instaladas más 390 empresas en total, de las cuales 278 son manufactureras industriales, entre las que destacan procesamiento de acero, hierro y metales no ferrosos, manufactura de autopartes, e industrias químicas de productos plásticos y farmacéuticos (Secretaría de Desarrollo Económico, 2003-2009; Carranza et al, 2008).

MARCO TEÓRICO



Figura 4: Zona de estudio en San Luis Potosí.

Este rápido crecimiento de la ciudad de SLP, tanto en población como en actividad industrial, resulta en un aumento en la demanda energética, y en consecuencia en el volumen de las emisiones de gases de efecto invernadero.

2.4 EMISIONES DE CO₂ EN MÉXICO

De acuerdo al Inventario Nacional de Emisiones de Gases de Efecto Invernadero (INE, 2006), la energía que se consumió en México durante los años 1990 – 2002 se obtuvo principalmente de la quema de combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural), y específicamente durante el año 2002 el 92% de la energía consumida se obtuvo de dicha fuente, con el 57% derivado del petróleo, 28% de Gas Natural y 6% de carbón (Figura 5).



Figura 5: Fuentes de generación de energía en México para el año 2002 (INE, 2006).

Los sectores que más combustibles fósiles consumen, y más emisiones generan, son el de la industria energética y el transporte, seguidos del sector de la industria manufacturera y de la construcción, el sector residencial, el agropecuario y, finalmente, el comercial. En este inventario de emisiones de gases de efecto invernadero, se calcula que las emisiones medias de CO_2 del periodo 1990 – 2002 para México fueron 334 millones de toneladas métricas de CO_2 .

De acuerdo a las directrices del Panel Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC, 1996) los inventarios de emisiones de gases de efecto invernadero se generan a partir de datos económicos sobre la producción, importación, exportación, y variaciones de inventarios de combustibles fósiles; así como a partir del contenido de carbono de dichos combustibles, distinguiendo entre combustibles primarios (carbón, gas natural y petróleo crudo) y combustibles secundarios (derivados del petróleo como gasolinas y lubricantes).

A pesar de que se tiene el Inventario Nacional de Gases de Efecto Invernadero, resulta relevante poder estimar las emisiones a nivel local y de manera independiente de los datos económicos para poder validar dichos estimados, así como poder hacer reconstrucciones para periodos en los que no se tienen todos los datos económicos necesarios y poder hacer estudios de las tendencias a largo plazo.

3 METODOLOGIA

3.1 SELECCIÓN DE MUESTRAS PARA ANÁLISIS DE ¹⁴C

En el laboratorio de Radiocarbon se contaba con rodajas de árbol de la especie Fresno *(Fraxinus uhdei)* que fueron recolectadas en Abril de 2008 dentro del Parque los Morales localizado en la ciudad de San Luis Potosí (22°10' Norte 101°00' Oeste; 1,860 m.s.n.m.). La figura 1 muestra el tronco de fresno que se encontraba derribado semanas antes del muestreo a causa de los vientos que predominan en la región.



Figura 1. Cortado del fresno en rodajas de 10 cm de ancho, que posteriormente se guardo para su estudio y análisis en el Laboratorio Universitario de Radiocarbono.

De las especies de árbol identificadas dentro de la zona de estudio, la especie Fresno se escogió principalmente debido a que genera anillos de crecimiento relativamente bien definidos. Dentro de sus características más relevantes se tiene que es una especie caducifolia y llega a medir entre 15m y 30m de altura en laderas de cerro, barrancas y cañadas, le favorecen los climas templados, aunque también es una especie de fácil adaptación cuyo crecimiento es muy rápido y llega a vivir entre 80 y 150 años (Miranda, et al. 2009). Si bien en la zona de estudio es una especie introducida, se ha adaptado bien a las condiciones climáticas por lo que se encuentran varios ejemplares con edades de hasta varias décadas,

METODOLOGÍA

principalmente en parques y zonas residenciales. El fresno se ha utilizado para la recuperación de terrenos degradados y para rehabilitar sitios donde hubo explotación minera (Lingelhs, 1907); como es el caso de San Luis Potosí por el alto nivel de actividad de la industria Metalúrgica en la zona.

3.1.1 SEGMENTACIÓN Y LIJADO DE RODAJA

La rodaja de Fresno *(Fraxinus uhdei)* fue cortada en secciones más delgadas como se muestra en la figura 2 lado izquierdo para facilitar la manipulación de la muestra durante el conteo y análisis de los anillos de interés. Una vez cortada en secciones, cada fracción se lijó por ambas caras utilizando una lijadora de banda de grano 150, posteriormente se cortó en fragmentos más pequeños y cada una de estas tiras de madera se lijó a mano con diferentes tipos de lija para madera de grano 50, 60, 1200 y1500 de manera sucesiva.



Figura 2. Rodaja de Fresno del lado izquierdo y la segmentación del lado derecho.

Finalmente cada tira de madera se limpió minuciosamente con una brocha de cerdas finas para eliminar cualquier residuo de material desprendido de las lijas.

3.1.2 IDENTIFICACIÓN Y CONTEO DE ANILLOS

Para el conteo de los anillos se adhirió a la rodaja una mica transparente para marcar cada anillo anual y evitar contaminar la muestra con tinta. Primero se hizo

METODOLOGÍA

el conteo visualmente y posteriormente se utilizó un microscopio de marca Zeigen y otro Nachet, con aumentos de 20X y 30X, respectivamente, para corroborar el conteo de los anillos. Así mismo, se tomaron fotos de alta resolución con un microscopio estereoscópico Olympus SZ-STF (Instituto de Geofísica) con el fin de diferenciar cada anillo de crecimiento y detectar posibles anillos falsos (figura 3).



Figura 3. Imagen de los anillos del fresno con una alta resolución tomada con el microscopio estereoscópico Olympus SZ-STF para distinguir un anillo de crecimiento anual e inclusive la porosidad de la madera.

El Laboratorio Nacional de Dendrocronología del INIFAP, ubicado en Gómez Palacio, Durango, confirmó el conteo por medio del análisis de un fragmento de la rodaja de Fresno y de las fotos antes mencionadas. Una vez corroborado el conteo se empezaron a separar los anillos de interés.

3.1.3 SELECCIÓN DE ANILLOS

El periodo que se seleccionó para el análisis es el correspondiente a los años comprendidos entre 1955 y 1970, pues es durante este periodo que se tuvieron los cambios más marcados, incluyendo el año en que se alcanzó el máximo (1964 – 1965), en los niveles de ¹⁴C atmosférico a nivel global.

Los anillos del periodo seleccionado para análisis fueron segmentados minuciosamente bajo una lupa Luxo con aumento de 10X, utilizando un formón marca Truper de 3/8 "(9.5 mm) y un martillo, así como una navaja de acero

inoxidable. La separación de cada anillo se realizó bajo condiciones de limpieza minuciosa, limpiando las herramientas entre cada muestra y depositando cada anillo en un frasco de vidrio limpio para evitar la contaminación de las muestras así, como el intercambio entre las mismas.

Se asignó una clave de identificación a cada una de las 11 muestras, de acuerdo al protocolo de procesamiento de muestras del Laboratorio Universitario de Radiocarbono (Tabla 1).

Tabla 1. Identificación de la muestra para el análisis de ¹⁴ C		
AÑO	CLAVE DE LA MUESTRA	
1954	UNAM-11-04	
1957	UNAM-11-05	
1958	UNAM-11-06	
1959	UNAM-11-07	
1961	UNAM-11-08	
1962	UNAM-11-30	
1963	UNAM-11-09	
1964	UNAM-11-31	
1965	UNAM-11-32	
1966	UNAM-11-33	
1967	UNAM-11-10	

3.2 TRATAMIENTO DE MUESTRAS

Previo al análisis de ¹⁴C por Espectrometría de Centelleo Líquido (ECL), es necesario limpiar las muestras para eliminar cualquier tipo de contaminación y material orgánico ajeno a la misma y posteriormente se debe transformar a benceno. A continuación se detalla la metodología aplicada a cada una de las muestras.

3.2.1 LIMPIEZA CON EQUIPO DE EXTRACCIÓN SOXHLET

La extracción en equipo Soxhlet se define como la acción de separar con un líquido una fracción específica de una muestra, dejando el resto de la muestra lo más íntegro posible, cuyo principio es realizar extracciones de manera continua, con el mismo solvente que se evapora y condensa llegando siempre puro al material como se muestra en la figura 4 (Núñez, 2008).

Cada anillo, previamente separado y cortado, se colocó en un cartucho de extracción de celulosa de forma cilíndrica con base semiesférica (33mm x 94mm) marca Whatman y se introdujo en un equipo Soxhlet para su limpieza con una solución de Etanol-Tolueno (2:1 v/v) (figura 4). La extracción se llevó a cabo a una temperatura de 73°C, manteniendo el flujo de agua constante para evitar la pérdida del solvente por evaporación.



Figura 4. Equipo de extracción Soxhlet bajo campana utilizado para la limpieza de los anillos.

Cada muestra se limpió en el equipo Soxhlet durante 48 hrs, tornando el solvente a un color amarillo ámbar. Posteriormente, las muestras se colocaron en papel aluminio bajo la campana de extracción por un periodo de 3 días para evaporar el solvente y en el horno a 50 °C durante 5 días para secar las muestras. Se realizó este procedimiento de limpieza con el propósito de eliminar cualquier tipo de contaminación orgánica y la mayor cantidad de resina y otros compuestos orgánicos (taninos) contenidos en la madera, que al migrar horizontalmente en el tronco pueden alterar la composición isotópica de las muestras (Núñez, 2008).

3.2.2 PULVERIZADO PARA ANÁLISIS DE ¹³C

De cada muestra limpia y seca se separó una pequeña cantidad representativa de virutas que fueron pulverizadas en un micro molino de vibración con mortero y bola de ágata modelo Pulverisette 0 marca Fritsch (figura 5), aplicando la máxima amplitud de vibración por periodos de 20 minutos hasta obtener un polvo fino, se tomó una parte representativa del polvo fino de cada muestra para el análisis de ¹³C.



Figura 5. Molino de vibración y muestra de madera finamente pulverizada.

Las muestras pulverizadas fueron enviadas al Laboratorio de Espectrometría de Masas de Isótopos Estables del Instituto de Geología para la determinación de ¹³C (reportado como δ^{13} C). Las muestras se analizaron conforme al método de combustión tipo Dumas con Analizador Elemental e interface acoplados a un Espectrómetro de Masas Delta Plus XL que tiene una precisión de 0.2 ‰. El procedimiento aplicado a todas las muestras fue el mismo; la muestra es sometida a combustión y el CO₂ es purificado criogénicamente y analizado en el Espectrómetro. Los valores de $\delta^{13}C_{VPDB}$ reportados están medidos y expresados relativos a la escala VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite²).

² Estándar de Carbonato Marino de δ13C, obtenido de un fósil marino *Belemnitella americana*, de la formación cretácica Pee Dee en Carolina del Sur. La muestra original ya ha sido utilizada, pero un laboratorio de Viena calibró un nuevo material de referencia con respecto al fósil original. El término utilizado es estándar Vienna-Pee Dee Belemnite que se abrevia como VPDB (Morales y Cienfuegos; disponible en http://www.cenam.mx/publicaciones/gratuitas/descarga/memorias%20simposio/documentos/ta-or023.pdf; consultado el 02/01/10).

3.3 SÍNTESIS DE BENCENO

El resto de la muestra se transformó a benceno por medio del equipo de síntesis de benceno en el Laboratorio Universitario de Radiocarbono (figura 6).



Figura 6. Sintetizador de Benceno del Laboratorio Universitario de Radiocarbono (LUR).

El sintetizador de benceno es un sistema integrado de conversión de muestras para la transformación de materiales carbonáceos a benceno para análisis por centelleo líquido. El sistema utiliza un catalizador el cual hace posible una conversión con una gran eficiencia simplificando significativamente la técnica de síntesis y logrando altos rendimientos.

El proceso de síntesis de benceno consiste en cuatro reacciones, que se realizan al vacío para evitar contaminación con CO₂ atmosférico. En la primera reacción la muestra es convertida a bióxido de carbono (CO₂) ya sea por combustión seca o por oxidación húmeda, el CO₂ purificado a través de trampas criogénicas se pasa a la cámara de reacción que contiene litio metálico fundido a alta temperatura. El litio y el dióxido de carbono reaccionan para formar carburo de litio. Entonces se pasa agua a la cámara de reacción y se forma el acetileno como resultado de una hidrólisis. El acetileno formado pasa a través de una columna de purificación con
Ascarita y Pentóxido de Fósforo y subsecuentemente por un catalizador de Cr_2O_3 al 0.15%. El catalizador reacciona trímerizando el acetileno purificado en benceno, el cual es recolectado para el análisis. La eficiencia global de la conversión es alta obteniéndose rendimientos de hasta el 90%, (Noakes, 1979).

En la figura 7 se muestra el esquema con el procedimiento y las reacciones por las cuales debe pasar la muestra para obtener benceno sintetizado puro.



Figura 7. Esquema del proceso de Síntesis de Benceno (modificado de González y Beramendi, 2006).

Las síntesis de benceno se hicieron partiendo de aproximadamente 6 g de muestra para obtener entre 2 y 3 mL de benceno.

Previo al análisis por Espectrometría de Centelleo Líquido, 1.6 mL de benceno sintetizado se mezclaron con 0.5 mL de centellador en viales de teflón. El centellador se preparó con 0.5 g de PPO (2,5-difeniloxazol) y 0.02g de POPOP (1,4-bis (5-feniloxazol-2-il) benceno) en 100g de benceno grado espectrofotométrico libre de ¹⁴C.

3.4 PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR Δ^{14} C

3.4.1 ANÁLISIS DE ¹⁴C

El benceno mezclado con el centellador se analizó en un Espectrómetro de Centelleo Líquido de ultra bajo nivel Quantulus 1220 ubicado en el LUR (figura 8); se analizaron de manera simultánea el estándar SRM-4990C (ácido oxálico) y un blanco (benceno grado espectrofotométrico libre de ¹⁴C). Cada muestra se analizó por 2,500 minutos distribuidos en 50 ciclos de 50 minutos cada uno, alternando estándar, blanco y muestra. Para disminuir la señal de fondo y lograr una mejor precisión se utilizaron viales de teflón.



Figura 8. Espectrómetro de Centelleo Líquido (ECL) de ultra bajo nivel Quantulus 1220 utilizado para la determinación de ¹⁴C a partir del benceno sintetizado.

3.4.2 DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE LA MUESTRA Y ESTÁNDAR

Los resultados arrojados por el espectrómetro corresponden a la media de los 50 ciclos de los conteos por minuto (CPM) – cada ciclo de 50 minutos - detectados para la muestra, el estándar y el blanco, respectivamente. El primer paso es referir los CPM a la masa de benceno en el vial correspondiente y se corrige por el blanco:

Donde:

A_s: Actividad de la muestra; CPM_s: Conteos por minuto obtenidos para la muestra y CPM_{blanco}: Conteos obtenidos para el blanco.

De la misma forma se calcula la actividad del estándar A_o con los conteos por minuto (CPM_{std}) y los gramos de benceno (gbenceno_{std}) del estándar SRM-4990C (ácido oxálico) referido al blanco.

$$Ao = \left[\frac{CPM_{std}}{gbenceno_{std}} - \frac{CPM_{blanco}}{gbenceno_{blanco}}\right].....(2)$$

Donde:

Ao: Actividad del estándar SRM-4990C (ácido oxálico) CPM_{std}: Conteos por minuto obtenidos para la muestra y CPM_{blanco}: Conteos obtenidos para el blanco.

3.4.3 FRACCIONAMIENTO ISOTÓPICO

Los valores de las actividades calculadas para cada muestra (A_s) y para el estándar SRM-4990C (A_o) deben ser normalizadas por fraccionamiento isotópico (δ^{13} C=-25 %_o) asumiendo que el fraccionamiento del ¹⁴C es el doble del ¹³C (Stuiver y Polach, 1977).

$$A_{ON} = A_o \left[1 - \frac{2(25 + \delta^{13}C)}{1000} \right] [0.7459] \dots (3)$$

Donde:

 A_{ON} : Actividad normalizada del estándar con un $\delta^{13}C$ =-17.8; y un factor de 0.7459 que se deriva de referir la cantidad de ¹⁴C del estándar a la cantidad de ¹⁴C atmosférico en 1950.

 A_{SN} : Actividad normalizada de la muestra, con la δ^{13} C respectiva.

 δ^{13} C: Valores de fraccionamiento isotópico de cada muestra.

3.4.4 CÁLCULO DE LA FRACCIÓN MODERNA (F¹⁴C)

Con las actividades normalizadas de las muestras y estándar corregidas en la sección 3.4.3 se determina la fracción de carbono moderno (F¹⁴C) mediante la siguiente ecuación:

$$F^{14}C = \frac{A_S}{A_{ON}}$$
(5)

Donde:

F¹⁴C: Fracción de carbono moderno de la muestra respecto a la actividad del estándar.

As: Actividad normalizada de la muestra

AON: Actividad normalizada del estándar

3.4.5 DETERMINACIÓN DE Δ^{14} C

Para la determinación del Δ^{14} C la actividad del estándar SRM-4990C (ácido oxálico) A_{ON} debe ser corregida por el año en que fue leída la muestra, usando la ecuación de decaimiento del ¹⁴C para corregir la pequeña cantidad de ¹⁴C que decayó durante el tiempo que transcurrió desde que se formó la muestra hasta que ésta se analizó:

A_{ABS}: Actividad absoluta del estándar; λ : Constante de decaimiento del ¹⁴C (8267⁻¹ años⁻¹) y *t*: Año en el que se analizó la muestra.

$$\Delta^{14}C = \left(\frac{A_{SN}}{A_{ABS}} - 1\right) 1000 \dots (7)^3$$

³ El procedimiento y explicación de las formulas utilizadas se encuentran en Stuiver y Polach (1977).

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 RESULTADOS DE Δ^{14} C

Los resultados de ¹⁴C en anillos de Fresno (*Fraxinus uhdei*) analizados, correspondientes a los años 1954.5 – 1967.5, se muestran en la Tabla 1 y en el Gráfico 1. Los valores están expresados en escala Δ^{14} C (‰), corregidos por fraccionamiento isotópico y por decaimiento de acuerdo a Stuiver y Polach (1977) como se explica en la sección 3.4. Los datos de los Conteos por minuto (CPM) de ¹⁴C obtenidos por el Espectrómetro de Centelleo Líquido, así como los valores de δ^{13} C, utilizados para calcular Δ^{14} C se presentan en el ANEXO 1, Tabla A.

Tabla 1: Valores de (Δ^{14} C (‰) en anillos de Fresno (<i>Fraxinus uhdei</i>) de la ciudad de San Luis Potosí.						
Clave	Año	Δ ¹⁴ C (‰) ⁴	±			
UNAM-11-04	1954.5	-25.77	2.32			
UNAM-11-05	1957.5	63.44	2.32			
UNAM-11-06	1958.5	120.24	2.38			
UNAM-11-07	1959.5	208.31	2.34			
UNAM-11-08	1961.5	273.22	2.35			
UNAM-11-30	1962.5	374.66	2.35			
UNAM-11-09	1963.5	626.56	2.39			
UNAM-11-31	1964.5	680.02	2.33			
UNAM-11-32	1965.5	654.31	2.33			
UNAM-11-33	1966.5	606.44	2.32			
UNAM-11-10	1967.5	589.81	2.39			

Muestras analizadas por Espectrometría de Centelleo Líquido



Gráfico 1: Valores de la concentración de radiocarbono en anillos de crecimiento de Fresno (*Fraxinus uhdei*) para la ciudad de San Luis Potosí.

Los valores de las concentraciones de radiocarbono son ascendentes, con un aumento promedio de 71.92 ‰/año, para el periodo 1954.5 – 1964.5 y descendentes, con un descenso de 31.85 ‰/año, para 1965.5 – 1967.5. El valor mínimo es de -25.77 \pm 2.32 ‰ para el año 1954.4 y el valor máximo es de 680.02 \pm 2.33 ‰ para el año 1964.5.

Para determinar si efectivamente el Fresno genera anillos anuales y para verificar el comportamiento de las concentraciones de radiocarbono registrados en anillos de crecimiento de la especie *Fraxinus uhdei,* el siguiente paso fue comparar las concentraciones de ¹⁴C calculadas con las concentraciones reportadas para la zona limpia del Hemisferio Norte (Hua y Barbetti, 2004) y ver si se registra la influencia de la actividad urbana de la zona de estudio.

4.2 COMPARACIÓN DE Δ^{14} C CON LA ZONA 2 DEL HEMISFERIO NORTE – EVALUACIÓN DEL POTENCIAL DENDROCRONOLÓGICO DEL FRESNO.

Con el fin de evaluar si efectivamente el Fresno es una especie que genera anillos de crecimiento de manera anual, los valores de Δ^{14} C obtenidos se compararon con los valores reportados para la zona 2 del Hemisferio Norte (zona 2 HN) (Hua y Barbetti, 2004) (Tabla 2 y Gráfico 2).

Tabla 2: Comparación entre los valores de ∆ ¹⁴ C en anillos de <i>Fraxinus uhdei</i> y los valores de la zona 2 del Hemisferio Norte						
Año	zona 2 Hemi (Hua y Bart	isferio Norte petti, 2004) ^b	anillos de <i>F</i>	Fraxinus uhdei	Diferencia (zona 2 HN – <i>Fraxinus uhdei</i> , ‰)	
_	Δ ¹⁴ C (‰)	±	Δ ¹⁴ C (‰)	±		
1954.5	_ ^a	-	-25.77	2.32	-	
1957.5	81	14	63.44	2.32	17.56	
1958.5	187	13	120.24	2.38	66.76	
1959.5	235	18	208.31	2.34	26.69	
1961.5	223	6	273.22	2.35	-50.22	
1962.5	352	9	374.66	2.35	-22.66	
1963.5	707	5	626.56	2.39	80.44	
1964.5	804	8	680.02	2.33	123.98	
1965.5	738	9	654.31	2.33	83.69	
1966.5	671	6	606.44	2.32	64.56	
1967.5	620	3	589.81	2.39	30.19	

^a Los valores de Δ^{14} C para la zona 2 HN solo están reportados de 1955 en adelante.

^b Los datos completos que se utilizaron para la zona 2 HN se encuentran en el ANEXO I, Tabla B.



Gráfico 2 : Comparación entre Δ¹⁴C (‰) en anillos de Fresno (*Fraxinus uhdei*) de la ciudad de San Luis Potosí (línea roja) y valores reportados para la zona 2 del Hemisferio Norte (Hua y Barbetti, 2004) (línea azul).

Como se puede observar en el Gráfico 2 los resultados de Δ^{14} C obtenidos para el Fresno (*Fraxinus uhdei*) siguen el mismo patrón que los reportados para la zona 2 HN por Hua y Barbetti (2004), indicando que efectivamente los anillos de crecimiento de la especie utilizada se generan anualmente. Sin embargo, hay diferencias entre los valores obtenidos para los anillos analizados y los valores reportados para el HN.

La mayoría de los valores determinados para los anillos de *Fraxinus uhdei* son menores que los de la zona 2 HN, con únicamente dos anillos presentando concentraciones de ¹⁴C

por encima de la zona 2 HN (1961.5 y 1962.5). La diferencia entre ambas series de datos va de -50.22 a 123.98 ‰, con un promedio de 42.10 ‰.

Las máximas concentraciones ¹⁴C registradas en los anillos de Fresno de la ciudad de San Luis Potosí corresponden con los años 1963.5, 1964.5 y 1965.5, con valores de Δ^{14} C iguales a 626.56 ± 2.39‰, 680.02 ± 2.33‰ y 654.31 ± 2.33‰, respectivamente; por debajo de los valores reportados para la zona 2 del HN con diferencias de 80.44 ± 2.61‰,123.98 ± 5.67‰ y 83.69 ± 6.67‰ respectivamente. También para el periodo 1957.5 – 1967.5 los valores encontrados para la ciudad de San Luis Potosí son inferiores a los reportados para la zona 2 del HN. El que los valores de Δ^{14} C encontrados para las muestras analizadas sean inferiores sugiere que efectivamente hay una dilución del ¹⁴C como consecuencia de las emisiones de CO₂ fósil en la zona de estudio.

Sin embargo como ya se mencionó más arriba, para los años 1961.5 y 1962.5 los valores registrados por los anillos de *Fraxinus uhdei* son mayores a los valores de la curva internacional por 50.22 y 22.66 ‰. Estas diferencias se pueden atribuir a que justamente en estos años se tuvo el aumento más abrupto en la concentración de ¹⁴C, pasando de 231 ‰ en 1960.5 a 707 ‰ en 1963.5 (un aumento de 476 ‰ en tan solo 3 años), y en consecuencia este exceso de ¹⁴C pudo no haberse distribuido de manera homogénea en tan poco tiempo.

Estos resultados demuestran que el Fresno si es una especie que forma anillos de crecimiento de manera anual, haciendo posible la reconstrucción de registros de las variaciones de ¹⁴C atmosférico.

4.3 EFECTO SUESS Y ESTIMACIÓN DE EMISIONES DE CO₂ FÓSIL PARA LA CIUDAD DE SAN LUIS POTOSÍ.

4.3.1 EFECTO SUESS

Una vez comparados los valores de concentración de radiocarbono con la zona limpia y haber determinado que la especie *Fraxinus uhdei* si registra las variaciones de radiocarbono de manera anual, el siguiente punto es determinar la magnitud del efecto Suess local en la ciudad de San Luis Potosí.

El Efecto Suess se refiere a la disminución en la relación de ${}^{14}C/{}^{12}C$ del CO₂ atmosférico derivado del aumento en el CO₂ como consecuencia de la quema de combustibles fósiles (Suess, 1955) y se expresa por el parámetro ${}^{14}S$ que está definido de acuerdo a la siguiente ecuación (Awsiuk y Pazdur, 1986):

$${}^{14}S = \frac{\Delta^{14}C - \Delta^{14}C_0}{1000 + \Delta^{14}C_0} 100\%$$

donde Δ^{14} C es la concentración de radiocarbono en la muestra de interés, los anillos de crecimiento de *Fraxinus uhdei*, y el término Δ^{14} C₀ es la concentración de radiocarbono correspondiente al aire limpio (o valor de fondo), en este caso la zona 2 HN. De esta manera si el parámetro ¹⁴S tiene un valor negativo indica que la concentración de ¹⁴C en la zona de estudio es menor a la concentración en una zona limpia como resultado de la emisión de CO₂ derivado de la quema de combustibles fósiles (CO₂ fósil).

Los valores de la magnitud del Efecto Suess para la ciudad de San Luis Potosí para el periodo 1957.5 – 1967.5 calculados a partir de concentraciones de radiocarbono en anillos de *Fraxinus uhdei* y de los valores para la zona 2 HN se muestran en la Tabla 3 y en el Gráfico 3. Los valores obtenidos muestran claramente una disminución en la concentración de ¹⁴C en la zona de estudio debido al uso de combustible fósiles, con la mayoría de los volares de %¹⁴S negativos, a excepción de los años 1961.5 – 1962.5

(4.11 ± 0.64 y 1.68 ± 0.96%) debido a que las concentraciones de radiocarbono obtenidas para la ciudad de San Luis Potosí son mayores para estos años. Estos valores no deben interpretarse como que no hubo emisiones de CO_2 fósil en la región de estudio, si no que como ya se mencionó, presumiblemente se deben al rápido aumento de ¹⁴C atmosférico y su distribución no homogénea durante esos años.

Tabla 3: Resultado de la Magnitud del Efecto Suess para la ciudad de San Luis Potosí					
Año	¹⁴ S (%)	± ^a			
1957.5	-1.62	1.42			
1958.5	-5.62	1.32			
1959.5	-2.16	1.82			
1961.5	4.11	0.64			
1962.5	1.68	0.93			
1963.5	-4.71	0.55			
1964.5	-6.87	0.83			
1965.5	-4.82	0.93			
1966.5	-3.86	0.64			
1967.5	-1.86	0.38			
Promedio (todos los años)	-2.58	3.39 ^b			
Promedio (solo años negativos)	-3.94	1.91 ^b			

^a El error se calculó de acuerdo a la fórmula de la propagación de errores como la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de los errores de cada variable.

^b El error se calculo como la desviación estándar del valor promedio de ¹⁴S

Los valores de la magnitud del Efecto Suess fluctúan entre -1.62 \pm 1.42 y -6.87 \pm 0.83%, con un valor promedio, sin tomar en cuenta los años 1961.5 y 1962.5, de -3.94 \pm 1.91%. Algunos autores como Rakowski et al. (2001; 2006), han reportado magnitudes promedio de Efecto Suess en zonas urbanas con valores entre -3.44 % y -3.61%; y para áreas limpias se han encontrado valores más bajos, de entre 0.60 \pm 0.65 % y 0.79 \pm 0.17 % (Hua and Barbetti, 2004^b; Rakoswki et al, 2006; Pazdur et al, 2007).

Estos resultados muestran que en la ciudad de San Luis Potosí hay Efecto Suess por la emisión de CO_2 derivado de combustibles fósiles, liberado principalmente por centrales eléctricas, la industria pesada, los vehículos y, a menor grado, la combustión doméstica de carbón y gas.



Gráfico 3: Magnitud del Efecto Suess en anillos de Fresno (*Fraxinus uhdei*) para la ciudad de San Luis Potosí.

4.3.2 CONCENTRACIÓN DE CO₂ FÓSIL

Para poder estimar la concentración de CO_2 fósil, en partes por millón (ppmv), en la zona de estudio se utilizó la siguiente ecuación, propuesta por Levin et al. (2003):

$$C_{fosil} = C_{fondo} \frac{\Delta^{14} C_{fondo} - \Delta^{14} C}{\Delta^{14} C_{fondo} + 1000}$$

Donde C_{fondo} y $\Delta^{14}C_{fondo}$ son la concentración de CO_2 y la concentración de ¹⁴C en el aire limpio, respectivamente, y $\Delta^{14}C$ es la concentración de ¹⁴C en la zona de estudio. Los valores de C_{fondo} utilizados se obtuvieron promediando los valores para los años correspondientes reportados para la estación de monitoreo ambiental en Mauna Loa Hawaii (Keeling, 2004) con los reconstruidos a partir de aire en núcleos de hielo de la Antártida (Etheridge et al, 1998). Los datos completos de las concentraciones de CO_2 en aire limpio se presentan en el Anexo I, Tabla C. Para las concentraciones de radiocarbono de fondo ($\Delta^{14}C_{fondo}$) se utilizaron los valores de $\Delta^{14}C$ (‰) de la zona 2 HN presentados en la Tabla 2 sección 4.2. Por último, las concentraciones de radiocarbono $\Delta^{14}C$ (‰) son las obtenidas en los anillos de Fresno (*Fraxinus uhdei*) de la ciudad de San Luis Potosí. Los resultados se muestran en la Tabla 4 y en el Gráfico 4.

Tabla 4: Concentraciones de CO ₂ fósil para la ciudad de San Luis Potosí					
Año	CO₂ fondo (ppmv)	CO₂ fósil (ppmv)			
1957.5	314.2	5.10			
1958.5	314.9	17.71			
1959.5	315.8	6.82			
1961.5	317.3	-			
1962.5	318.1	-			
1963.5	318.7	15.02			
1964.5	319.3	21.95			
1965.5	320.0	15.41			
1966.5	321.1	12.41			
1967.5	322.0	6.00			

Las aportaciones de CO₂ fósil para la región de San Luis Potosí son altos, con variaciones entre 5.10 ppmv y 21.95 ppmv y un promedio de 12.55 \pm 6.1 ppmv, demostrando que se libera una cantidad importante de CO₂ fósil que se ve reflejada en una disminución en el ¹⁴CO₂ atmosférico de la región.

Los valores de la concentración de CO_2 fósil encontrados para la ciudad de San Luis Potosí son del mismo orden que los valores reportados para otras zonas urbanas e industriales. Rakowski et al. (2004) reportan concentraciones de CO_2 fósil de entre 11 y 17 ppmv en la ciudad de Nagoya, Japón para el periodo 1979 – 2003. Kuc y Zimnoch (1998) reportan valores más altos en la ciudad de Cracovia, Polonia para el periodo 1983 – 1995, con concentraciones de CO_2 fósil de hasta 27.5 ppmv en invierno a partir de monitoreo atmosférico de CO_2 .

En otro estudio, Rakowski et al. (2008) reportan concentraciones en Cracovia a partir de anillos de árbol entre 5.9 y 6.5 ppmv, y atribuyen la diferencia con los resultados de Kuc y Zimnoch (1998) a que el CO₂ fijado por el árbol corresponde únicamente a los meses de Mayo a Septiembre. En este mismo trabajo se reportan concentraciones de CO₂ fósil, reconstruidas a partir de ¹⁴C en anillos de árbol, para la ciudad de Arequipa, Perú de solamente 2.7 ppmv para el periodo 1986 – 2001. Finalmente, para la ciudad de Heidelberg, Alemania, se ha reportado una concentración promedio de CO₂ fósil de 10.96 ppmv para el periodo 1986 – 2006 (Levin et al, 2008).



Gráfico 4: Valores de concentraciones de CO₂ fósil calculado a partir de radiocarbono en anillos de Fresno (*Fraxinus uhdei*) para la ciudad de San Luis Potosí.

Los factores que pudieron haber influido en la dilución de ¹⁴C están relacionados con el proceso de urbanización e industrialización de la zona de estudio durante el periodo analizado. La población de la ciudad de San Luis Potosí en 1950 era de 155,238 habitantes y en 1960 de 193,670 habitantes; incrementándose para 1970 a 267,951 habitantes (INEGI, 1950, 1960, 1970), trayendo como consecuencia un aumento en emisiones de CO₂ fósil derivado del parque vehicular creciente, así como a un aumento en las emisiones derivadas del uso doméstico de combustibles fósiles en las viviendas. A ello hay que agregarle la actividad industrial de diferentes sectores, como químico, minero-metalúrgico, y de la construcción (caleras y yeseras), que se concentra principalmente en un parque industrial ubicado al Sureste del centro de la ciudad, fundado en 1963; así como un complejo metalúrgico ubicado en el Noroeste de la ciudad que opera desde principios del siglo XX.

5 CONCLUSIONES

Se cumplieron los objetivos que se habían planteado, tanto los generales como los particulares. De manera general se puede concluir que se demostró que la especie Fresno (*Fraxinus uhdei*) tiene potencial como bioindicador de las variaciones de ¹⁴C atmosférico.

- Al determinar las concentraciones de ¹⁴C en anillos de *Fraxinus uhdei* por Espectrometría de Centello Líquido se obtuvo un patrón de variación similar al reportado para las diferentes zonas del Hemisferio Norte, demostrando que esta especie forma anillos de crecimiento de manera anual, por lo que puede ser utilizada en estudios dendrocronológicos.
- Los valores de ¹⁴C obtenidos para la mayoría de los anillos de crecimiento analizados son menores que los de la zona 2 del HN para los años correspondientes, comprobando que las emisiones de CO₂ fósil, derivadas de las actividades urbanas e industriales de la zona de estudio, disminuyen la relación ¹⁴C/¹²C en la atmósfera local.
- Se pudo evaluar el Efecto Suess local para la mayoría de los años analizados al comparar los valores de Δ¹⁴C obtenidos con los reportados para la zona 2 del HN. Se encontraron valores que varían entre -1.62 y -6.87 %, del mismo orden que los reportados por otros autores para zonas urbanas. Para los años 1961.5 y 1962.5 no se pudo calcular el Efecto Suess, debido a que las concentraciones de ¹⁴C obtenidas son mayores que las reportadas para una zona limpia, presumiblemente debido a una distribución no homogénea durante estos años en los que se dio el rápido incremento de este radioisótopo en la atmósfera.

 Se calcularon las concentraciones de CO₂ fósil correspondientes a los años para los que se encontró Efecto Suess. Los valores obtenidos varían entre 5.10 y 21.95 ppmv, indicando un aporte significativo de CO₂ fósil en la zona de estudio.

Finalmente, se recomienda analizar el ¹⁴C para el resto de los anillos de crecimiento del árbol analizado con el fin de determinar el Efecto Suess y la concentración de CO₂ fósil. Esto permitirá evaluar el comportamiento de las emisiones a largo plazo, y explicar la alta variabilidad y falta de tendencia clara que sugieren que hay periodos en los que la quema de combustibles fósiles no es la fuente principal de emisiones de CO₂. Dentro de las posibles fuentes de CO₂ una parte se puede atribuir a la quema de biomasa y a la respiración, principalmente del suelo, aportando una fracción de CO₂ enriquecido en ¹⁴C al total de las emisiones CO₂ que se generan en la zona de San Luis Potosí.

6 BIBLIOGRAFÍA

- ✓ Amado V. A, Braggio A. L, Canoba A. C y Curti A. R, (2007). Fuentes de generación de ¹⁴C y dosis asociados presentado en XXXIV, Reunión anual de la Asociación Argentina de tecnología nuclear Buenos Aires, Argentina, p:19-23, Disponible en: <u>http://200.0.198.11/MenoriaT/MT_07/mt_01_2007.pdf</u>, [Consultado en Noviembre 2011].
- ✓ Awsiuk R and Pazdur M. F, (1986). Regional Suess Effect in the Upper Silesia Urban Area. Radiocarbon, Vol 28, No. 2A, p: 655-660.
- Beramendi Orosco. L. E, González Hernández. G, Villanueva Díaz. J, Santos F. J, Gómez Martínez. I, Cienfuegos Alvarado. E, Morales P. P and Urrutia F. J, (2010). Modern radiocarbon levels for Northwestern Mexico derived from tree rings: A comparison with northern hemisphere zones 2 and 3 curves. Radiocarbon, Vol 52, No. 2-3, p: 907-914.
- ✓ Biondi F and Fessenden J. E, (1999). Radiocarbon analysis of Pinus Laguna e tree rings: Implications for tropical Dendrochronology. Radiocarbon, Vol 41, No 3, p: 241-249.
- ✓ Boden T. A, Marland G and Andres R. J, (2010). Global, Regional, and National fossil-fuel CO₂ emissions. Carbon dioxide information analysis center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tenn, U.S.A. doi 10.3334/CDIAC/00001_V2010, Disponible en: <u>http://cdiac.ornl.gov/trends/emis/tre_mex.html</u>, [Consultado en Mayo 2011].

- Bombén A. M, (1997). Centelleo líquido, publicado en: Apuntes del curso metodología y aplicación de radioisótopos, Buenos Aires, Argentina, p: 699-728.
- Carranza A. C, Alonso C. A. J, Alfaro T. M. C, García C. R. F, (2008). Accumulation and Distribution of Heavy Metals in Scirpus americanus and Typha latifolia from an Artificial Lagoon in San Luis Potosí, México. Water Air and Soil Pollution, No.188, p: 297–309.
- ✓ Chakraborty S, Dutta K, Bhattacharyya A, Nigam M, Schuur E. A. G and Shah S. K, (2008). Atmospheric ¹⁴C variability recorded in tree rings from Peninsular India: Implications for fossil CO₂ emission and atmospheric transport. Radiocarbon, Vol 50, No. 3, p: 321-330.
- ✓ Cyfan and Kai-Mei Dai, (1986). Bomb produced ¹⁴C content in tree rings grown at different latitudes. Radiocarbon. Vol 28, No. 2A, p: 346-349.
- ✓ De Jong A. F. M and Mook W. G, (1980). Medium-term atmospheric ¹⁴C variations. Radiocarbon, Vol 22 (2), p: 267-272.
- ✓ Etheridge D. M, Steele L. P, Langenfelds R. L, Francey R. J, Barnola J. M and Morgan V. I, (1998). Historical CO₂ record derived from a spline fit (20 year cutoff) of the Law Dome DE08 and DE08-2 ice cores Division of Atmospheric Research, CSIRO, Aspendale, Victoria, Australia, Disponible en: <u>http://cdiac.ornl.gov/ftp/trends/co2/lawdome.smoothed.yr20</u>, [Consultado en Junio 2011].
- ✓ Faires R. A y Parks B.H, (1960). Radioisótopos técnicas de laboratorio.
 Editorial Universitaria de Buenos Aires (EUDEBA), Argentina, p: 12-35.

- ✓ Ferreyra Aranda Sinue, (2010). Dendrocronología y estructura de Pinus hartwegii en la Cuenca del río Magdalena México. D.F. Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México. México.
- ✓ Fritts H. C, (1976). Tree-rings and Climate. Academic Press, London-New York, San Francisco, p: 567.
- ✓ Fritts H. C y Swetnam T. W, (1989). Dendroecology: A tool for evaluating variations in past and present forest environments. Advances in Ecological Research, Vol 9, p: 111-188.
- ✓ Godwin H, (1962). Half-life of Radiocarbon. Nature, Vol 195, p: 984.
- ✓ González Hernández. G y Beramendi Orosco. L. E, (2006). Laboratorio Universitario de Radiocarbono. A un año de su creación. Serie: Infraestructura científica y desarrollo tecnológico 5, Instituto de Geofísica, UNAM, p: 13
- González R, (2001). Efecto del chamuscado de copa en el crecimiento en diámetro de Pinus hartwegii lind, Tesis de Maestría en ciencias forestales. Universidad Autónoma de Chapingo. México, p: 99.
- ✓ Higson S y Balderas P, (2007). Química analítica, Editorial Mc Graw-Hill, México, p: 370-371.
- ✓ Hua Q y Barbetti M, (2004). Review of tropospheric bomb ¹⁴C data for carbon cycle modeling and age calibration purposes. Radiocarbon, Vol 46, No. 3, p: 1273-1298.

- ✓ IAEA (Agencia Internacional de Energía Atómica). Isótopos Ambientales en el Ciclo Hidrológico, sección II: Agua Atmosférica, Capitulo 6, Guías y manuales, ISBN: 84-7840-465-1, Disponible en: <u>http://wwwnaweb.iaea.org/napc/ih/documents/LIBRO%20ISOTOPOS/PDF%20Isotopo</u> <u>s-II/seccion%206.pdf</u>, [Consultado en Febrero 2012].
- ✓ INE (Instituto Nacional de Ecología), (2006). Inventario Nacional de Gases de Efecto Invernadero (1990 – 2002). Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales. México D.F, p: 344, Disponible en: <u>http://www2.ine.gob.mx/publicaciones/descarga.html?cv_pub=502&tipo_file</u> <u>=pdf&filename=502</u>, [Consultado en Octubre 2006].
- ✓ INEGI (Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática), (1950-1960). Censos de Población y Vivienda, 1950- 1960, Disponible en: <u>http://www.inegi.gob.mx</u>, [Consultado en Diciembre 2010].
- ✓ INEGI (Instituto Nacional de Estadística y Geografía), (1950). Séptimo Censo General de Población 1950, Disponible en: <u>http://www.inegi.org.mx/est/contenidos/proyectos/ccpv/cpv1950/default.aspx</u>, [Consultado en Septiembre 2011].
- ✓ INEGI (Instituto Nacional de Estadística y Geografía), (1960). VIII Censo General de Población 1960, Disponible en: <u>http://www.inegi.org.mx/est/contenidos/proyectos/ccpv/cpv1960/default.aspx</u>
 , [Consultado en Septiembre 2011].
- INEGI (Instituto Nacional de Estadística y Geografía), (1970). IX Censo General de Población 1970, Disponible en: <u>http://www.inegi.org.mx/est/contenidos/proyectos/ccpv/cpv1970/default.aspx</u>, [Consultado en Septiembre 2011].

- ✓ INEGI (Instituto Nacional de Estadística y Geografía), (2005). Segundo conteo de población y vivienda 2005, Disponible en: <u>http://www.inegi.org.mx/est/contenidos/proyectos/ccpv/cpv2005/Default.asp</u> <u>x</u>, [Consultado en Septiembre 2011].
- ✓ INEGI (Instituto Nacional de Estadística y Geografía), (2005). Segundo conteo de población y vivienda 2005, Disponible en: <u>http://www.inegi.org.mx/est/contenidos/proyectos/ccpv/cpv2005/Default.asp</u> <u>x</u>, [Consultado en Julio 2011].
- ✓ INEGI (Instituto Nacional de Estadística y Geografía), (2010). Anuario Estadístico de San Luis Potosí 2010, Disponible en: <u>http://www.inegi.org.mx/est/contenidos/espanol/sistemas/aee10/estatal/slp/d</u> <u>efault.htm</u>, [Consultado en Septiembre 2011].
- INEGI (Instituto Nacional de Estadística y Geografía), (2011). México en Cifras: Información Nacional, por entidad federativa y municipios, resultados del Censo de Población y vivienda 2010, Disponible en: <u>http://www.inegi.org.mx/sistemas/mexicocifras/</u>, [Consultado en Febrero 2012].
- ✓ IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), (2007). Fourt Assessment Report on Climate Change 2007: Synthesis Report. Valencia: Organización de las Naciones Unidas, Noviembre 2007, Disponible en: <u>http://www.ipcc.ch/publications_and_data/publications_and_data_reports.sh</u> <u>tml</u>, [Consultado en Noviembre 2011].

- ✓ IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), (1996). Directrices del IPCC para los inventarios de gases de efecto invernadero, Disponible en: <u>http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/gp/english/index.html</u>, [Consultado en Marzo 2012].
- ✓ Jiménez Cisneros Blanca. E, (2001). La contaminación ambiental en México. Colegio de Ingenieros Ambientales A.C, Instituto de ingeniería de la UNAM y Femisca, Editorial Limusa, México, p: 415.
- Keeling C. D, (2004). Atmospheric CO₂ concentrations (ppmv) derived from in situ air samples collected at Mauna Loa Observatory, Hawaii T. P. Whorf, and the Carbon Dioxide Research Group, Scripps Institution of Oceanography (SIO), University of California, Ia Jolla, California USA 92093-0444, Disponible en: <u>http://cdiac.ornl.gov/ftp/trends/co2/maunaloa.co2</u>, [Consultado en Junio 2011].
- ✓ Kitagawa H, Mukai H, Nojiri Y, Shibata Y and Kobayashi T, (2004). Seasonal and secular variations of atmospheric ¹⁴CO₂ over the western pacific since 1994, Radiocarbon, Vol 46, No 2, p: 901-910.
- ✓ Kuc T and Zimnoch M, (1998). Changes of the CO₂ sources and sinks in a polluted urban area (Southern Poland) over the last decade, derived from the carbon isotope composition, Radiocarbon, Vol 40, No 1, p: 417-423.
- ✓ Libby W. F, (1970). Datación Radiocarbónica. Editorial Labor S.A, Barcelona, p: 19-65.
- ✓ Levin I, Schuchard J, Kromer B and Münnich KO, (1989). The Continental European Suess Effect, Radiocarbon, Vol 31, No. 3, p: 431-440.

- ✓ Levin I and Hesshaimer V, (2000). Radiocarbon-A unique tracer of global carbon cycle dynamic, Radiocarbon, Vol 42, No. 1, p. 69-80.
- ✓ Levin I, Kromer B, Schmidt M and Sartorius H, (2003). A novel approach for independent budgeting of fossil fuel CO₂ over Europe by ¹⁴CO₂ Observations. Geophysical Research Letters, Vol 30, No. 23, p: 2194.
- ✓ Levin I, Hammer S, Kromer B and Meinhardt F, (2008). Radiocarbon observations in atmospheric CO₂: Determining fossil fuel CO₂ over Europe using Jungfraujoch observations as background. Science of the Total Environment, Vol 391, p: 211 – 216.
- Lingelsh, (1907). Fraxinus uhdei. Publicado en Botanische Jahrbücher für Systematik, Pflanzengeschichte und Pflanzengeographie Vol 2, No 40, p: 221, Disponible en: <u>http://www.conabio.gob.mx/conocimiento/info_especies/arboles/doctos/53-oleac1m.pdf</u>, [Consultado en Febrero 2012].
- ✓ Mackenzie L. Davies J y Masten Susan, (2004). Ingeniería y Ciencias Ambientales, editorial Mc Graw-Hill, México, p: 144-146.
- Minas, (2003). El Radón 3 II, Capítulo III: El proceso de centelleo líquido, Disponible en: <u>http://www.minas.upm.es/fundacion/jgs/images/pdf/otros/2003/MGalan.pdf</u>, [Consultado en Febrero 2012].
- ✓ Miranda A. R, Puy, A. M .J y Martínez. R. J. J, (2007). El Árbol fuente de información en las ciencias de la tierra. Elementos ciencia y cultura, Julio-Septiembre, Año 2007, Vol. 14, No 067, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Pág. 41-43.

- Miranda A. R, Puy A. M .J y Martínez R. J. J, (2009). Potencial del uso del Fresno (Fraxinus uhdei) en estudios dendrocronológicos. Conciencia Tecnológica, Vol 38, p: 24-29.
- ✓ Naokes J. E, (1979). TASK Benzene synthesizer user's manual. Athens, Georgia, EUA, p: 3-19.
- ✓ Núñez Carlos E, (2008). Extracciones con equipo Soxhlet, Disponible en: <u>http://www.cenunez.com.ar/articulos.php</u>, [Consultado en Enero 2011].
- Ortega Aramburo Xavier, Jaume Jorba Bisbal, (1996). Radiaciones ionizantes utilización y riesgo II; Institut de Tecniques Energétiques (INTE), Ediciones UCP (Universitat Politécnica de Catalunya), Barcelona p: 69-111.
- ✓ Pañuelas Josep, (1993). El aire de la vida, Editorial Ariel S.A, Barcelona España, p: 147-148.
- ✓ Pawelczyk S and Pazdur A, (2004). Carbon isotopic composition of tree rings as a tool for biomonitoring CO₂ level, Radiocarbon, Vol 46, No 2, p: 701-719.
- Pazdur A, Nakamura T, Pawelczyk S, Pawlyta J, Piotrowska N, Rakowski A, Sensula B and Szczepanek M, (2007). Carbon isotopes in tree ring: Climate and the Suess Effect interferences in the last 400 years, Radiocarbon, Vol 49, No 2, p: 755-788.
- ✓ Povinec P, Chudy M and Sivo A, (1986). Anthropogenic radiocarbon: Past, Present, and Future. Radiocarbon, Vol 28, No 2A, p: 668-672.

- Rakowski A, Nakamura T and Pazdur A, (2008). Variations of anthropogenic CO₂ in urban deduce by radiocarbon concentration in modern tree rings. Journal Environmental Radioactivity, Vol 99, No 10, p: 1558-1565.
- Rakowski A, Nakamura T and Pazdur A, (2006). Variations of anthropogenic CO₂ in urban area deduced by radiocarbon concentration in modern. Poster No 166, 19th International Radiocarbon Conferences, Oxford, United Kingdom, April 2006, p: 3-7.
- ✓ Rakowski A, Kuc T, Nakamura T and Pazdur A, (2004b). Radiocarbon concentration in the atmosphere and modern tree ring in the Krakow area, Southern Poland, Radiocarbon, Vol 46, No 2, p: 911-916.
- ✓ Rakowski A, Pawelczyk S and Pazdur A, (2001). Changes of ¹⁴C concentration in modern trees from Upper Silesia Regional, Poland, Radiocarbon, Vol 43, No 2b, p: 679-689.
- ✓ Revelle R and Suess H. E, (1957). Carbon dioxide exchange between atmosphere and ocean and the question of an increase of atmospheric CO₂ during the past decades, Tellus, Vol 9, p: 18-27.
- Rodríguez Estrada Mónica L, (2010). Metales pesados e isótopos de carbono en anillos de árbol; Herramientas para evaluar el impacto antropogénico en zonas metalúrgicas. México: Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.
- ✓ Rozanski K. Levin I. Stock J. Falcon Guevara R. E and Rubio F, (1995). Atmospheric ¹⁴CO₂ variations in the equatorial region, Radiocarbon, Vol 37, No 2, p: 509-515.

- ✓ Secretaría de Desarrollo Económico, (2003-2009). Perfil industrial del municipio de San Luis Potosí. Gobierno del Estado de San Luis Potosí, Disponible en: <u>http://www.sdeslp.gob.mx/</u>, [Consultado en Agosto 2011].
- ✓ Stuiver M y Polach H. A, (1977). Discussion: reporting of ¹⁴C data. Radiocarbon, No 19, Vol 3, p: 355–63.
- ✓ Suess H. E, (1955). Radiocarbon concentration in modern wood, Science, Vol 122, No 3166, p: 415-417.
- ✓ Svetlik I, Povinec P. P, Molnár M, Meinhardt M, Michálek V, Simon J and Svingor E, (2010). Estimation of long-term trends in the tropospheric ¹⁴CO₂ activity concentration, Radiocarbon, Vol 52, No 2-3, p: 815-822.
- ✓ Thomas G. S, William M. S, (2004). Química medioambiental, segunda edición, Editorial Pearson Prentice Hall, España Madrid, p: 40-42
- Torn M. S, (2009). Storage and turnover of organic matter in soil, Lawrence Berkeley National Laboratory, Escholarship University of California, Disponible en: <u>http://escholarship.org/uc/item/4k87b5v4#page-7</u>, [Consultado en Septiembre 2011].
- Villanueva Díaz J. Cerano Paredes J, Stahle D. W, Therrel M. D, Cleaveland M. K y Sánchez Cohen I, (2004). Elementos básicos de la Dendrocronología y sus Aplicaciones en México, Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias (INIFAP), Gómez Palacio, Durango: ISBN: 968-800-574-6, p: 1-16.
- ✓ Worbes M and Junk W. J, (1989). Dating tropical trees by means of ¹⁴C from bomb tests. Ecology, Vol 70, No 2, p: 503-507.

ANEXO I	
---------	--

Tabla A: Valores de los conteos por minuto del ¹⁴ C utilizados para calcular el	Δ^{14} C (‰) a partir de anillos de Fresno
(Fraxinus uhdei) para la ciudad de San Luis Potosí utilizado	s en la sección 4.1.

Identificación de Muestra	Gramos de benceno (g)	СРМ	Error CPM	Desv est CPM	Número ciclos	CPM/g de benceno	CPM - Bkg	δ ¹³ C (‰)	Factor δ ¹³ C	CPM final	F ¹⁴ C	Error F ¹⁴ C	Δ ¹⁴ C (‰)	Error Δ ¹⁴ C
UNAM-11-21-SRM 4990	1.5052	15.641	0.083	0.664	46	10.391	10.279	-17.8	0.9856	7.556				
UNAM-11-22-BKG	1.4781	0.166	0.009	0.050	46	0.112	0.000							
UNAM-11-09-1963	1.4428	18.064	0.090	0.583	45	12.520	12.407	-23.98	0.9980	12.382	1.6386	0.0024	626.56	2.39
UNAM-11-06-1958	1.4804	12.799	0.075	0.597	46	8.645	8.533	-24.69	0.9994	8.528	1.1285	0.0024	120.24	2.38
UNAM-11-21-SRM 4990	1.5052	15.963	0.089	0.584	41	10.605	10.472	-17.8	0.9856	7.699				
UNAM-11-22-BKG	1.4781	0.196	0.010	0.048	40	0.132	0.000							
UNAM-11-04-1954	1.4047	10.829	0.073	0.499	41	7.709	7.576	-23.66	0.9973	7.556	0.9814	0.0023	-25.77	2.32
UNAM-11-05-1957	1.4434	12.123	0.078	0.487	40	8.398	8.266	-23.90	0.9978	8.248	1.0713	0.0023	63.44	2.32
UNAM-11-07-1959	1.4396	13.679	0.083	0.529	40	9.501	9.369	-25.13	1.0003	9.371	1.2173	0.0024	208.31	2.34
UNAM-11-08-1961	1.4806	14.863	0.086	0.573	41	10.038	9.905	-23.45	0.9969	9.875	1.2826	0.0024	273.22	2.36
UNAM-11-10-1967	1.4655	18.322	0.095	0.618	41	12.502	12.369	-23.43	0.9969	12.330	1.6016	0.0024	589.81	2.39
UNAM-11-21-SRM 4990	1.5052	16.671	0.082	0.550	50	11.075	10.943	-17.8	0.9856	8.044				
UNAM-11-22-BKG	1.4781	0.196	0.009	0.066	50	0.132	0.000							
UNAM-11-30-1962	1.4900	16.853	0.083	0.672	50	11.310	11.178	-23.33	0.9967	11.140	1.3848	0.0024	374.66	2.35
UNAM-11-31-1964	1.4518	20.000	0.090	0.539	50	13.776	13.643	-23.98	0.9980	13.615	1.6925	0.0023	680.02	2.33
UNAM-11-32-1965	1.4661	19.917	0.091	0.619	49	13.585	13.452	-23.32	0.9966	13.407	1.6666	0.0023	654.31	2.33
UNAM-11-33-1966	1.4577	19.245	0.088	0.578	50	13.202	13.069	-23.07	0.9961	13.019	1.6183	0.0023	606.44	2.32

Los valores de los conteos por minuto (CPM) y la desviación estándar fueron obtenidas por el Espectrómetro de Centelleo Líquido, los cuales se utilizaron para calcular las Δ^{14} C (‰) en la ciudad de San Luis Potosí.

Los espectros de las muestras analizadas se encuentran en el anexo II, así como los espectros del estándar y blanco.

Los datos de Fraccionamiento isotópico (δ^{13} C) que fueron obtenidos y analizados por el Laboratorio de Espectrometría de Masas de Isótopos Estables del Instituto de Geología, se encuentran en el formato de resultados en el anexo III.

El estándar SRM-4990C utilizado en el análisis de los conteo por minuto de las muestras de anillos de crecimiento de Fresno, tiene un valor de fraccionamiento isotópico igual a (δ^{13} C = -17.8 ‰).

Los valores restantes se calcularon a partir de las formulas descritas por (Stuiver y Polach 1977) explicados en la sección 3.4, mientras que el valor del error acumulado de F¹⁴C para cada muestra se obtuvo mediante la siguiente fórmula:

$$errorF^{14}C = \frac{\sqrt{(errorblanco)^2 + (errorSRM)^2 + (errormuestra)^2 + (0.2)^2}}{100}$$

Donde 0.2 (‰) corresponde al error de medición del δ^{13} C (reportado por el Laboratorio de Isótopos Estables).

ANEXO I

Información correspondiente al estándar certificado SRM-4990C utilizado en el Laboratorio Universitario de Radiocarbono (LUR).



National Institute of Standards & Technology Certificate

Standard Reference Material 4990C Oxalic Acid International Standard Reference Material

for Contemporary Carbon-14

This Standard Reference Material (SRM) consists of a 227-gram (one-half-pound) portion of a 455-kilogra (1000-pound) lot of onalic acid prepared by fermentation of French best molasses, from the 1977 sprin summer, and autumn harvests, using Apergillar siger var.

The mass spectrometric ratio of carbon-13 to carbon-12 in this material, and the corresponding ratio in the old contemporary carbon-14 standard, SRM 4990, were measured by thirteen international carbon-datis laboratories. Measurements by twelve laboratories show that the ratio of carbon-13 to carbon-12 is slight greater in the new standard. The difference in δ^{10} C is (1.49 ± 0.05) per mil, where the uncertainty is or estimated standard deviation.

The ratio of the carbon-14 massic activity [a]* in the new material, SRM 4990C, to that in the old material SRM 4990, was also measured by nine of the thirteen laboratories. The unweighted mean of the individua weighted-mean results for this ratio, normalized to δ^{10} C values of -19.3 per mil for the old standard and -17 per mil for the new standard, is 1.2893 ± 0.0004. The weighted mean of the individual weighted-mean results is normalized, is 1.2933 ± 0.0004. The uncertainties of each of these results is one estimated standard devision of the mean value. Using the method of Paule and Mandel [2], the weighted mean of the weighter results is 1.2931 with one estimated standard deviation of the mean equal to 0.0005, and one estimate standard deviation between laboratories equal to 0.0008 [b].

Uncertainties can arise in the determination of the plateau threshold of a proportional counter, and in it measurements of pressure and temperature in the gas-handling systems. An estimate of the sum of the uncertainties in any measurement is on the order of 0.15 percent. Different uncertainties arise in liqui scientillation counting systems. In this group of massic activity measurements from nine participatil laboratories, these other uncertainties from laboratory to laboratory have a reasonable probability of bein normally distributed. No account has therefore been taken of uncertainties arising from sources other the counting statistics, in weighting the results submitted by the participating laboratories. The contribution these others ouncertainty may be on the order of 0.05 percent.

This Standard Reference Material was calibrated in an international comparison organized by L.M. Caval and W.B. Mann in the Center for Radiation Research, Nuclear Radiation Division, Radioactivity Group, detailed report of this comparison has been published in *Radiocarbon* [3].

Washington, D.C. 20234 July 1983 (Text only revised January 1999) NOTES

- Massic activity is the preferred name for the quantity activity divided by the total mass of the sample. See reference [1].
- [b] At the 1982 11th International Radiocarbon Dating Conference in Seattle there was a consensus in favor of adopting the weighted mean of the weighted individual results, 1.2933, for the massic activity ratio of the new to the old NBS onalic acid standards. Furthermore, 0.7459 times the massic activity of the new standard when normalized to a 8¹⁰C value of -25 per mil is equal to 0.95 times the massic activity of the old standard normalized to a 8¹⁰C value of -19 per mil. A more extensive discussion is given in reference [4].

REFERENCES

- International Organization for Standardization (ISO), ISO Standardz Handbook Quantities and Units, 1993. Available from the American National Standards Institute, 11 West 42nd Street, New York, NY 10036, U.S.A. 1-212-642-4900.
- [2] R.C. Paule and J. Mandel, Consensus Values and Weighting Factors, NBS J. Research \$7 (1982) 377.
- [3] W.B. Mann, New Contemporary Radiocarbon-Dating Standards, in Proceedings of the 1982 11th International Radiocarbon Dating Conference, M. Stuiver and R. Kra, editors, Radiocarbow 25, No. 2 (1983) 519.
- [4] M. Stuiver, International Agreements and the Use of the New Onalic Acid Standard, in Proceedings of the 1982 11th International Radiocarbon Dating Conference, M. Stuiver and R. Kra, editors, Radiocarbon 25, No. 2 (1983) 793.

Stanley D. Rasberry, Chi Office of Standard Reference Materia

Zona 2 del Hemisferio Norte (Hua y Barbetti, 2004)					
Año	Δ ¹⁴ C	1σ	Año	Δ ¹⁴ C	1σ
AD	(‰)	(±)	AD	(‰)	(±)
1955.5	13	13	1977.5	333	2
1956.5	50	18	1978.5	326	5
1957.5	81	14	1979.5	295	4
1958.5	187	13	1980.5	270	2
1959.5	235	18	1982.5	240	2
1960.5	231	5	1983.5	228	5
1961.5	223	6	1984.5	210	3
1962.5	352	9	1985.5	204	2
1963.5	707	5	1986.5	189	3
1964.5	804	8	1987.5	187	3
1965.5	738	9	1988.5	172	2
1966.5	671	6	1989.5	162	2
1967.5	620	3	1990.5	149	3
1968.5	564	14	1991.5	138	2
1969.5	556	3	1992.5	136	1
1970.5	534	8	1993.5	125	2
1971.5	518	10	1994.5	119	1
1972.5	464	7	1995.5	113	2
1973.5	430	9	1996.5	104	2
1974.5	419	6	1997.5	100	8
1975.5	387	4	1998.5	96	14
1976.5	349	3	1999.5	91	20

Tabla B: Valores de Δ^{14} C para la zona 2 del Hemisferio Norte utilizado en el gráfico 2 en la sección 4.2

ANEXO I

Tabla C: Valores de concentraciones de CO₂ fondo (ppmv) promedio, derivada entre las concentraciones de la estación Mauna Loa Hawaii (Keeling, 2004) y Núcleos de aire atrapados en hielo en la Antártida (Etheridge et al, 1998), utilizados para estimar la concentración de CO₂ fósil en la ciudad de San Luis Potosí para el periodo 1954.5-1967.5 en la sección 4.3.2

Año	CO₂ fondo (ppmv) de Aire atrapado en núcleos de hielo en la Antártida	CO₂ fondo (ppmv) de la Estación Mauna Loa Hawaii	CO₂ fondo (ppmv) promedio
1954	312.4		312.4
1955	313.0	-	313.0
1956	313.6	-	313.6
1957	314.2	-	314.2
1958	314.9	-	314.9
1959	315.6	316.0	315.8
1960	316.3	316.9	316.6
1961	317.0	317.6	317.3
1962	317.7	318.5	318.1
1963	318.4	319.0	318.7
1964	319.2	319.5	319.3
1965	320.0	320.1	320.0
1966	320.8	321.4	321.1
1967	321.8	322.2	322.0

Técnica de Espectrometría de Centelleo líquido

La descripción de la técnica de centelleo líquido se obtuvo de Bombén (1997) y Minas (2003) que explican con detalle el funcionamiento de cada componente que integra el equipo de centelleo líquido, de igual forma se exponen los tipos de viales manejados en esta técnica y finalmente los tipos de centellador utilizado en la preparación del coctel centellador. Es uno de los métodos más eficientes en la medición y cuantificación de radiactividad, mediante esta técnica se puede medir la actividad por decaimiento del radionucleido en forma de luz incidente en la región ultravioleta (Bombén, 1997), también la técnica combina dos fenómenos físicos, la fluorescencia y el efecto fotoeléctrico (Minas, 2003).

Los equipos de centelleo líquido se caracterizan por presentar un esquema general de funcionamiento como se muestra en la figura A, cada componente cumple con una función diferente, la finalidad de esta técnica es convertir la energía incidente a un valor digital para visualizarlo en forma de espectro o histograma (Minas, 2003).



Figura A: Esquema general de un detector de centelleo líquido y cadena electrónica tomado de Minas (2003).

Los componentes principales que integran un detector de centelleo líquido son (Bombén, 1997):

- 1. Tubos fotomultiplicadores (TFM)
- 2. Unidad de coincidencia
- 3. Unidad de suma de pulsos
- 4. Amplificadores y discriminadores
- 5. Analizador multicanal (MCA)

El equipo Quantulus 1220 [™] que se tiene en el Laboratorio Universitario de Radiocarbono (LUR) se compone de estos cinco componentes para la detección y medición de los conteos por minuto ó decaimientos del radionucleido ¹⁴C.

En primer lugar la muestra radiactiva con (¹⁴C) es transformada a benceno para luego combinarla con la solución centelladora, la mezcla es depositada en viales de teflón porque son buenos herméticamente, evitan perdidas de muestra y presentan bajo nivel de ruido. Posteriormente los viales que contienen la mezcla se colocan en el sistema portamuestras que conduce un solo vial entre los tubos fotomultiplicadores del detector principal, provocando que la nube electrónica entre a un estado de excitación, una vez que las moléculas excitadas retornan a su estado basal estás se encargan de emitir fotones en forma de luz que detecta el material fotosensible de la cara interna de los tubos fotomultiplicadores (TFM), los fotones detectados se transforman a energía eléctrica por efecto fotoeléctrico, estos electrones formados se aceleran por un campo eléctrico que se concentran en un primer dinodo, originándose emisiones secundarias de electrones en cada dinodo, produciéndose un gran flujo de electrones que recolecta el ánodo, para convertirlos en impulsos eléctricos, que detecta la unidad de coincidencia, esta unidad solamente detectará los impulsos dentro del tiempo al número de eventos ocurridos. Los impulsos coincidentes se incorporan a la unidad de suma que evita diferencias en intensidad de los impulsos, enseguida está señal es amplificada y modelada, a partir de amplificadores que generan una señal proporcional a la entrada y la modelan conforme a los parámetros de tiempo que permiten su

procesamiento por un *analizador multicanal (MCA), finalmente* los impulsos son convertidos a valores analógicos a partir del convertidor analógico-digital (ADC) para visualizar los impulsos en forma de espectro o histograma del radionúclido analizado que representa la energía de la partícula β , estos valores son almacenados automáticamente en la memoria de almacenamiento que después serán interpretados por el investigador (Bombén, 1997; Minas, 2003).

Los principales factores que afectan la técnica de centelleo líquido durante el análisis y que representan el 68% del fondo total son los componentes externos los cuales son (Minas, 2003):

- 1. El propio detector, ruido electrónico procedente de los fotomultiplicadores y de la cadena electrónica que influye en bajas energía.
- La radiactividad intrínseca de los materiales del detector, principalmente debido al ⁴⁰K
- 3. La radiación cósmica
- 4. La radiactividad ambiental.

La técnica de centelleo líquido implica factores de fondo mencionado anteriormente que pueden influir en los resultados durante el conteo por centelleo líquido de un radionucleido. Otro factor importante lo podemos encontrar en el tipo de vial utilizado ya que no todos los viales funcionan de igual forma, así como el tipo de centelladores manejados en la preparación del cóctel centellador.

Características de los viales de Centelleo líquido

Los viales de teflón-cobre fueron utilizados para el análisis del radionúclido ¹⁴C porque cuentan con un buen cierre hermético, bajos niveles de fondo, ser transparente a la luz emitida, resistente a la acción del disolvente orgánico y poseen muy baja radiactividad intrínseca. Actualmente existen otros dos tipos de viales de vidrio y polietileno, pero tienen las siguientes desventajas en comparación con los de teflón-cobre.
Los viales de vidrio presentan un alto fondo debido al ⁴⁰K que contienen y los de polietileno presentan el problema de la electricidad estática y la penetración de la disolución en las paredes (Minas, 2003). Además, no son apropiados para manejar benceno.

Solución centelladora

El cóctel de centelleo utilizado se compone por un centellador primario y uno secundario contenidos en un disolvente orgánico (benceno), que debe cumplir con ciertos criterios: debe contener una concentración mínima de moléculas que absorban luz, así un contenido alto en sustancias que emitan y transmitan luz para obtener una respuesta óptima luminosa (Bombén, 1997; Minas, 2003).

El benceno es comúnmente utilizado como disolvente para la preparación del cóctel de centelleo por cumplir con ciertas características como el bajo o nulo contenido ¹⁴C de origen natural, alta transparencia a los fotones de luz emitidos por las moléculas centelladora y la facilidad de disolver tanto la muestra y los centelladores. (Bombén, 1997).

Centellador primario y secundario



Los centelladores primarios son sustancias luminiscentes responsables de emitir destellos en forma de fotones con de longitudes onda (370 nm) correspondiente a la región del espectro visible. El PPO (2,5-difeniloxazol) es el centellador primario más usado por su alta

eficiencia de centelleo a concentraciones moderadas, buena solubilidad en disolventes, relativamente bajo costo y baja reactividad con la mayor parte de las sustancias medidas por centelleo líquido (Bombén, 1997; Minas, 2003).



Los centelladores secundarios se emplean para desplazar las longitudes de onda de 370 nm emitidas por el centellador primario a 420 nm, mejorando así la eficiencia de transmisión de energía de la radiación incidente a los tubos fotomultiplicadores. El centellador utilizado actualmente es

POPOP (1,4-bis (5-feniloxazol-2-il) benceno) se usan en bajas concentraciones en la solución centelladora, debido a su baja solubilidad y elevado costo (Bombén, 1997; Minas, 2003). En este apartado se presentan los espectros de ¹⁴C obtenidos por el Espectrometro de Centelleo Líquido durante el mes de abril del 2011(páginas 66 y 67) de cuatro muestras analizadas como ejemplo, el cual incluyen el Estándar SRM-4990C (Ácido oxálico) y el Blanco (benceno grado espectrofotométrico libre de ¹⁴C).

El orden el cual aparecen los espectros es el siguiente: Estándar (ID: UNAM 1121), blanco (ID:UNAM 1122) y finalmente la muestra analizada (por ejemplo ID:UNAM 1104), todas las claves de identificación de cada muestra se encuentran en el Anexo I página 55.

Finalmente; en la página 68 se incluye el espectro general del mes de abril del 2011 donde se integran todos los espectros de los conteos por minuto para cada una las muestras analizadas, así como Estándar y blanco, como se puede apreciar cada muestra se encuentra dentro del rango de 166 a 377 de los 1024 canales disponibles con que cuenta el Espectrómetro de Centelleo Líquido y con una eficiencia de 63.85% para todas las muestras analizadas del mes mencionado.

ANEXO II

Crate Error Drate Derror



Setup information C:\Documents and Settings\LUR\My Documents\Datos Quantulus\ABR11A2\14C

FM MDA

26/04/2012 12:08:53 p.m.

Window 1 = 14C 166..377, MCA 11 mode CPM Reference eff.err(1s) 0.556%, sample err(1s) 0% volume 10 ml

Eff BG

0.197 63.85% 0.196 20795.050 0.001



file

file

ò

100

200

300

400



500

600

700

800

900

1,000



-



ANEXO II

68

ANEXO III

Folio No. 1657



Vniver4dad Nacional Av®n°ma de Mexico

Instituto de Geología

Universidad Nacional Autónoma de México Apartado Postal 70-296, 04510 México D.F. Tel: 56 22 43 25. Fax: 56 22 43 18 Departamento de Geoquímica Laboratorio Universitario de Geoquímica Isotópica

Laboratorio de Espectrometría de Masas de Isótopos Estables

Reporte de Análisis

Dra. Laura Beramendi Orosco Instituto de Geología, UNAM P R E S E N T E.

A continuación le informamos a Usted los resultados del análisis isotópico de 7 muestras enviadas por Usted y recibidas en el Laboratorio de Espectrometría de Masas de Isótopos Estables el 15 de febrero de 2011.

De cada muestra se obtuvo la alícuota correspondiente que fue analizada para medir $\delta^{13}C_{VPDB}$ conforme al método de combustión tipo Dumas con Analizador Elemental acoplado al Espectrómetro de Masas Delta Plus XL que tiene una precisión de 0,2‰. Los valores de $\delta^{13}C_{VPDB}$ reportados están medidos y expresados relativos a la escala VPDB normalizada empleando los valores de consenso de – 46,6‰ para LSVEC (LiCO₃) y +1.95 ‰ para el NBS19. Auxiliado por los análisis de materiales de referencia; NBS 22, IAEA CH6 e IAEA CH7*

*Los valores de δ^{13} C están reportados atendiendo a las últimas recomendaciones de la Commission on Isotopic Abundances and Atomic Weights en agosto 2005 en la 43^a reunión de la asamblea de la IUPAC realizada en Beijin de acuerdo con

"Coplen Tyler B., Brand Willi A., Gehre M., Gröning M., Meijer H.A.J., Toman B and Verkouteren R.M. New Guidelines for δ^{13} C Measurements. *Anal. Chem.* 2006, 78, 2439-2221" y

"Coplen Tyler B., Brand Willi A., Gehre M., Gröning M., Meijer H.A.J., Toman B and Verkouteren R.M. After two decades a second anchor for the VPDB δ¹³C scale. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2006; 20: 3165-3166"

Clave LUR	Descripción	$\delta^{13}C_{VPDB}$ (‰)
UNAM-1104	Madera	-23.66
UNAM-1105	Madera	-23.90
UNAM-1106	Madera	-24.69
UNAM-1107	Madera	-25.13
UNAM-1108	Madera	-23.45
UNAM-1109	Madera	-23.98
UNAM-1110	Madera	-23.43

Sin más por el momento aprovecho la oportunidad de enviarle un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E Ciudad Universitaria, México, D.F., a 1º de marzo del 2011. M. en C. Pedro Morales Puente Investigador Responsable del Laboratorio de Isótopos Estables. mopuente@servidor.unam.mx

1/1

Este documento ampara el resultado de los análisis isotópicos de las muestras que se encuentran físicamente en el Laboratorio de Espectrometría de Masas de Isótopos Estables. El laboratorio no realiza muestreos representativos.

Este reporte tiene carácter de confidencial por lo que no podrá ser reproducido parcial ni totalmente. En caso de reproducción total se requiere la autorización por escrito del Laboratorio de Espectrometría de Masas de Isótopos Estables del Instituto de Geología de la UNAM.

ANEXO II

Folio No. 1694



Vniver4dad Nacional Av®nºma de Mexico

Instituto de Geología

Universidad Nacional Autónoma de México Apartado Postal 70-296, 04510 México D.F. Tel: 56 22 43 25. Fax: 56 22 43 18 Departamento de Geoquímica Laboratorio Universitario de Geoquímica Isotópica

Laboratorio de Espectrometría de Masas de Isótopos Estables

Reporte de Análisis

Dra. Laura Beramendi Orosco Laboratorio Universitario de Radiocarbono-LUR Instituto de Geología Universidad Nacional Autónoma de México P R E S E N T E.

A continuación le informamos a Usted los resultados del análisis isotópico de 4 muestras enviadas por Usted y recibidas en el Laboratorio de Espectrometría de Masas de Isótopos Estables el 16 de mayo de 2011.

Cada muestra fue analizada para medir $\delta^{13}C_{VPDB}$ conforme al método de combustión tipo Dumas con Analizador Elemental e interfase acoplados al Espectrómetro de Masas MAT253 que tiene una precisión de 0,2‰. Los valores de $\delta^{13}C_{VPDB}$ reportados están medidos y expresados relativos a la escala VPDB normalizada empleando los valores de consenso de – 46,6‰ para LSVEC (LiCO₃) y +1,95 ‰ para el NBS19. Auxiliado por los análisis de materiales de referencia NBS 22, IAEA CH6 e IAEA CH7*.

*Los valores de δ^{13} C están reportados atendiendo a las últimas recomendaciones de la Commission on Isotopic Abundances and Atomic Weights en agosto 2005 en la 43^a reunión de la asamblea de la IUPAC realizada en Beijin de acuerdo con:

1. Coplen Tyler B., Brand Willi A., Gehre M., Gröning M., Meijer H.A.J., Toman B and Verkouteren R.M. New Guidelines for δ^{13} C Measurements. *Anal. Chem.* 2006, 78, 2439-2221

2. Coplen Tyler B., Brand Willi A., Gehre M., Gröning M., Meijer H.A.J., Toman B and Verkouteren R.M. After two decades a second anchor for the VPDB δ^{13} C scale. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2006; 20: 3165-3166

Clave LUR	Descripción	$\delta^{13}C_{VPDB}(\%)$
UNAM-1130	Madera	-23.33
UNAM-1131	Madera	-23.98
UNAM-1132	Madera	-23.32
UNAM-1133	Madera	-23.07

Sin más por el momento aprovecho la oportunidad de enviarle un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E Ciudad Universitaria, México, D.F., a 25 de mayo del 2011.

1/1

M. en C. Pedro Morales Puente Investigador Responsable del Laboratorio de Espectrometría de Masas de Isótopos Estables. mopuente@servidor.unam.mx

Este documento ampara el resultado de los análisis isotópicos de las muestras que se encuentran físicamente en el Laboratorio de Espectrometría de Masas de Isótopos Estables. El laboratorio no realiza muestreos representativos.

Este reporte tiene carácter de confidencial por lo que no podrá ser reproducido parcial ni totalmente. En caso de reproducción total se requiere la autorización por escrito del Laboratorio de Espectrometría de Masas de Isótopos Estables del Instituto de Geología de la UNAM.

Forma LIE-01

70