



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

Fechaamiento de piezas dentales modernas con
Carbono-14 por espectrometría de masas con
aceleradores

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Físico

PRESENTA:

Eduardo Solís Meza

TUTORA

Dra. Corina Solís Rosales



Ciudad Universitaria, CDMX



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Agradecimientos

Este trabajo cierra un ciclo importante en mi vida. Quiero agradecer a todos los que han hecho esto posible. A la Universidad Nacional Autónoma de México, que desde el día que me abrió las puertas no he dejado de ser un alumno eternamente orgulloso de estar en sus aulas.

Agradezco también a la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGA-PA) por su apoyo a través del proyecto IG100313. A CONACyT por los recursos otorgados a los proyectos 205317 y 232718.

A la memoria de mi madre

Índice general

1. Antecedentes	4
1.1. Radiocarbono	5
1.1.1. Ciclo del carbono	9
1.1.2. Pruebas nucleares	12
1.1.3. Formación del pico de ^{14}C	14
1.1.4. Fechamiento con ^{14}C con el pico de la bomba	17
1.2. Conversión de la edad de radiocarbono a edad real o calendárica.	18
1.3. Espectrometría de masas con aceleradores	21
1.4. Uso de dientes como método forense	22
1.5. Tiempo de formación de los dientes permanentes	25
2. Objetivos y alcances	28
2.1. Objetivos particulares	28
2.2. Alcances	29
2.3. Hipótesis	29
3. Materiales y métodos	30
3.1. Estado físico de los dientes	30
3.2. Preparación de las muestras	33
3.2.1. Método con ultrafiltración	33
3.2.2. Método sin ultrafiltración	35

3.3. Grafitización de las muestras	36
3.4. Analisis de los niveles de radiocarbono	38
3.5. Reporte de medidas de ^{14}C	46
3.5.1. Fraccionamiento isotópico	46
3.5.2. Razón isotópica	47
3.6. Calibración con Calibomb	49
3.6.1. Interfaz gráfica	51
4. Resultados y discusión	54
4.1. Validación de las mediciones	54
4.2. Rendimiento de colágeno	56
4.3. Medida de ^{14}C de las muestras	58
4.4. Calibración de las muestras	60
4.5. Reproducibilidad de las muestras	74
5. Conclusiones y recomendaciones	77
A. Gráficas de calibraciones calendáricas	79
B. Estado físico de los dientes	85

Índice de figuras

1-1. Figuras ilustrativas de los diferentes arreglos del carbono en la figura a) diamante, b) grafito, c) carbono amorfo. (Modificado de http://www.thenanoage.com/images/Eight_Allotropes_of_Carbon.png).	6
1-2. Esquema del ciclo del carbono. (Modificada de Taylor (1978)	8
1-3. Esquema del ciclo global del carbono	11
1-4. Esquema de la configuración espacial de una molécula de metano. El átomo de carbono se encuentra en el centro y alrededor los átomos de hidrógeno. (Tomada de http://www.ces.fau.edu/nasa/images/Energy/CH4.jpg)	11
1-5. Lugares alrededor del mundo en donde se llevaron a cabo pruebas de bombas nucleares. (Tomada de http://www-tc.pbs.org/wgbh/amex/bomb/maps/images/test_right.gif).	14
1-6. Pico de la bomba debido al incremento de carbono-14 causado por las pruebas nucleares, se puede observar el valor máximo en el año de 1963.	15
1-7. Fotografía de las pruebas nucleares del proyecto Teaport, realizadas en la llanura de Frenchman, Nevada. Se puede observar la nube en forma de hongo luego de la detonación. (Tomada de http://www.nv.doe.gov/library/PhotoLibrary/55-044.jpg).	16
1-8. Curva de calibración para una muestra arqueológica. (Tomada de http://serc.carleton.edu/details/images/17349.html).	19
1-9. Curva de calibración para una muestra moderna. (Tomada de http://serc.carleton.edu/details/images/16547.html).	20

1-10. Esquema de las partes que forman un diente. Se puede observar a la dentina en el espacio intermedio entre el esmalte y la pulpa.	24
3-1. Esquema del procedimiento que se les realiza a las muestras.	34
3-2. Equipo de grafitización y de análisis elemental AGEIII usando durante la preparación de las muestras. (Tomada de http://www.ionplus.ch/products/age-3/age-with-ea/).	37
3-3. Acelerador tándem diseñado por High Voltage Engineering Europe (HVEE) utilizado para el análisis de muestras, ubicado en el Instituto de Física, UNAM.	39
3-4. Esquema del proceso de ionización con la fuente de Cesio.	40
3-5. Esquema de las diferentes zonas del acelerador: la zona azul es el espectrómetro de baja energía, la zona amarilla es el acelerador, la zona roja es el espectrómetro de alta energía. (Planos proporcionados por HVEE).	42
3-6. Esquema de un lente tipo Einzel.	43
3-7. Esquema de un acelerador tipo Cockroft-Walton. (Tomada del trabajo de Aragón-Navarro (2014))	44
3-8. Captura de pantalla de la interfaz de Calibomb. (Realizadas y tomadas de http://calib.qub.ac.uk/CALIBomb/)	52
3-9. Captura de pantalla de la información de salida con el botón <i>AD/BC output</i> activado. (Realizadas y tomadas de http://calib.qub.ac.uk/CALIBomb/)	52
3-10. Captura de pantalla de la información de salida con el botón <i>AD/BC output</i> desactivado. (Realizadas y tomadas de http://calib.qub.ac.uk/CALIBomb/)	53
4-1. Gráfica de intercomparación entre los laboratorios LEMA e IBA. Análisis de muestras arqueológicas y aerosoles.	56
4-2. Comparación sobre la curva de calibración de los valores medidos	61

4-3. Año de nacimiento real de las muestras como función del año de nacimiento calculado de las muestras utilizando el método 1.	70
4-4. Año de nacimiento real de las muestras como función del año de nacimiento calculado de las muestras utilizando el método 2	71
4-5. Año de nacimiento real de las muestras como función del año de nacimiento calculado de las muestras utilizando el método 3	72
4-6. Año de nacimiento real de las muestras como función del año de nacimiento calculado de las muestras utilizando el método 3 en comparación con la función lineal $f_2 = x$	73
4-7. Sobre la curva de calibración se ponen triángulos sobre el año de formación calculado que corresponde al año real de formación. Los círculos son para ubicar el año que tiene el mismo Fm, pero, en el otro lado de la curva y que no corresponde con el año real	76
B-1. Fotografías del estado físico de los dientes utilizados	86

Introducción

El carbono es uno de los cuatro elementos más abundantes en todos los organismos vivos. En la naturaleza se encuentran tres isótopos del carbono: ^{12}C , ^{13}C y ^{14}C . El isótopo de ^{12}C tiene una abundancia del 98.93 %, el ^{13}C una del 1.07 % y el isótopo de ^{14}C se encuentra en la naturaleza a razón de uno por cada billón de isótopos de ^{12}C . El ^{14}C o radiocarbono es un isótopo inestable, es decir, decae en ^{14}N mediante la emisión de una partícula beta y tiene una vida media de 5730 años. Este isótopo se produce naturalmente en la atmósfera, cuando un isótopo de ^{14}N es impactado por un neutrón térmico que es consecuencia de la interacción de los rayos cósmicos. Durante el desarrollo de todos los seres vivos se incorpora carbono en todos sus tejidos y existe una relación natural entre el isótopo de ^{14}C y el de ^{12}C . Cuando un organismo muere, deja de reemplazar sus tejidos y el radiocarbono comienza a decaer, por lo que la cantidad de este isótopo disminuye.

En 1946, Willard F. Libby, propone el uso de este isótopo radioactivo para la datación de muestras. Libby *et al.* (1949) realizó trabajos para demostrar que midiendo las desintegraciones de los isótopos de radiocarbono en una muestra, se puede determinar el tiempo transcurrido desde que cesó su intercambio de carbono con su entorno. Debido a la duración de la vida media del ^{14}C , la datación con este isótopo está enfocada principalmente a los contextos arqueológicos.

Durante la segunda guerra mundial se comenzaron a realizar pruebas de bombas nucleares al aire libre. La gran cantidad de energía liberada por las bombas, ocasionó que

se dieran las condiciones necesarias para producir ^{14}C de manera artificial . En consecuencia, el nivel atmosférico de radiocarbono aumentó abruptamente. En 1963 se firmó un tratado para prohibir las detonaciones de bombas nucleares al aire libre. A partir de ese año, disminuyeron los niveles de ^{14}C en la atmósfera, debido a su incorporación al océano y a todos los organismos vivos de la biósfera. Los seres vivos que se desarrollaron durante la ensayos nucleares, incorporaron niveles más altos de radiocarbono. En el caso particular de los seres humanos que crecieron durante el periodo de los ensayos nucleares, la incorporación de carbono en diferentes tejidos que no son reemplazados a lo largo de su vida (por ejemplo; el esmalte dental), tienen una huella distintiva de radiocarbono. De esta forma, estos niveles reflejan el año de formación de los tejidos [Liebl (2011)].

Con el desarrollo de la física nuclear, también se mejoró la espectrometría de masas, hasta llegar a la espectrometría de masas con aceleradores (EMA). Esta técnica comenzó a ser usada para la datación en 1977, y se desarrolló hasta permitir medir los diferentes isótopos de un elemento con una cantidad de muestra del orden de miligramos (mg). Esto es posible mediante el uso de aceleradores de partículas y espectrómetros de masas. Con esta técnica se pueden separar los isótopos para contarlos y cuantificarlos, como en el caso particular de los diferentes isótopos del carbono.

En el 2005 Spalding *et al.* (2005), propone un nuevo uso de la EMA, para la datación de muestra modernas (particularmente tejidos humanos) que pertenecen al periodo en que se desarrollaron los detonaciones de bombas nucleares. A diferencia del método de datación de muestras arqueológicas, este método propone medir la concentración de radiocarbono en tejidos y compararlas directamente con las curvas de calibración de los niveles atmosféricos de radiocarbono. Mediante EMA, es posible medir las concentraciones de radiocarbono en un tejido con una alta precisión y de esta forma identificar el año que corresponde con esos niveles de ^{14}C .

El propósito de este trabajo es calcular el año de nacimiento, a partir de las mediciones de ^{14}C en el colágeno de dientes de donadores de los que se conoce el año de nacimiento. Con las facilidades del Laboratorio de Espectrometría de Masas con Aceleradores (LEMA), es posible medir el radiocarbono de las muestras con gran precisión, de tal manera que se pueden comparar estos niveles con las mediciones de los niveles atmosféricos de este isótopo e identificar el año al que pertenecen. En el primer capítulo se describe el ciclo del carbono, su incorporación a los seres vivos; así como, el aumento en los niveles atmosféricos de radiocarbono como consecuencia de los ensayos nucleares y el desarrollo de los dientes y la técnica EMA. En el segundo capítulo se establecen los objetivos. En el tercer capítulo se describen los métodos utilizados para la preparación de las muestras y el ajuste de los parámetros del acelerador para realizar las mediciones. En el capítulo cuatro se muestran los resultados obtenidos y los métodos utilizados para el cálculo de los años de nacimiento de las personas. En el capítulo final se encuentran las conclusiones y recomendaciones futuras para otros trabajos en la misma línea de investigación.

Capítulo 1

Antecedentes

La datación con Carbono-14 (^{14}C) de muestras pertenecientes al periodo del aumento de la cantidad de radiocarbono en la atmósfera debido a los ensayos nucleares durante los años 50, es una de las aplicaciones más interesantes en el área forense. Uno de los primeros casos de este tipo en el que se utilizó la datación con ^{14}C , fue realizado por Wild *et al.* (2000) en un caso judicial en Viena. En 1992 dos ancianas fueron encontradas sin vida en su domicilio y las condiciones en las que se encontraban los cadáveres, hacía suponer que llevaban un largo tiempo sin haber sido descubiertos, por lo que investigadores en diversas áreas de la Universidad de Viena, colaboraron para ayudar a aclarar lo sucedido. Este caso marcó el comienzo del estudio de diferentes tejidos para determinar la fecha de muerte de un individuo mediante radiocarbono. El tejido ideal es aquel cuya cantidad de ^{14}C es igual al que se encuentra en la atmósfera al momento en el que la ingesta de ^{14}C termina. La tasa de reemplazo es el tiempo que tarda el ^{14}C en metabolizarse en los tejidos. Los estudios sobre las tasas de reemplazo [Hodgins (2009)], indican que el pelo y las uñas al tener una tasa menor, resultan ser buenos indicadores de la fecha de muerte de una persona. Otro hallazgo importante es que puede considerarse que el esmalte de los dientes nunca es reemplazado después de haber sido formado, debido a que la tasa de reemplazo es muy grande y no ocurre en la totalidad del tejido sino en una mínima fracción por lo que es un buen candidato para determinar la fecha de nacimiento de una

persona.

A diferencia de fechar muestras en un contexto arqueológico en donde se ha desarrollado el procedimiento a seguir para calcular fechas con excelente precisión y exactitud, en contexto forense no es el caso. Al utilizar el método de datación con ^{14}C en un contexto forense, la precisión y la exactitud varía a través del tiempo y surge la duda sobre cómo cambia la precisión al pasar el tiempo en las muestras modernas. El radiocarbono generado en la atmósfera ya sea por cosmogénesis o por consecuencia de los ensayos nucleares, es absorbido por los tejidos humanos mediante cadenas alimenticias, que van desde la atmósfera a las plantas y luego de las plantas a los humanos, o desde las plantas a los animales para luego ser consumidos por los humanos. Todo esto involucra un retraso biológico en estos procesos, que es el tiempo que tarda en incorporarse el radiocarbono atmosférico a los tejidos animales, humanos o de plantas. Además está el factor socio-económico, por el cual los hábitos alimenticios se ven primordialmente afectados en cuanto al consumo, el almacenaje, la producción y la distribución de los alimentos consumidos por las personas. Se deben tomar en consideración muchos parámetros para poder datar en un contexto forense, por ejemplo, el retraso en la incorporación del carbono debido a que la metabolización es distinta en cada persona.

1.1. Radiocarbono

El carbono es el elemento básico de los compuestos orgánicos y fundamental para el desarrollo de la vida [(Clayden *et al.* , 2012, pág. 1-15)]. En estado elemental sus átomos pueden encontrarse en distintas formas alotrópicas; grafito, fulerenos, diamante y carbono amorfo; cada forma tiene propiedades físicas distintas. Algunas de sus formas se esquematizan en la figura 1-1. El carbono amorfo es un arreglo irregular y desordenado de los átomos. Sin una estructura cristalina. Es el componente principal del carbón y también es un producto de la combustión incompleta de derivados del petróleo. En el

grafito, los átomos de carbono se enlazan entre si a través de tres enlaces covalentes en un mismo plano a un ángulo de 120° formando celdas hexagonales [Anthony *et al.* (2011)]. Las láminas formadas por hexágonos se van apilando formando capas, unidas por fuerzas de Van der Waals. Por eso, el grafito es un material suave al que le podemos separar sus capas con facilidad. Por otra parte, las propiedades de los diamantes son consecuencia del arreglo tetraédrico de los átomos de carbono; esto lo hace un material cristalino con propiedades aislantes y con la mayor dureza encontrada en la naturaleza. Sin embargo, los diamantes obtenidos de forma natural, no pueden ser fechados debido a que las condiciones necesarias de presión y temperatura para su formación ocurrieron entre mil a tres mil millones de años atrás, en consecuencia, todo el radiocarbono de éstos ya ha decaído.

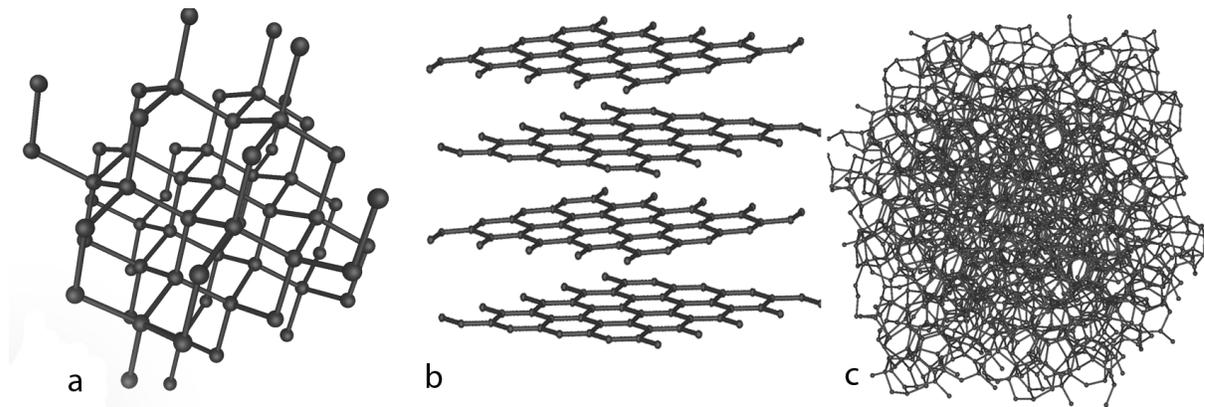


Figura 1-1: Figuras ilustrativas de los diferentes arreglos del carbono en la figura a) diamante, b) grafito, c) carbono amorfo. (Modificado de http://www.thenanoage.com/images/Eight_Allotropes_of_Carbon.png).

El carbono existe en la naturaleza en forma de dos isótopos estables, el ^{12}C y el ^{13}C y uno inestable o radiactivo (^{14}C). La abundancia isotópica del ^{12}C es del 98.9% , para el isótopo ^{13}C es de 1.1%, mientras el isótopo de ^{14}C es el menos abundante con una proporción de 1.2×10^{-12} por cada átomo de ^{12}C . Este isótopo radiactivo del carbono es frecuentemente llamado radiocarbono y tiene una vida media de 5,730 años. Esta vida media del ^{14}C fue determinada en 1962, a partir de los trabajos realizados por: Watt *et al.* (1961), Mann *et al.* (1961) y Olsson *et al.* (1962). El radiocarbono es producido en la

Tierra constantemente por la interacción de rayos cósmicos que colisionan con átomos de ^{14}N con la energía suficiente para poder iniciar la reacción nuclear descrita en la ecuación 1-1.



Después de crearse el radiocarbono en la atmósfera, se une a oxígeno para formar $^{14}\text{CO}_2$. Al igual que el $^{12}\text{CO}_2$, la molécula de oxígeno y radiocarbono se distribuye en la atmósfera, hidrósfera, litósfera y biósfera [Druffel y Suess (1983)]. La mayor parte del dióxido de carbono es absorbido por los océanos y solamente una pequeña porción llega a formar parte de la biósfera. El ciclo biogénico del carbono inicia cuando las plantas incorporan el CO_2 atmosférico para producir glucosa a través de la fotosíntesis. Todos los seres vivos dependen de este ciclo, porque a partir de él se produce toda la materia orgánica. En la figura 1-2 se toda la información anterior.

P
r
o
d
u
c
c
i
ó
n

D
i
s
t
r
i
b
u
c
i
ó
n

D
e
c
a
i
m
i
e
n
t
o

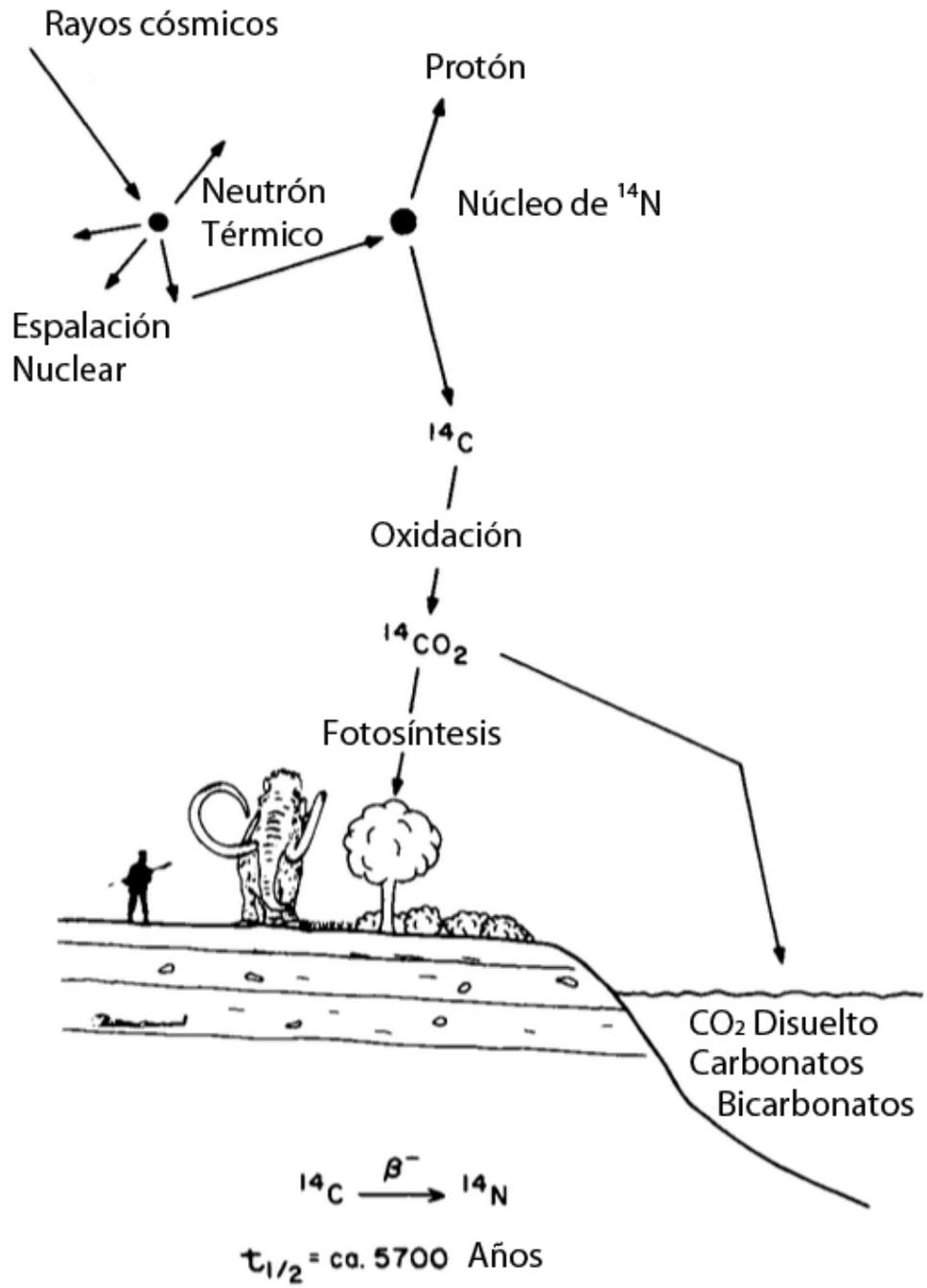


Figura 1-2: Esquema del ciclo del carbono. (Modificada de Taylor (1978))

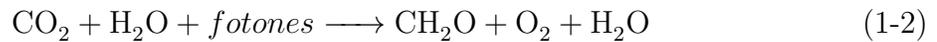
1.1.1. Ciclo del carbono

En la Tierra se encuentran distribuidos diferentes compuestos del carbono. Estos están en un ciclo continuo a diferentes escalas de tiempo. Los dos mayores sistemas que involucran al ciclo de carbono, son por una parte la fotosíntesis, la cual involucra la fijación de CO_2 en los tejidos de las plantas y posteriormente la incorporación de una cantidad menor en los animales. En segundo lugar, el ciclo en los océanos y la atmósfera. Este ciclo océano-atmósfera incluye procesos geológicos que van desde la deposición de carbonatos en el fondo marino hasta la actividad volcánica que regresa el carbono a la atmósfera.

El ciclo del carbono es la base del desarrollo de la vida. Desde la renovación de alimentos hasta la descomposición de la materia orgánica de plantas y animales forman parte del ciclo. La descripción más adecuada del ciclo del carbono toma en consideración procesos físicos, químicos, geológicos y biológicos, procesos que toman diferentes magnitudes de tiempo para completarse. La escala va desde días para los procesos del depósito de carbono sobre la corteza marina o la incorporación de iones para formar carbonatos en el mar, hasta millones de años en los procesos geológicos que involucran el movimiento de las capas tectónicas. Se diferencia en dos procesos: ciclo lento y rápido [Berner (2003)].

1) El ciclo lento comienza por la precipitación del carbono en la atmósfera en forma de CO_2 , el agua de la lluvia precipitada forma con el carbono un ácido débil que se drena en la litosfera. De esta forma se van disolviendo las rocas y provoca que se liberen iones de calcio, magnesio y potasio principalmente. Los ríos arrastran estos iones hacia el océano, en donde el calcio, por ejemplo, forma bicarbonato de calcio que forma conchas de organismos marinos, los cuales al morir depositan su concha en el lecho marino y a través de procesos geoquímicos se terminan incorporando a las capas terrestre hasta convertirse en grandes rocas. Finalmente el carbono regresa a la atmósfera en forma de CO por las exhalaciones volcánicas para volver a comenzar con el ciclo. 2) El ciclo rápido del carbono se desarrolla únicamente en los seres vivos. Debido a que el carbono es capaz de formar hasta cuatro enlaces con otros átomos, por ejemplo el metano (CH_4) (figura

1-4) da lugar a una gran cantidad de moléculas orgánicas (como las proteínas) que se combinan en complejas cadenas que forman a todos los seres vivos. Los enlaces de las moléculas almacenan la energía que permite el desarrollo de todos los seres vivos, esta energía se obtiene al romper los enlaces que unen a los átomos de cada molécula. Las plantas y fito-plancton son los elementos base en este ciclo del carbono. Las plantas toman el carbono de la atmósfera y lo absorben en sus células y con la energía solar fijan el CO_2 con H_2O para formar azúcares y liberar oxígeno. La ecuación 1-2 describe el proceso:



Finalmente, el ciclo finaliza con la incorporación del carbono nuevamente a la atmósfera al concluir los procesos metabólicos de las plantas y de los humanos; el carbono regresa en forma de dióxido de carbono (CO_2). Otras formas en las que el carbono vuelve a reincorporarse a la atmósfera para reiniciar el ciclo es, ya sea por la descomposición de los seres vivos o por la incineración de éstos. En la figura 1-3, se ejemplifican los dos procesos del carbono. Los organismos mantienen un equilibrio entre los niveles de ^{14}C y de ^{12}C por medio de ingesta continua de alimentos. Al morir un organismo, cesa el intercambio metabólico de ^{14}C con la atmósfera y los niveles de éste comienzan a descender a razón de la vida media del isótopo. Los átomos de ^{14}C decaen por medio de emisión beta que es la emisión de un electrón y de un antineutrino electrónico. Un neutrón dentro del núcleo de ^{14}C decae en un protón, lo que ocasiona que este decaiga en ^{14}N , que es un isótopo estable y emite un electrón (partícula beta) con una energía promedio de 156 keV.

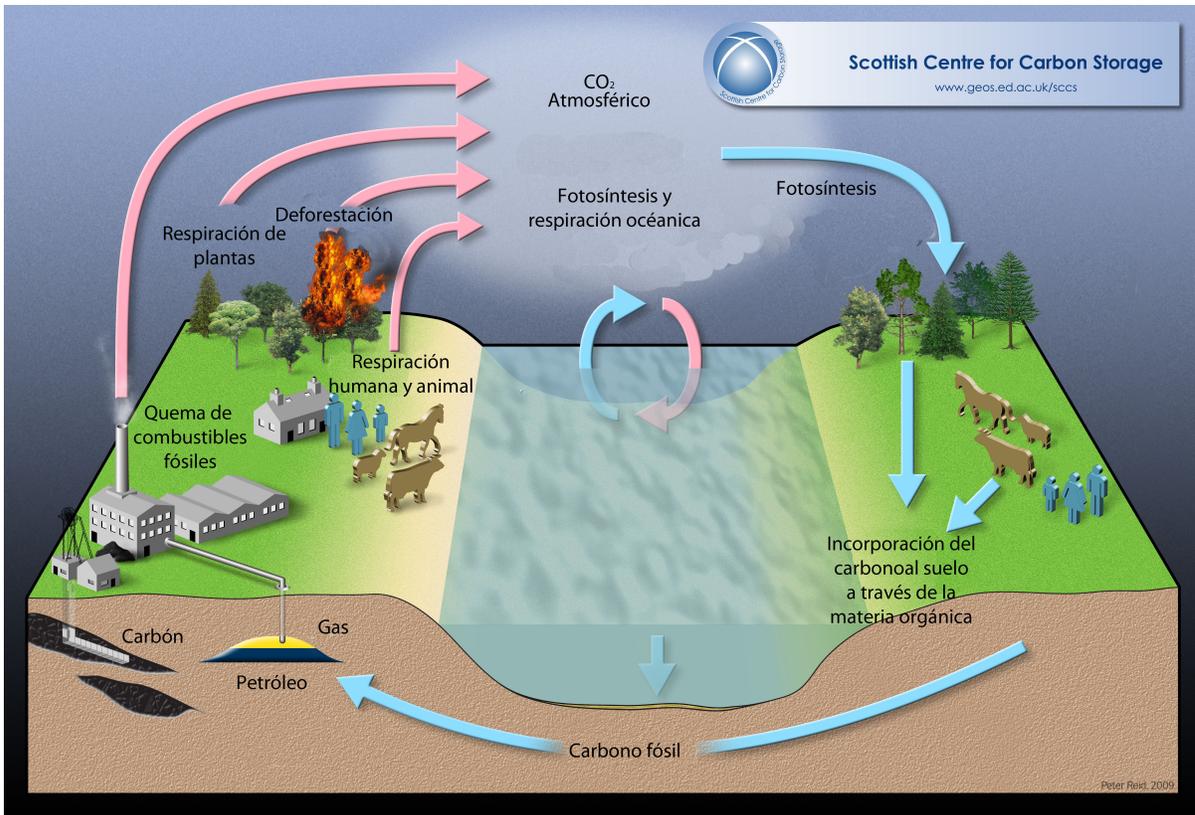


Figura 1-3: Esquema del ciclo global del carbono

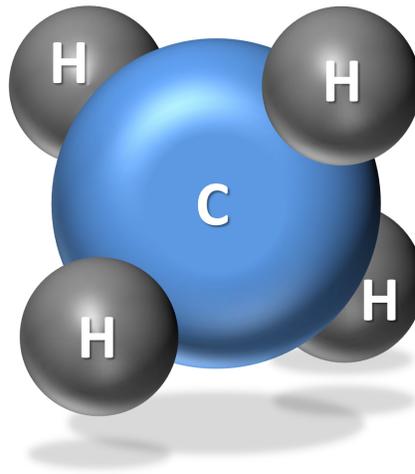


Figura 1-4: Esquema de la configuración espacial de una molécula de metano. El átomo de carbono se encuentra en el centro y alrededor los átomos de hidrógeno. (Tomada de <http://www.ces.fau.edu/nasa/images/Energy/CH4.jpg>)

Las bases de la datación con ^{14}C se ilustran en la figura 1-2 en donde se muestra la manera de producción, de absorción, de distribución y de decaimiento.

La datación de muestras orgánicas con ^{14}C está basada en la medición de su contenido residual de ^{14}C . El límite teórico para la datación mediante Espectrometría de Masas con Aceleradores mediante el conteo directo de átomos de ^{14}C es de muestras de hasta 100,000 años de antigüedad, pero al realizar los experimentos en condiciones reales se reduce a un límite de entre 40,000 y 60,000 años, como lo indican Stuiver y Polach (1977). En condiciones especiales de preservación y con grandes cantidades de muestra se puede llegar hasta un límite de edad de 60,000 años.

1.1.2. Pruebas nucleares

Las bombas nucleares son todos aquellos explosivos que funcionan mediante un desencadenamiento de reacciones nucleares, ya sea de fusión, de fisión o mediante una combinación de ambas. Durante la Segunda Guerra Mundial (1939-1945), se desarrolló la primera bomba nuclear en lo que se conoce como el Proyecto Manhattan. Este proyecto fue dirigido en la parte científica por Robert Oppenheimer y en lo administrativo por la milicia norteamericana en el Laboratorio Nacional de los Álamos en Nuevo México, Estados Unidos. El 16 de Julio del año de 1945 se llevó acabo el primer ensayo de una bomba nuclear en Nuevo México [Falso y Buchholz (2013)]. La Segunda Guerra Mundial finalizó con el lanzamiento de dos bombas nucleares por parte de Estados Unidos sobre las ciudades de Hiroshima y Nagasaki el 6 y el 9 de agosto de 1945 respectivamente. Debido al tremendo poder destructivo de estos artefactos, durante 18 años posteriores al lanzamiento de las primeras bombas se llevaron acabo un gran cantidad de pruebas al aire libre de bombas nucleares por las mayores potencias económicas y científicas del mundo, llegando a detonar 178 al aire libre tan solo en el año de 1962, según el último registro publicado por Yang *et al.* (2003). Los países con mayor participación en este

tipo de ensayos fueron, los Estados Unidos, la Unión de Repúblicas Socialistas Soviéticas (URSS), el Reino Unido y también en menor medida Francia. Hasta 1963 la cantidad de ensayos realizados era de más de 600, por lo que finalmente fueron prohibidos en vista de las consecuencias al medio ambiente. Ese mismo año se firmó el Tratado de prohibición parcial de ensayos nucleares en la atmósfera en el espacio exterior y bajo el agua, el cual fue ratificado por los países con mayor participación en los ensayos nucleares.

Las consecuencias de los ensayos nucleares causaron una exposición externa, ingesta e inhalación por parte de los humanos de núcleos radiactivos, de los cuales los más significativos por la dosis efectiva depositada son: ^{14}C , ^{54}Mn , ^{55}Fe , ^{90}Sr , ^{95}Zr , ^{106}Ru , ^{125}Sb , ^{131}I , ^{137}Cs , ^{144}Ce , Pu y Am. Hoy en día las únicas contribuciones remanentes a la dosis efectiva debido a los ensayos nucleares son los isótopos de: ^{137}Cs y de ^{90}Sr . Los niveles de los demás isótopos han vuelto a estar como se encontraban antes de los ensayos nucleares. En la actualidad la mayor parte del radiocarbono producido por estos eventos se ha incorporado al océano y a la litósfera.

En la figura 1-5 se muestran todos los lugares en los que fueron realizados ensayos de bombas nucleares, siendo las ciudades de Hiroshima y Nagasaki las únicas que se encontraban habitadas. La mayoría de los ensayos fueron realizados en el hemisferio norte y esa es la razón principal por la que hay mayor abundancia de radiocarbono en el hemisferio norte con respecto al que se encuentra en el hemisferio sur, según Hogg *et al.* (2006).

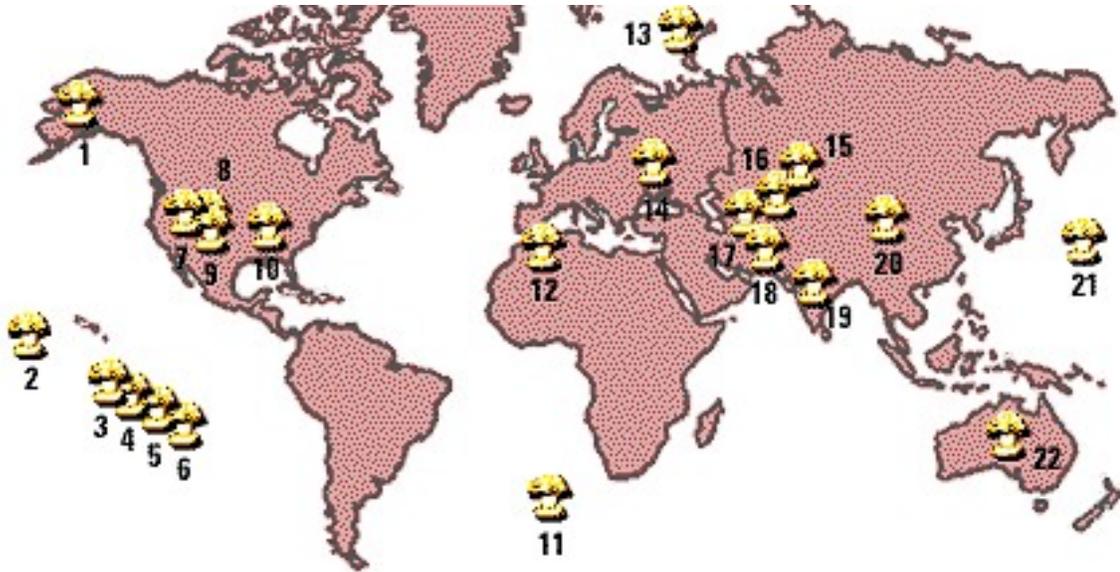


Figura 1-5: Lugares alrededor del mundo en donde se llevaron a cabo pruebas de bombas nucleares. (Tomada de http://www-tc.pbs.org/wgbh/amex/bomb/maps/images/test_right.gif).

1.1.3. Formación del pico de ^{14}C

La actividad humana ha afectado el balance natural de radiocarbono en la Tierra, desde el comienzo de la revolución industrial en el siglo XVIII, hasta los años 50 del siglo XX. Debido a la vida media del ^{14}C , los combustibles fósiles están libres de este isótopo. La quema excesiva de combustibles fósiles ha liberado CO_2 en la atmósfera, provocando una disminución continua de la razón que existe entre el ^{14}C y el ^{12}C ; a esto se le conoce como Efecto Suess [Tans *et al.* (1979)]. Este efecto es consecuencia del desbalance en el equilibrio de los isótopos de carbono en la atmósfera, el océano y la biosfera. En consecuencia, hay un flujo continuo de radiocarbono desde el océano y la biosfera hacia la atmósfera, a esto se le conoce como Efecto Suess. Actualmente el efecto Suess se superpone con un desequilibrio mayor; los efectos de la producción de radiocarbono en la atmósfera, de origen antropogénico provocado por los ensayos nucleares.

Antes de los ensayos nucleares, el radiocarbono en la Tierra estaba distribuido aproximadamente de la siguiente forma: $\sim 2\%$ en la atmósfera, $\sim 93\%$ en la hidrosfera y un

~5% en la biósfera, según Martini y Piacentini (2004). Las explosiones de las bombas nucleares al aire libre, provocaron que se liberaran neutrones con la energía necesaria para poder realizar la reacción de la ecuación 1-3. En consecuencia, provocaron que entre 1955 y 1963 se duplicara el nivel de radiocarbono atmosférico. A este aumento se le conoce como *pico de ^{14}C* . En la figura 1-6 se grafican los niveles atmosféricos de ^{14}C desde 1955 hasta el último registro que existe en el año 2009, en 1963 el valor de radiocarbono en la atmósfera alcanzó su máximo histórico.

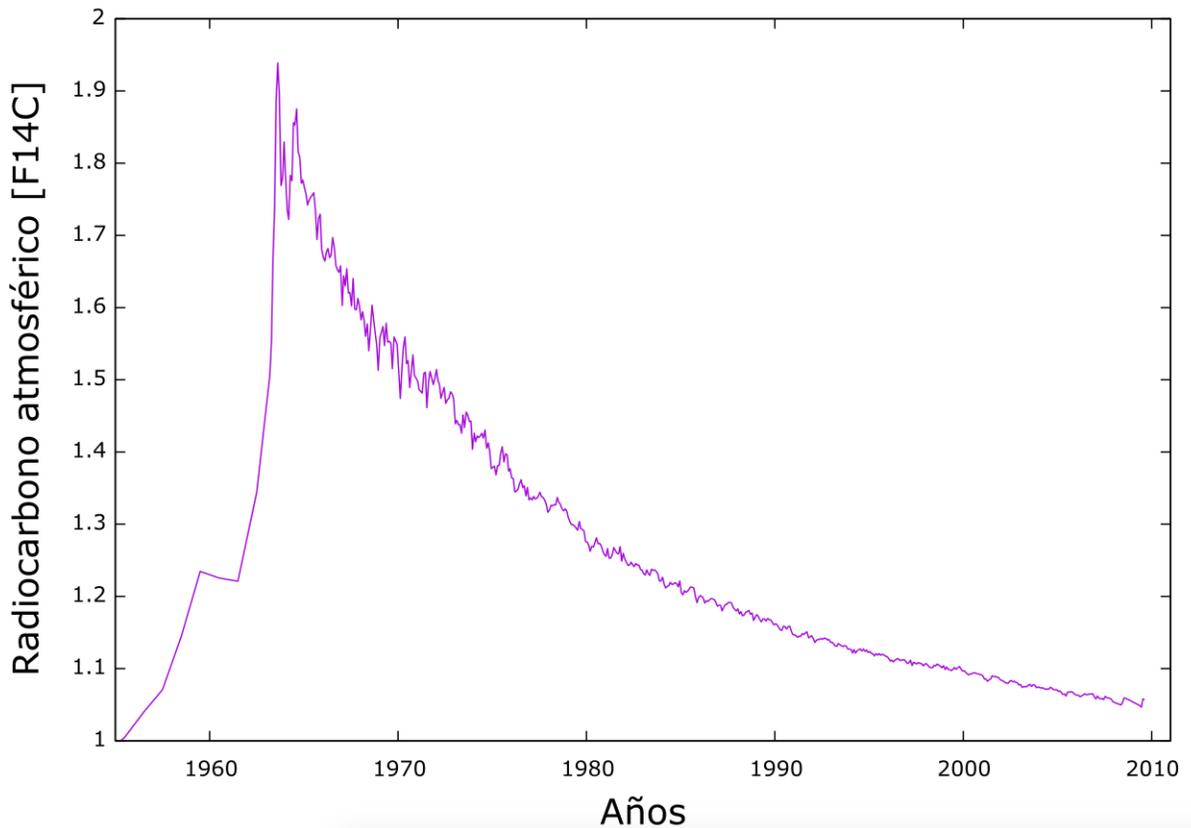


Figura 1-6: Pico de la bomba debido al incremento de carbono-14 causado por las pruebas nucleares, se puede observar el valor máximo en el año de 1963.

La mayor parte del radiocarbono generado por las armas nucleares permaneció en la estratósfera, porque durante las pruebas nucleares al aire libre, las nubes en forma de hongo originadas después de las explosiones, alcanzaban altitudes de hasta 20 km [Hesshaimer y Levin (2000)]. Este radiocarbono, se oxidó para formar CO_2 y formar parte del ciclo del carbono. En la figura 1-7 se muestra una fotografía de una detonación nuclear con la típica nube en forma de hongo.

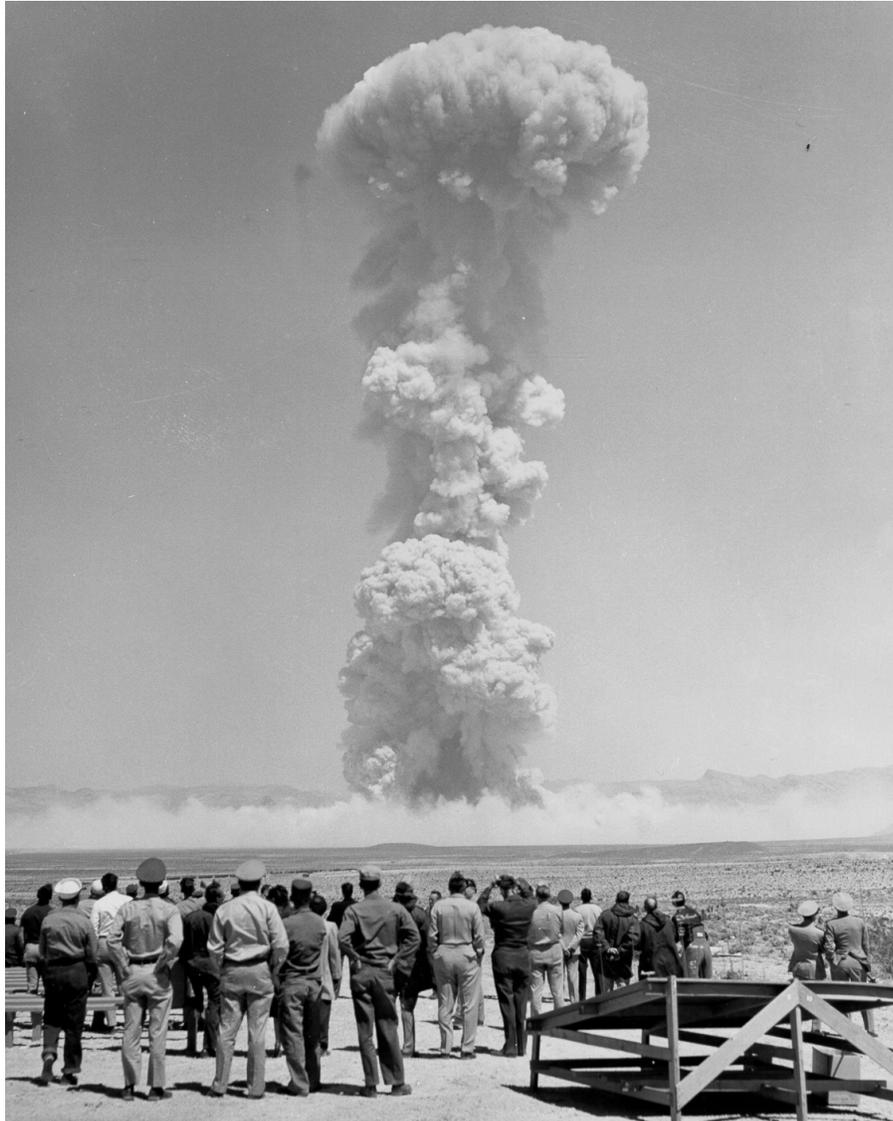


Figura 1-7: Fotografía de las pruebas nucleares del proyecto Teaport, realizadas en la llanura de Frenchman, Nevada. Se puede observar la nube en forma de hongo luego de la detonación. (Tomada de <http://www.nv.doe.gov/library/PhotoLibrary/55-044.jpg>).

1.1.4. Fechamiento con ^{14}C con el pico de la bomba

La variación en la abundancia de ^{14}C en el CO_2 atmosférico durante los ensayos nucleares permite fechar con gran precisión organismos biológicos que incorporaron CO_2 durante este periodo. Los seres humanos también experimentamos esos cambios globales en la concentración de ^{14}C , cambios que afectan a todos los seres vivos: terrestres y marinos.

La datación con ^{14}C fue propuesta en 1946 por Willard F. Libby quien propuso medir el tiempo transcurrido desde la muerte de un organismo midiendo la actividad del ^{14}C en sus restos.

Por muchos años y hasta nuestros días, el ^{14}C se midió en contadores proporcionales y luego en contadores de centelleo líquido. La datación con estas técnicas se ha aplicado intensivamente en la Arqueología.

La datación mediante ^{14}C en estudios forenses ha aumentado en los últimos años. Para el caso de muestras que se formaron alrededor de 1950, el uso de esta técnica de datación mediante espectrometría de masas con aceleradores (EMA) es idónea, ya que se pueden medir los niveles de radiocarbono con gran precisión y comparar directamente con los niveles atmosféricos de radiocarbono. Este método se llama datación por Pico de la Bomba (Bomb-Pulse Dating, en inglés). El radiocarbono que se incrementó durante los ensayos nucleares ha decaído durante un tiempo de casi una centésima parte de la vida media, por lo que este método no se relaciona directamente con medir el decaimiento del radiocarbono. Zoppi *et al.* (2004) concluyen que este tipo de datación tiene un gran potencial para ser usado en ciencias forenses, a partir de esto comenzó a tomar mayor importancia la EMA en ese ámbito.

Después del nivel máximo de ^{14}C en la atmósfera alcanzado durante los ensayos nu-

cleares, comenzó un decremento de estos niveles, debido a la incorporación del carbono en la litósfera y la hidrósfera. En la litósfera, las plantas han capturado el radiocarbono y se ha incorporado en los seres vivos heterótrofos, incrementando la concentración de este radioisótopo en sus tejidos.

Podemos tener una huella distintiva de cualquier año, si se mide continuamente el contenido de radiocarbono en organismos autótrofos. Las hojas de cualquier planta crecen en semanas, una fruta o una flor crecen en un periodo máximo de dos meses, por lo tanto, fijan carbono durante poco tiempo. En consecuencia, reflejan casi paralelamente la concentración en la atmósfera de este isótopo. Según Spalding *et al.* (2005), el carbono se va fijando en los tejidos de quien consume estos organismos y cuando cesa el intercambio de radiocarbono, queda una huella distintiva en el tejido, la cual corresponde con el año de formación de éste.

1.2. Conversión de la edad de radiocarbono a edad real o calendárica.

Las variaciones de ^{14}C en la atmósfera a lo largo del tiempo hacen que cambie la cantidad de este isótopo que plantas y animales metabolizan a lo largo de su vida, por lo que es indispensable el uso de curvas de calibración que compensen esos efectos, si se quiere ubicar un evento en un marco temporal real. En el caso del pico de la bomba se conoce la variación del ^{14}C atmosférico a través del tiempo, por lo que es posible construir una curva de calibración que asigne a cada año del calendario (eje X), una concentración de ^{14}C atmosférico a la que está asociada una fecha radiocarbono (eje Y). Para obtener la edad calendario la probabilidad de cada punto de la curva gaussiana de la edad radiocarbono se proyecta sobre la curva de calibración, para obtener con el mismo valor el o los puntos correspondientes de la edad calibrada. Existen varios programas de uso libre para

calibrar que permiten obtener la edad calibrada (edad calendario) a partir de los valores de la edad radiocarbono. En este estudio, la conversión a edades calendáricas se hizo utilizando el programa Calibomb desarrollado por Reimer *et al.* (2004a) y la curva Intcal13.

La precisión de la datación por Pico de la Bomba depende de dos factores: 1) La medición de la concentración de ^{14}C , por lo que la EMA resulta ser la mejor opción para fechar con este método. 2) La pendiente de la curva de calibración en el año medido. A una pendiente mayor, corresponde una incertidumbre mayor. La incertidumbre asociada a este método es de aproximadamente 1.6 ± 1.3 años como lo publica Spalding *et al.* (2005).

Para comparar el método tradicional y el método del Pico de la bomba, en las figuras 1-8 y 1-9 se muestra la calibración de una muestra arqueológica y una muestra del periodo de explosiones al aire libre, respectivamente. En la figura 1-9 se puede observar que la función de probabilidad tiene dos intervalos de años (uno en cada lado del pico de la bomba; en la parte creciente y decreciente) con poca varianza. A diferencia de la figura 1-8, en la cual la función de probabilidad tienen una varianza muy grande alrededor de un año.

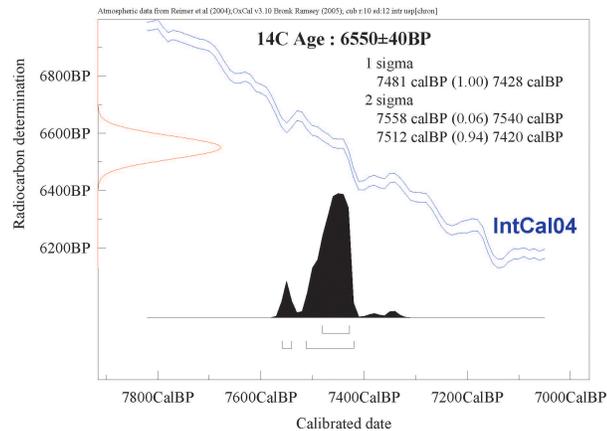


Figura 1-8: Curva de calibración para una muestra arqueológica. (Tomada de <http://serc.carleton.edu/details/images/17349.html>).

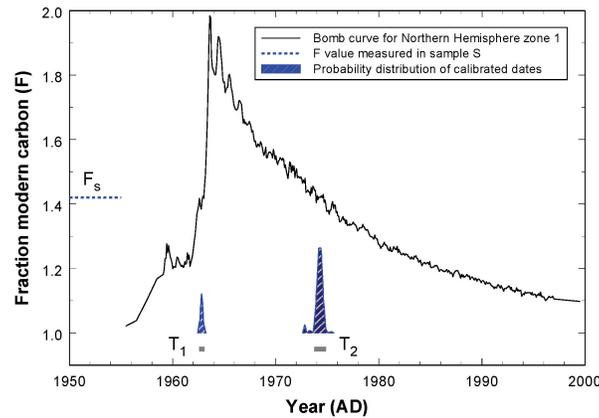


Figura 1-9: Curva de calibración para una muestra moderna. (Tomada de <http://serc.carleton.edu/details/images/16547.html>).

El año de formación de algún tejido puede ser calculado si se compara la concentración del radiocarbono en éste, con la concentración atmosférica. Como menciona Hodgins (2009), se debe considerar el tiempo de retraso que existe en un tejido para la incorporación del carbono durante su formación. Además, una muestra puede pertenecer a dos intervalos de años sobre la curva de calibración: la parte ascendente o descendente de ésta. Si no se conoce alguna otra información sobre la muestra, entonces, no hay manera de poder discernir entre los intervalos de años. Por otra parte, si se analizan diferentes tejidos de un mismo organismo, con diferente tiempo de formación, entonces, sí es posible determinar a qué parte de la curva realmente pertenecen. Cuando las mediciones de los niveles de ^{14}C en el tejido que tarda menos en formarse es menor que el que tarda más, entonces, pertenece a la parte ascendente de la curva de calibración, y en el caso contrario las muestras pertenecen a la parte descendente de la curva, así concluyen Falso y Buchholz (2013).

Este trabajo tiene como propósito utilizar el método de datación por el Pico de la Bomba y comprobar si los resultados obtenidos son consistentes con la información que

se tiene sobre las muestras. Para calibrar las edades de radiocarbono que se miden en los aceleradores, se utiliza un programa de computadora en línea llamado Calibomb, su funcionamiento se describe en la sección 3.6.

1.3. Espectrometría de masas con aceleradores

Los espectrómetros de masa detectan átomos de elementos, a partir de sus masas atómicas. Sin embargo, no es posible distinguir entre elementos que tengan la misma masa (isóbaros), como en el caso más común de carbono-14 y nitrógeno-14. Con el desarrollo de la física nuclear, la espectrometría de masas también se desarrolló, hasta llegar a la espectrometría de masas con aceleradores y lograr separar isótopos raros de otros con una masa parecida y con mayor abundancia. Con este método, en el caso del radiocarbono, se separa completamente a los isobaros moleculares de masa 14 y también es posible separar a los isobaros atómicos, como el caso del nitrógeno-14 [Budzikiewicz y Grigsby (2006)].

La espectrometría de masas con aceleradores (AMS; por sus siglas en inglés Accelerator Mass Spectrometry) es una técnica de medición directa de isótopos desarrollada desde 1939 por Alvarez y Cornog (1939) para investigar sobre la radiactividad del ^3H . Müller (1977) investigó en el laboratorio Lawrence Berkeley la posibilidad de que los aceleradores de la época pudieran acelerar partículas hasta llegar a la energía suficiente para poder separar isótopos de algunos elementos. Mostró como los aceleradores lineales y los ciclotrones podían ser usados para detectar ^3H , ^{14}C y ^{10}B . A partir de ese momento surgió un mayor interés en la técnica, los motivos principales fueron los siguientes: se pueden medir isótopos estables, la sensibilidad es mil veces mayor que en otros métodos de conteo, la cantidad de muestra necesaria para el análisis llega a ser hasta mil veces menor y los periodos de medición se reducen hasta horas. Para el caso de la medición de carbono mediante EMA, es posible separar los diferentes isótopos de éste (^{12}C , ^{13}C , ^{14}C)

para obtener la información necesaria para realizar dataciones.

Las primeras mediciones de ^{14}C por EMA se realizaron por Bennett *et al.* (1977), en un acelerador tipo Tándem. Purser *et al.* (1978) trabajaron en la datación de muestras pequeñas del orden de miligramos y Nelson *et al.* (1979) publicaron su trabajo sobre el uso de aceleradores para datación de muestras geológicas; ambos trabajos utilizaron un acelerador tipo Tándem. Stephenson *et al.* (1979) publicaron su trabajo sobre el uso de un ciclotrón para el análisis de radiocarbono mediante EMA. Estas fueron las primeras investigaciones sobre el uso de aceleradores para fechar muestras.

El proceso de datación con ^{14}C mediante EMA tienen esencialmente dos etapas involucradas. Primero consiste en acelerar iones de la muestra a una energía cinética muy elevada, y el siguiente paso consiste en el análisis de las masas. En la sección 3.4, se describe con más detalle el funcionamiento de un acelerador tipo Tándem, como el que se encuentra en el LEMA, IFUNAM.

1.4. Uso de dientes como método forense

Los profesionales forenses buscan entre otras cosas establecer la identidad de individuos muertos cuyos restos se encuentran en un estado que no permite reconocerles fácilmente. La identidad biológica de un individuo muerto comprende cuatro criterios principales, que incluyen: determinación del sexo, edad a qué murió, estatura y la afinidad biológica de la persona. Determinar la fecha en la que una persona muere es especialmente importante debido a que determina el proceso judicial de muchos casos que requieren esclarecimiento.

Los dientes humanos son una fuente de información muy útil para determinar la edad

del individuo, debido a que son sumamente resistentes. La dentadura perdura ante la degradación natural e incluso la ocasionada por el calor o por la que se origina por procesos químicos. Estas ventajas hacen a los dientes una opción atractiva para el proceso de identificación.

En el 2005, Spalding *et al.* (2005) propusieron utilizar la actividad del radiocarbono del carbonato del esmalte dental para calcular el año de nacimiento de personas. Suponiendo que el ^{14}C en el carbonato del esmalte, es un reflejo de la actividad del radiocarbono atmosférico durante la época de formación del esmalte. Debido a que la actividad en la atmósfera ha cambiado rápidamente en los últimos 50 años, es posible asignar la actividad del ^{14}C a un año específico.

Las mediciones de los niveles de ^{14}C en muestras dentro del periodo del Pico de la Bomba, deben considerarse como un indicio del año de formación de éstas. El contenido de ^{14}C de estas muestras debe relacionarse directamente con los niveles atmosféricos de ^{14}C o con los del océano y no con el decaimiento del radiocarbono. Se deben comparar las curvas de calibración de este periodo con los niveles medidos para poder estimar el año de formación.

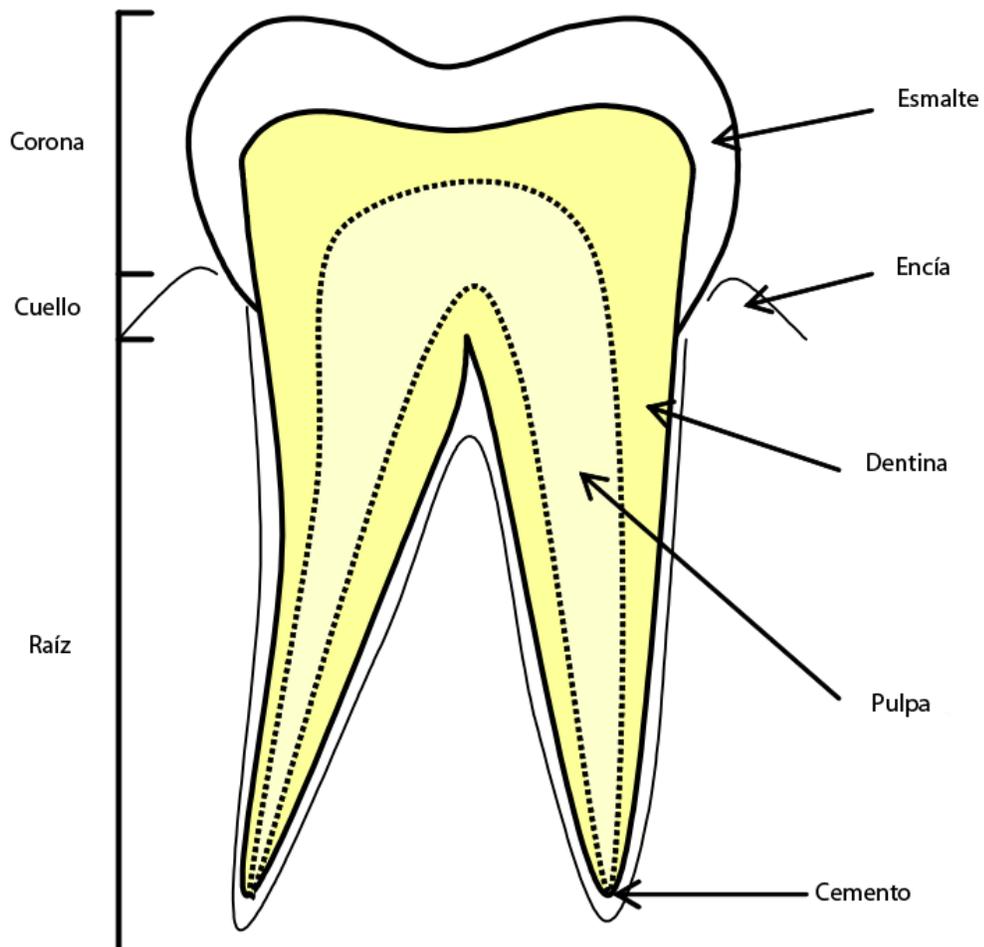


Figura 1-10: Esquema de las partes que forman un diente. Se puede observar a la dentina en el espacio intermedio entre el esmalte y la pulpa.

En los contextos forenses el retraso en la incorporación de ^{14}C a los tejidos, y la influencia de la dieta de los individuos, ocasionan resultados incorrectos [Georgiadou y Stenstrom (2010)]. A diferencia de los contextos arqueológicos en donde se supone que el nivel de radiocarbono en las muestras es idéntico al nivel atmosférico del año al que pertenecen.

Se han hecho diferentes aproximaciones para estimar la edad de personas mediante los dientes y en primera instancia se ha usado tanto el esmalte como los componentes

orgánicos e inorgánicos de la dentina para el análisis. La parte orgánica del diente es usada mayormente para la datación. Esta fracción orgánica en datación es llamada generalmente «colágeno» como lo describen Hajdas *et al.* (2009), sin embargo son restos de proteínas después de eliminar la parte inorgánica. La fase orgánica del diente (figura 1-10) es utilizada por las siguientes razones:

- Forma la mayor parte del peso del diente y tiene un contenido mayor de carbono que el esmalte (cerca del 25 %), por lo tanto la contaminación y los problemas del tamaño de la muestra dejan de ser un inconveniente.
- De la experiencia en la determinación de la edad a partir de la racemización, se ha demostrado que la dentina es un tejido que no reemplaza carbono.
- Los restos de colágeno extraído de la dentina tiene además, el potencial de determinar la dieta del individuo mediante el análisis de isótopos estables (^{13}C y ^{15}N). Esto permite determinar si la dieta influye en los niveles de ^{14}C , provocando que las mediciones atmosféricas de radiocarbono reales, no se vean reflejados durante la formación de los dientes.

1.5. Tiempo de formación de los dientes permanentes

Entender el desarrollo de los dientes permanentes es fundamental para poder realizar los ajustes necesarios en el cálculo del año de formación de los dientes. El crecimiento dental fue estudiado por Nolla (1952) utilizando radiografías anuales tomadas en Michigan, Estados Unidos. Se examinaron los dientes maxilares y mandibulares de 25 niños y 25 niñas desde los tres hasta los diecisiete años. A partir de esto se dividió la formación de los dientes en diez etapas. Las etapas uno y dos son cuando se inicia la formación de la corona; cuando un tercio de ésta se completa se llega a la etapa tres. Dos tercios

completos de la corona corresponden a la etapa cuatro. La etapa seis está definida como la formación completa de la corona. En la etapa 7 la raíz continúa creciendo hasta completar su formación en lo que se define como etapa diez. En las tablas 1-1 y 1-2 se muestran los años que tardan los dientes mandibulares y maxilares respectivamente en completar la formación de la corona y de la raíz para niños y para niñas. Las niñas terminan antes su desarrollo dental, esto debe tomarse en consideración. Sin embargo, el trabajo de Nolla está basado en niños estadounidenses, pero es el único trabajo al que se pudo acceder para conocer el tiempo de formación de los dientes.

Dientes mandibulares	Corona completa		Raíz completa	
	Niños	Niñas	Niños	Niñas
Incisivo central	3 años 8 meses	3 años 6 meses	10 años	8 años 6 meses
Incisivo lateral	4 años 4 meses	4 años	10 años 6 meses	9 años 10 meses
Canino	6 años	5 años 8 meses	13 años 6 meses	12 años
Primer premolar	7 años	6 años 6 meses	14 años	12 años 6 meses
Segundo premolar	7 años 8 meses	7 años 2 meses	15 años	14 años 6 meses
Primer molar	4 años	3 años 10 meses	11 años 6 meses	10 años
Segundo molar	8 años 2 meses	7 años	16 años 6 meses	15 años 6 meses
Tercer molar	17 años	17 años	18 años	18 años

Tabla 1-1: Tiempo de formación de dientes permanentes mandibulares

Dientes	Corona		Raíz	
maxilares	completa		completa	
	Niños	Niñas	Niños	Niñas
Incisivo central	4 años 6 meses	4 años 6 meses	11 años	10 años
Incisivo lateral	5 años 6 meses	5 años 2 meses	12 años	11 años
Canino	6 años 6 meses	5 años 10 meses	15 años	12 años 6 meses
Primer premolar	7 años 4 meses	6 años 4 meses	14 años 6 meses	12 años 9 meses
Segundo premolar	8 años 5 meses	7 años 3 meses	15 años 6 meses	14 años
Primer molar	4 años 6 meses	4 años 2 meses	11 años 6 meses	10 años
Segundo molar	4 años	7 años 6 meses	16 años 6 meses	15 años 6 meses
Tercer molar	18 años	18 años	18 años	18 años

Tabla 1-2: Tiempo de formación de dientes permanentes maxilares

Capítulo 2

Objetivos y alcances

Se plantea que el aumento en los niveles atmosféricos de ^{14}C debido a las pruebas de armas nucleares, puede servir para estimar la edad de restos humanos de individuos nacidos en ese periodo. Esto se debe al equilibrio que se establece entre los niveles atmosféricos y los tejidos humanos. Mediante la técnica de espectrometría de masas con aceleradores se medirán los niveles de radiocarbono en tejido dental de edad conocida. Con esta información se pretende encontrar el periodo de fijación de ^{14}C en las muestras dentales de los individuos.

Objetivo general

Determinar el año de nacimiento a partir del contenido de ^{14}C en piezas dentales de adultos mexicanos de distintas edades.

2.1. Objetivos particulares

- Validar la medida de ^{14}C en las muestras, empleando estándares internacionales y mediante una intercomparación con un laboratorio externo.
- Elegir el corte más adecuado de las piezas dentales para extraer la mayor cantidad

de tejido dental. Implementar el protocolo de extracción de la fase orgánica a partir del tejido recuperado.

- Determinar el periodo de maduración de los dientes de una muestra mexicana (inicio de la formación, promedio de maduración o los dos últimos años de maduración del diente), que refleja la incorporación del ^{14}C .
- Comparar los resultados obtenidos al usar diferentes piezas dentales.

2.2. Alcances

Con los resultados de este trabajo se tiene la expectativa de impulsar posteriores investigaciones en lo que respecta a restos dentales y que sirva también como un comienzo para extrapolar la información recabada aquí, a otros tejidos del cuerpo humano.

2.3. Hipótesis

El contenido de radiocarbono en las piezas dentales, refleja los niveles atmosféricos de este radioisótopo al momento de fijarse en las personas nacidas durante y después del pico de la bomba. Con esta información es posible determinar el año de nacimiento de estos individuos, a pesar de que crecieron y se desarrollaron en una región en donde no hubo pruebas nucleares; como en México.

Capítulo 3

Materiales y métodos

Se describen los métodos para la preparación de las muestras. Los dientes utilizados para realizar esta investigación fueron proporcionados por la C.D. Graciela Solís, y pertenecieron a personas que nacieron entre 1936 y 1995 en la Ciudad de México, es decir, dentro del periodo del Pico de la Bomba. Entre 2014 y 2015 se recolectaron muestras de 16 pacientes distintos para el análisis por EMA.

3.1. Estado físico de los dientes

Los piezas dentales utilizadas para realizar este trabajo son maxilares y mandibulares extraídas mediante cirugía. La descripción de cada pieza se detalla en la tabla 3-1 y se muestran las fotografías el apéndice B. Los dientes utilizados no tenían caries y, en el caso de que tuvieran coronas sintéticas, fueron retiradas para iniciar el tratamiento de la muestra.

Clave	Peso [g]	Tipo de diente	Condiciones
218.1.1	2.727	1er Premolar Inf. Der.	Pieza completa en buen estado
218.1.2	2.792	1er Premolar Inf. Der.	Pieza completa en buen estado
219.1.1	2.556	2° Molar Sup. Der.	Pieza completa en buen estado
219.1.2	2.718	2° Molar Sup. Der.	Pieza completa en buen estado
220.1.1	2.652	1er Molar Inf. Der.	Pieza completa en buen estado
220.1.2	2.612	1er Molar Inf. Der.	Pieza completa en buen estado
221.1.1	2.658	1er Molar Inf.	Pieza completa en buen estado
221.1.2	2.609	1er Molar Inf.	Pieza completa en buen estado
222.1.2	2.255	2° Molar Sup. Izq.	Pieza completa en buen estado
222.1.3	2.675	2° Molar Sup. Izq.	Pieza completa en buen estado
268.1.1	0.511	2° Molar Sup. Izq.	Pieza completa en buen estado

Clave	Peso [g]	Tipo de diente	Condiciones
269.1.1	0.699	3° Molar Inf. Izq.	Pieza con corona de porcelana en buen estado
223.1.1	2.765	3° Molar Inf. Der.	Pieza completa en buen estado
223.1.2	2.678	3° Molar Inf. Der.	Pieza completa en buen estado
224.1.1	2.571	1er Premolar Inf.	Pieza completa en buen estado
270.1.1	1.019	Central Sup. Izq.	Pieza en buen estado general
271.1.1	0.0819	3° Molar Sup. Izq.	Pieza completa en buen estado
272.1.1	1.040	2° Molar Inf. Der.	Pieza completa en buen estado
273.1.1	0.533	3° Molar Sup. Der.	Pieza parcial en buen estado, mayor parte de la pieza es corona
274.1.2	0.476	2° molar sup. Izq.	Pieza en buen estado general
275.1.2	0.730	2° molar sup. Der.	Pieza completa en buen estado
276.1.3	0.759	1er molar sup izq	Pieza con una corona metálica que fue retirada para la limpieza de la parte restante

Tabla 3-1: Descripción física de los dientes utilizados.

3.2. Preparación de las muestras

Los dientes utilizados fueron cortados en dos por la línea cervical utilizando una herramienta rotatoria multipropósito con un disco de diamante. De las mitades obtenidas, la de menor masa se reservó para estudios de ^{14}C en esmalte y la mayor se utilizó para el protocolo de extracción de la fase orgánica. Después de ser inventariadas, fueron depositadas en un tubo transparente de polipropileno de 50 mL tipo Falcon. Todas las muestras fueron limpiadas en un baño ultrasónico con agua ultrapura tres veces, para retirar suciedades adheridas. Posteriormente se secaron en una estufa Barnstead (Lab-Line modelo 3512) a $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante tres días. Terminado el secado se procedió a pulverizar las muestras utilizando morteros de acero inoxidable.

Para la extracción de la fase orgánica de los dientes se utilizaron dos métodos diferentes que se esquematizan en la figura 3-1 y se detallan en las siguientes secciones. El objetivo del uso de dos métodos es para comprobar si es necesario eliminar mediante la ultrafiltración algunos contaminantes adheridos a las moléculas orgánicas y que pudieran alterar los resultados. Para siete dientes, del 218 al 224 se utilizó el método 1 (con ultrafiltración) y los 9 restantes (del 268 al 274) se prepararon por el método 2 (sin ultrafiltración). Para la validación de los métodos de extracción de colágeno, se usaron patrones de referencia internacional (huesos) de la 5^o Intercomparación Internacional de Radiocarbono (VIRI por sus siglas en inglés. Ver Sec. **Comparación con estándares internacionales**). A continuación se describen los métodos con mayor detalle:

3.2.1. Método con ultrafiltración

Las muestras de dientes limpios y en polvo se colocaron en tubos Falcon de 50 mL. A cada muestra se le agregó un volumen de 10 mL de HCl 0.5 M y se refrigeraron a $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 horas.

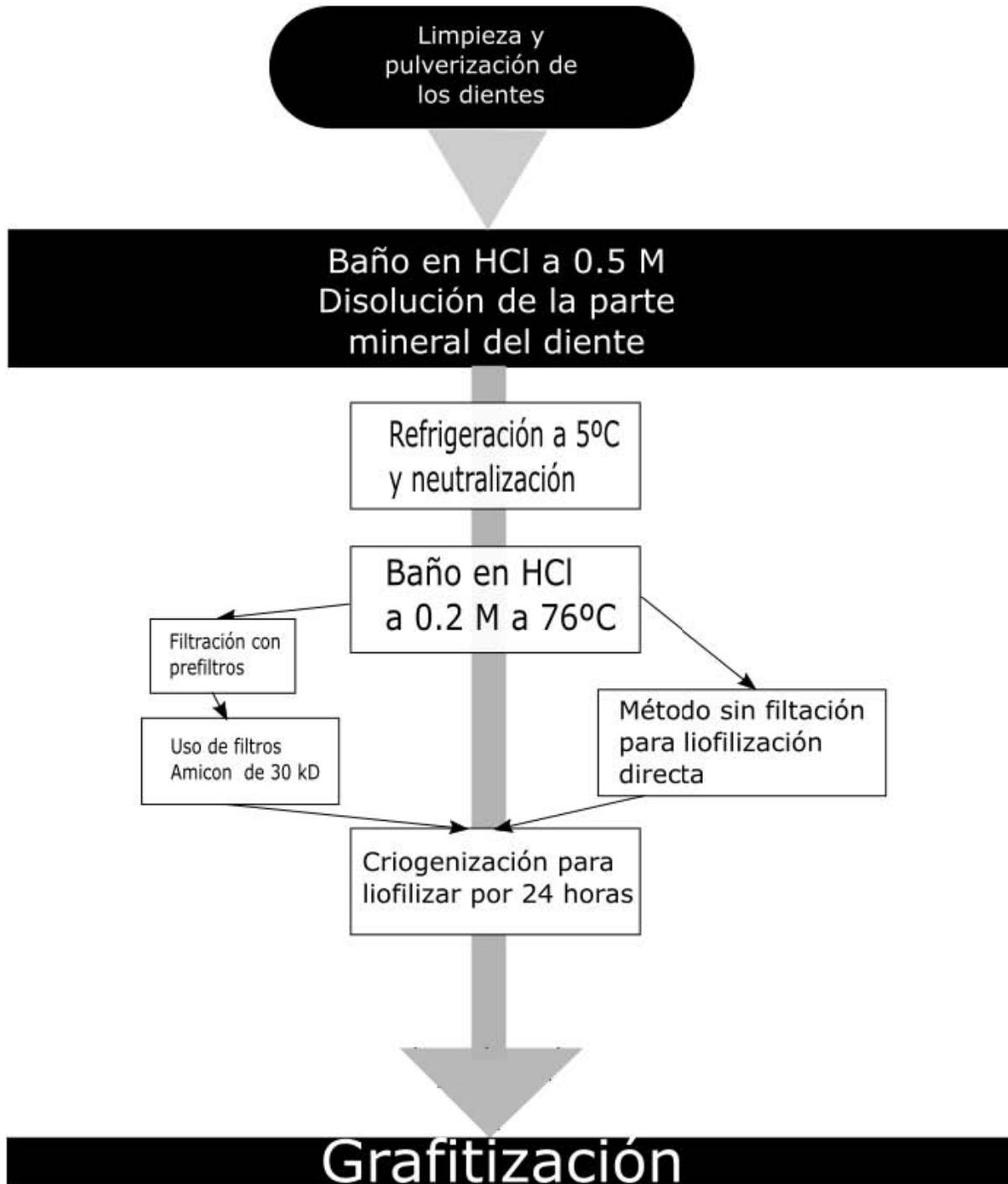


Figura 3-1: Esquema del procedimiento que se les realiza a las muestras.

Transcurridas 24 horas se procedió a la neutralización de las muestras. Para ello se realizaron lavados con agua ultrapura; el lavado consiste en retirar el ácido, verter agua y centrifugar durante 3 minutos. Esto se hizo 3 veces o hasta llegar a un pH de 5. Después de que todas las muestras fueron neutralizadas se les agregaron 10 mL de HCl a 0.2 M y fueron dejadas en el termobloque a 76 °C durante toda la noche. A este proceso se le conoce como gelatinización y sirve para extraer la fase orgánica de los dientes.

El siguiente paso incluye la filtración con prefiltros de 20 μm y la ultrafiltración con filtros Amicon. Estos últimos son capaces de retener las partículas mayores a 30 kD (Dalton [D]: unidad de masa equivalente a 1.66×10^{-24} g). Todos los filtros se limpiaron en baño ultrasónico con agua ultrapura por 15 minutos tres veces.

El sobrenadante de la muestra que contiene la fase orgánica, fue transferido con una jeringa a través del prefiltro para ser vaciado al ultrafiltro y posteriormente ser centrifugado a 4,400 rpm en intervalos de 3 minutos, hasta que restaban de 0.5 a 1 mL. Finalmente usando una pipeta de plástico, se transfirió la fase orgánica a tubos marca Roth. Las muestras fueron congeladas con nitrógeno líquido y después liofilizadas por 24 horas.

3.2.2. Método sin ultrafiltración

El segundo método utilizado para las muestras consistió en realizar el mismo protocolo que en el método con ultrafiltración hasta el punto en donde son retiradas del termobloque después de 24 horas. Aquí se vació el colágeno de los tubos Falcon directamente a tubos Roth que fueron previamente pesados omitiendo el uso de los filtros Amicon y de los prefiltros. En los tubos Roth las muestras fueron congeladas con nitrógeno líquido y posteriormente liofilizadas. Pasadas 24 horas las muestras fueron retiradas y almacenadas para ser grafitizadas posteriormente.

3.3. Grafitización de las muestras

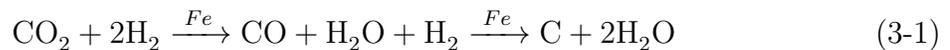
El proceso de grafitización de las muestras para obtener el carbono que será analizado mediante EMA, consta de dos partes principales; la combustión y la grafitización. El proceso completo de grafitización se lleva a cabo mediante un equipo automatizado AGEIII. Las muestras después de ser liofilizadas, son pesadas en un crisol de estaño para ser combustionadas en el AGEIII a 950 °C para obtener el carbono en forma de CO₂. El proceso de combustión produce diferentes gases resultado de la reacción de oxidación de la materia orgánica y que son arrastrados con un gas inerte, en este caso, se usó He. Los gases de reacción son inyectados en el tubo de reducción del equipo para realizar el análisis de Nitrógeno (N₂), Dióxido de Carbono (CO₂), Agua (H₂O) y Dióxido de Azufre (SO₂). La mezcla de todos estos gases es inyectada en una columna de desorción a temperatura programada (TPD por sus siglas en inglés, Temperature Programmed Desorption). En la columna se atrapan los gases y son liberados a distintas temperaturas, el N₂ fluye libremente, al aumentar la temperatura de la columna a 60 °C se libera el CO₂, al llegar a 100 °C es liberado el H₂O y en 200 °C se libera el SO₂.



Figura 3-2: Equipo de grafitización y de análisis elemental AGEIII usando durante la preparación de las muestras. (Tomada de <http://www.ionplus.ch/products/age-3/age-with-ea/>).

Después de que el CO_2 es extraído, se inyecta al equipo de grafitización AGEIII en donde es adsorbido en zeolita del tipo 13X ($\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot \text{H}_2\text{O}$) [Nemec *et al.* (2010)]. La zeolita es un mineral de aluminosilicato cristalino con estructura microscópica en forma de jaula. Como resultado de la composición de este mineral, en su estructura interna hay fuertes campos eléctricos que interaccionan intensamente con moléculas polares como el agua e incluso con las no polares, debido a la gran intensidad de sus campos internos. A este tipo de adsorción se le llama adsorción química [Ertran (2004)]. La zeolita es calentada hasta 490°C para liberar el CO_2 y ser inyectado en cada reactor del equipo. En cada posición hay un tubo de vidrio que contiene hierro en polvo, el cual ha sido

reducido previamente. La ecuación 3-1 describe el proceso de reducción. Cuando el CO_2 se termina de vaciar en los tubos, se inyecta una masa de H_2 para catalizar la reacción, posteriormente los hornos del equipo son calentados hasta alcanzar una temperatura de 580°C y se produce la reacción de Bosch (reacción química entre hidrógeno y CO_2 que produce carbono en forma de grafito y agua), primero se obtiene CO , agua y H_2 como productos. El agua que se produce durante la reacción es congelada en la parte superior de los reactores, por medio de enfriadores tipo Peltier. Se inicia la segunda reacción en donde se obtiene carbono y agua. El carbono se deposita en estado sólido en el tubo y posteriormente es prensado en un cátodo de aluminio para colocarse en el carrusel de la fuente de iones del acelerador.



3.4. Análisis de los niveles de radiocarbono

El Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México, adquirió en el 2013 un acelerador compacto de 1 MV para realizar espectrometría de masas con aceleradores, diseñado por la empresa holandesa High Voltage Engineering Europe (HVEE), el sistema se encuentra en el Laboratorio de espectrometría de masas con aceleradores (LEMA). En la figura 3-3 se muestra el equipo. El sistema permite analizar principalmente isótopos de berilio, carbono y aluminio pero es capaz de realizar medidas con isótopos pesados como yodo y plutonio.

Cada muestra de grafito se prensa en un cátodo. Éste se une a un portacátodo de acero inoxidable que facilita la conducción eléctrica y térmica. Posteriormente los portacátodos con las muestras se introducen en el carrusel del acelerador, que cuenta con 50 posiciones. El carrusel va girando, permitiendo que cada una de las muestras sea expuesta

directamente a la fuente de iones (fuente híbrida de HVEE modelo SO-110).

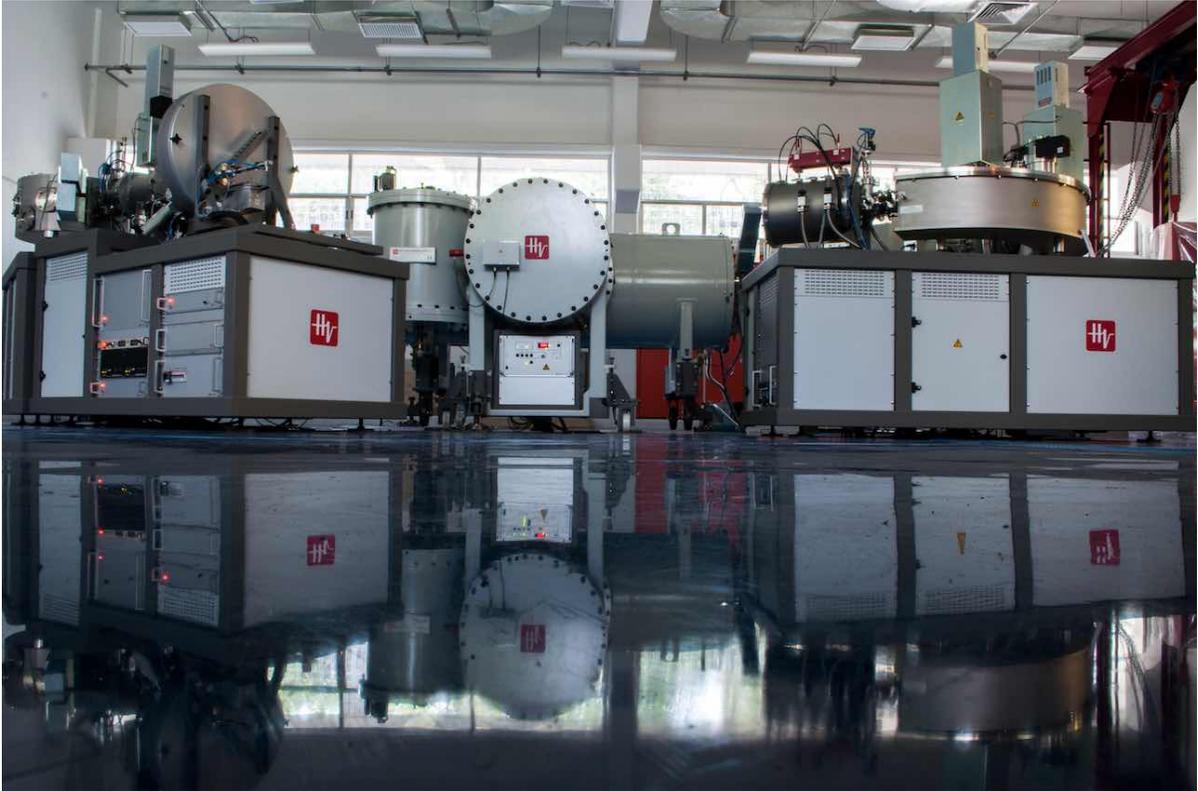


Figura 3-3: Acelerador tándem diseñado por High Voltage Engineering Europe (HVEE) utilizado para el análisis de muestras, ubicado en el Instituto de Física, UNAM.

La fuente de iones utiliza Cesio (Cs). Esto se debe, según HVEE, a que el Cesio es el elemento con el primer potencial de ionización más bajo y a que se ioniza térmicamente con una eficiencia de casi 100 %. El Cesio se encuentra inicialmente en estado líquido en un contenedor donde la temperatura es elevada hasta alcanzar entre 90°C y 100°C, de esta forma el Cs pasa a estado gaseoso lo que permite guiarlo mediante un tubo hasta la superficie del ionizador. En el ionizador circula una corriente de aproximadamente 17.9 A, provocando una temperatura promedio de 1100°C y que al llegar el Cs se ionice térmicamente y adquiera una carga positiva. En la figura 3-4, se muestra un esquema de los componentes principales de la fuente de iones y el proceso de erosión de una muestra.

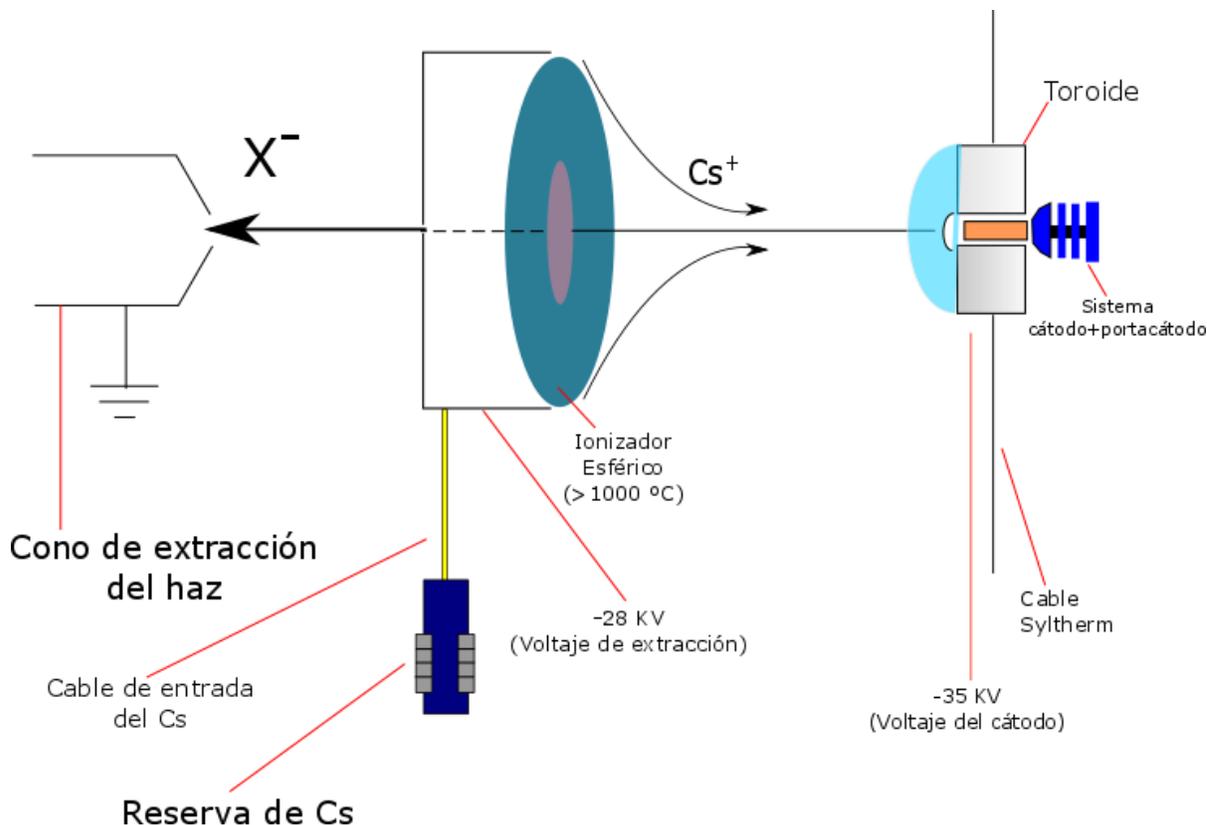


Figura 3-4: Esquema del proceso de ionización con la fuente de Cesio.

El cátodo en donde se encuentra la muestra está rodeado por un toroide metálico con una tensión negativa de -35 kV denominada voltaje del cátodo; mientras que, el ionizador se encuentra a -27.72 kV denominado voltaje de extracción. Esto provoca que el Cs^+ sea acelerado con dirección hacia la muestra y la impacte provocando el proceso de erosión mediante el cual se desprenden fracciones moleculares y átomos de la muestra. De dicho proceso se obtienen partículas positivas y negativas; sin embargo, la diferencia de potencial negativa a la que se encuentran el toroide y el ionizador provocan que las partículas con carga negativa salgan repelidas hacia el cono de extracción y posteriormente sean dirigidas a la línea del acelerador. Al salir de la fuente de iones las partículas tienen un estado de carga -1 . Cabe mencionar que el nitrógeno no forma iones negativos debido a que la energía de amarre electrónico en este elemento son cercanas a cero, según Middleton (1989), por lo tanto, el ^{14}N no interfiere con el $^{14}\text{C}^-$. El haz es transmitido a

través de un Y-Steerer (Par de electrodos planos entre los que se aplica una diferencia de potencial, para desviar el haz en el plano vertical con el fin de que la trayectoria coincida con el centro del tubo de conducción y se optimice la transmisión) y lentes Einzel (tipo de lente electrostática, consiste en un sistema de tres cilindro; en el cilindro central se aplica una diferencia de potencial y los dos restantes son conectados a tierra. De esta forma se focaliza al haz sin alterar su energía). Para maximizar la corriente se deben determinar los valores óptimos de la diferencia de potencial en el Y-Steerer y en los lentes Einzel (ver figura 3-6). Según Aragón-Navarro (2014), los potenciales ideales son -20.7 V y 16.500 kV respectivamente.

Tras ser focalizado, el haz transmitido es analizado en un deflector electrostático, en donde los iones del haz son separados por su carga y energía. El deflector es de tipo esférico y consiste en dos placas paralelas conectadas, cada una, a una fuente de tensión con un valor óptimo entre 3.96 KV y 3.99 KV, de tal manera que se pueda focalizar en la dirección vertical y horizontal. Esta sección también tiene una óptica formada por un Y-Steerer y Lentes Einzel. Los valores para el funcionamiento óptimo de éstos son -75.9 V y 17.586 KV respectivamente. Estas lentes sirven para focalizar el haz hacia la entrada del deflector magnético. La transmisión máxima a través de este deflector, es cuando tiene una corriente de 48.79 A. Se debe considerar el sistema de inyección secuencial o bouncing, buscando la mayor transmisión del haz hacia el deflector.

El sistema de inyección secuencial consiste en dos placas planas con un potencial electrostático, al cual se somete el haz. De esta forma se pueden seleccionar diferentes isótopos para la inyección al acelerador, sin tener que modificar los parámetros del deflector magnético. Es posible también, determinar el tiempo durante el cual las placas estarán sometidas al potencial, para poder maximizar el tiempo de medida del isótopo de interés, que en este caso particular son ^{12}C , ^{13}C y ^{14}C .

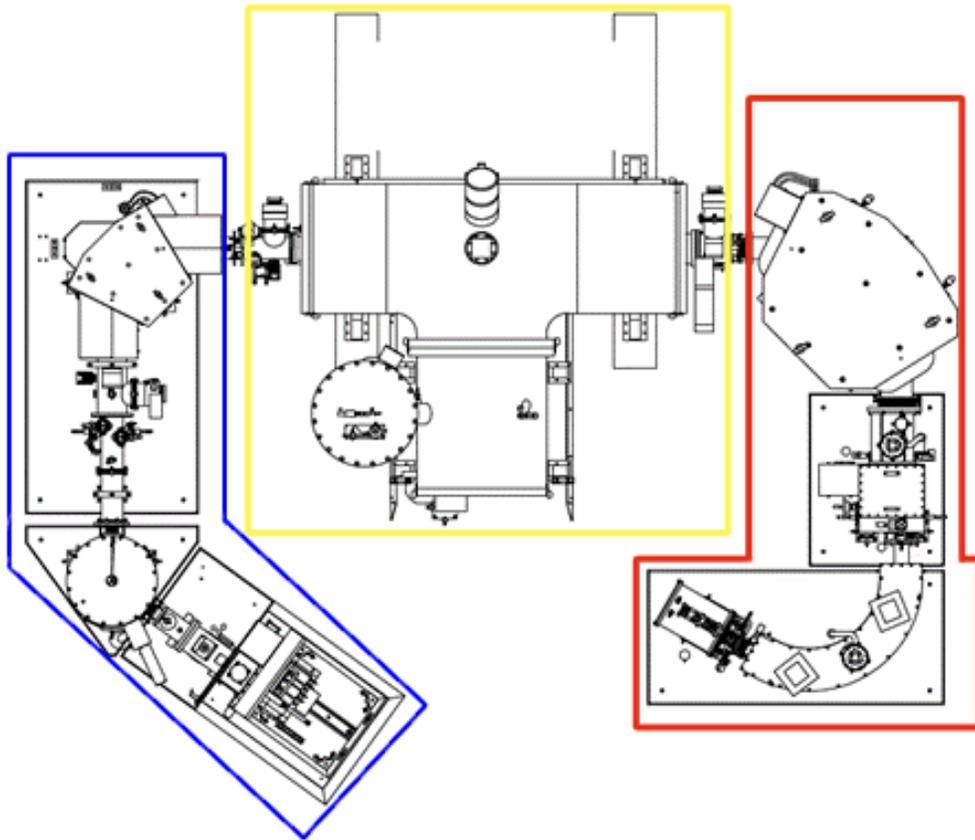


Figura 3-5: Esquema de las diferentes zonas del acelerador: la zona azul es el espectrómetro de baja energía, la zona amarilla es el acelerador, la zona roja es el espectrómetro de alta energía. (Planos proporcionados por HVEE).

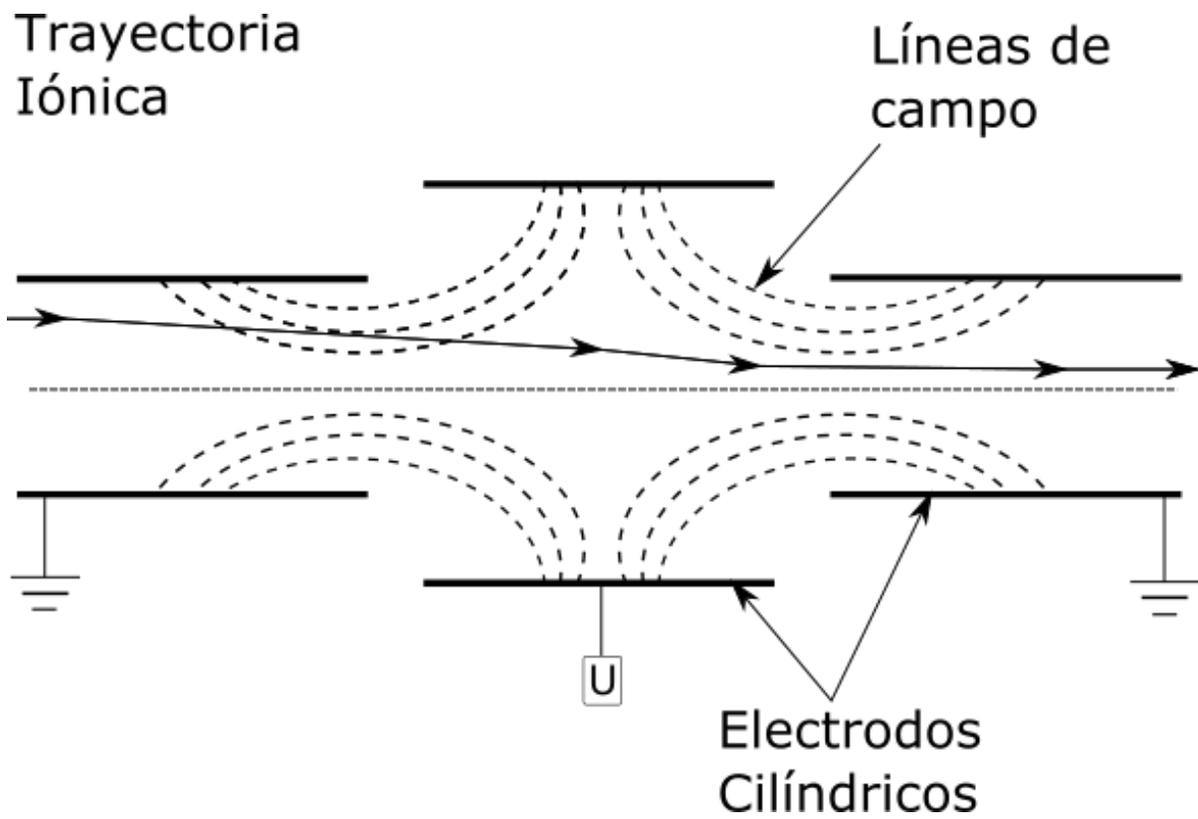


Figura 3-6: Esquema de un lente tipo Einzel.

La siguiente zona es el acelerador, el del laboratorio es tipo tándem. Este tipo de acelerador es electrostático, es decir, el campo eléctrico con el cual son aceleradas las partículas, no cambia con el tiempo. Específicamente es un acelerador de tipo Cockroft-Walton [Cockcroft y Walton (1930)] como el que se muestra en la figura 3-7.

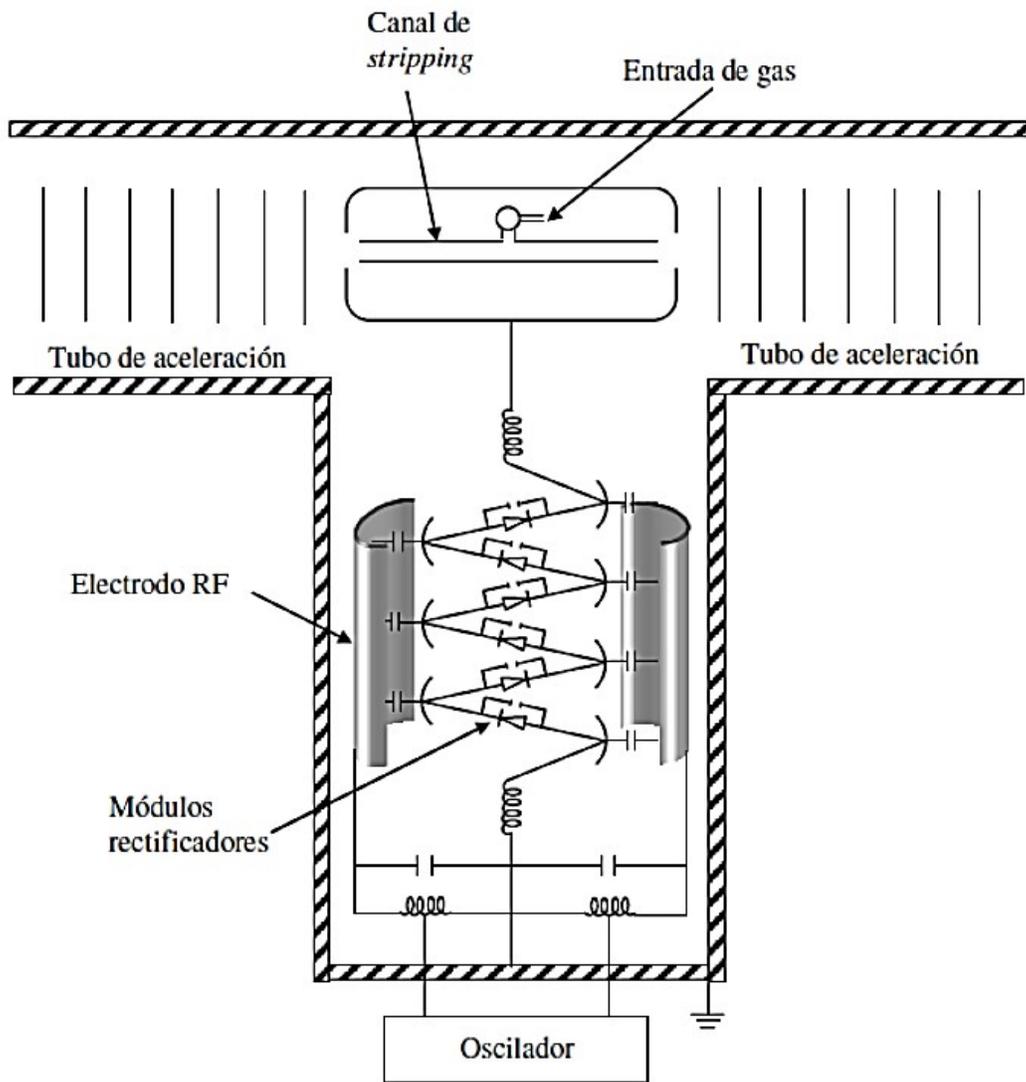


Figura 3-7: Esquema de un acelerador tipo Cockroft-Walton. (Tomada del trabajo de Aragón-Navarro (2014))

En la zona de la terminal se lleva a cabo un proceso llamado *stripping*, mediante el cual los iones negativos del haz, pierden parte de sus electrones y sufren un cambio de carga, y luego son acelerados nuevamente. Las partículas son aceleradas hasta alcanzar energías del orden de MeV, por tal motivo, los potenciales generados deben ser del orden de MV. Para evitar la ruptura eléctrica del aire, el tanque en el cual se monta el acelerador se rellena con un gas aislante. Generalmente se emplea hexafluoruro de azufre, a una presión de 2 mbar.

Una vez que el haz de iones entra al acelerador, estos son acelerados por un potencial positivo hasta llegar al canal de stripping, en donde se lleva a cabo el proceso con el mismo nombre. Tal proceso tiene lugar en un conducto dentro del tanque, relleno con gas (argón, en el caso del LEMA), que produce una serie de reacciones de intercambio de carga, lo que provoca que el haz de iones adquieran una carga positiva. Además, durante este proceso se rompen las moléculas que pudieran ser isóbaras del isótopo de interés.

La siguiente sección por la que atraviesa el haz es la zona del espectrómetro de alta energía. Esta zona tiene un deflector electrostático, el cual tiene un potencial de funcionamiento óptimo en 58.24 kV. El deflector magnético de esta sección debe estar calibrado a 152.76 A.

El sistema de detección final que se ubica en la cámara de ionización consiste en la variación del gas isobutano que se encuentra en ésta. El gas tiene como función frenar las partículas que fueron aceleradas y transmitir la energía para ionizar el gas a dos electrodos ubicados en la parte superior con una configuración de placas paralelas ubicadas en el interior. El potencial de frenado de las partículas tiene una relación directa con el número atómico de las partículas. La señal que los electrodos reciben es graficada para ubicar la región de interés. Al elegir el estado de carga 2+ el isóbaro que puede llegar a la cámara de ionización es el de Li_2 por lo que se debe variar la presión del gas para poder

separarlos de la región de interés. El valor adecuado para poder diferenciar a los isóbaros es de 9 mbar. De esta forma el sistema está configurado para poder medir isótopos de ^{14}C además de medir la corriente de isótopos de ^{13}C y de ^{12}C

3.5. Reporte de medidas de ^{14}C

Los datos obtenidos del análisis de los isótopos de carbono mediante EMA son reportados como la razón entre $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ y $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$. Y las mediciones son reportadas siguiendo las recomendaciones de Stenström *et al.* (2011).

3.5.1. Fraccionamiento isotópico

El fraccionamiento de un elemento es el reparto de sus isótopos en diferentes fases coexistentes. Depende de la masa de los isótopos y de la temperatura. El fraccionamiento provoca que la abundancia natural de isótopos estables varíe. Craig (1953), identificó que cierto tipo de procesos bioquímicos alteraban el equilibrio entre los isótopos del carbono. La fotosíntesis, por ejemplo, desfavorece al isótopo de ^{13}C . Después de la fotosíntesis, los niveles de ^{13}C en plantas son menores en un 1.8% en comparación a los niveles en la atmósfera. Por otra parte el océano está enriquecido de ^{13}C en aproximadamente 0.7% en comparación con el ^{13}C atmosférico.

En la datación con ^{14}C , los isótopos medidos por EMA son corregidos para el fraccionamiento isotópico natural durante la formación de la muestras. Si el fraccionamiento isotópico ocurre naturalmente, entonces se puede corregir midiendo la razón entre los isótopos ^{13}C y ^{12}C en la muestra. En la naturaleza la razón entre los isótopos estables del carbono es de aproximadamente $\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \approx 0.01$. Estas correcciones están basadas en la relación entre los fraccionamientos de ^{14}C y ^{13}C y de ^{13}C y de ^{12}C . Se relacionan como en la ecuación 3-2.

$$\frac{A_1}{A_2} = \left\{ \frac{R_1}{R_2} \right\}^b \quad (3-2)$$

Donde A_1 y A_2 son las actividades específicas del ^{14}C de la muestra antes y después del proceso de fraccionamiento de la muestra, y R_1 y R_2 son las respectivas razones entre los isótopos de ^{13}C . En la práctica se asume que para reacciones en donde el intercambio isotópico está en equilibrio b es igual a 2, basado en la expresión conocida para la relación aproximada entre fraccionamiento y la diferencia del número de masa.

3.5.2. Razón isotópica

Normalmente la información obtenida no se presenta como razón entre los isótopos del carbono. Es más conveniente mostrar la desviación relativa de la razón $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ de la muestra y compararla con la de un material de referencia llamado: VPDB (Vienna Pee Dee Belamnite). En la ecuación 3-3, se muestra la expresión utilizada, llamada $\delta^{13}\text{C}$ y está dada en partes por mil.

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C}) - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{VPDB}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{VPDB}} \right) \quad (3-3)$$

La razón por la que se usan las razones relativas en lugar de las razones absolutas, es que de esta manera podemos obtener una mayor precisión al comparar con algo cuyo valor con exactitud. Esta unidad de medida está definida, como publica Long (1995), para obtener un valor de $\delta^{13}\text{C}$ del carbonato NBS19 con respecto a la VPDB de +1.95‰. Los valores típicos para materiales orgánicos varían generalmente entre $\delta^{13}\text{C} = -40\text{‰}$ y +5‰, según Stosch (1999).

Al reportar mediciones con ^{14}C se siguen ciertas recomendaciones para evitar ambigüedades. Stuiver y Robinson (1974) y posteriormente Stuiver y Polach (1977) recomiendan reportar las mediciones relativas a la actividad absoluta estándar internacional A_{abs} . La actividad absoluta estándar internacional se basa en la actividad A_{ON} , la cuál es

el 95 % de la actividad promedio del ácido oxálico I de la Agencia Nacional de Estándares (NBS, por sus siglas en inglés), normalizado para el fraccionamiento de ^{13}C según Stenström *et al.* (2011). La actividad A_{ON} se calcula con la ecuación 3-4.

$$A_{ON} \approx 0.95A_{Ox} \left(1 - \frac{2(19 + \delta^{13}\text{C})}{1000}\right) \quad (3-4)$$

Finalmente el valor de la actividad absoluta estándar internacional con la corrección para del decaimiento desde 1950 hasta la fecha de medición es A_{abs} :

$$A_{abs} = A_{ON} e^{\lambda_c(y-1950)} \quad (3-5)$$

Donde $\lambda_c = \frac{1}{8267} yr^{-1}$ y y es la el año de medición de la muestra.

La recomendación a seguir para corregir la medición de la actividad A_S debido al fraccionamiento de ^{14}C de una muestra propuesta por Stuiver y Polach (1977), es normalizar la actividad de la muestra (A_{SN}) usando como referencia un $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$ con referencia a PDB, como se muestra en la ecuación 3-6.

$$A_{SN} \approx A_S \left(1 - \frac{2(25 + \delta^{13}\text{C})}{1000}\right) \quad (3-6)$$

La forma más común de presentar las mediciones de ^{14}C es como lo recomiendan Stuiver y Polach (1977), que incluye la razón que existe entre la actividad normalizada de la muestra y la actividad de referencia del ácido oxálico I (A_{SN}/A_{ON}). Además, esta relación depende del año de medición. La forma de expresarlo es como $\Delta^{14}\text{C}$, que se define como en la ecuación 3-7.

$$\Delta^{14}\text{C} = \left(\frac{A_{SN}}{A_{abs}} - 1\right) \times 1000\text{‰} \quad (3-7)$$

Sin embargo, los trabajos realizados por diferentes instituciones, reportan sus mediciones de radiocarbono con la razón A_{SN}/A_{ON} . A esta fracción se le denomina fracción

moderna (Fm) como lo propone Brown *et al.* (2004), porcentaje de carbono moderno (pMC, por sus siglas) como lo definen Mook y Van Der Plicht (1999) o $F^{14}C$ según Reimer *et al.* (2004b). Al expresar de esta forma la razón entre las actividades, no hay dependencia en el tiempo, porque el estándar de referencia decae de forma paralela a la muestra con el contenido de ^{14}C desconocido. Además al presentar los valores de esta forma, es independiente del valor de la vida media del ^{14}C . La fracción $F^{14}C$ se calcula como en la ecuación 3-8.

$$F^{14}C = A_{SN}/A_{ON} \quad (3-8)$$

De esta forma el año en que la medición es realizada se vuelve independiente, siempre y cuando las razones entre los isótopos $^{14}C/^{12}C$, tanto de la muestra como del estándar, sean medidas al mismo tiempo.

También frecuentemente se reportan las mediciones de ^{14}C como «edad radiocarbono», la cual se calcula como la edad, t , de una muestra antes de 1950 y se calcula según Stuiver y Polach (1977) como en la ecuación 3-9.

$$t = -8033 \ln \frac{A_{SN}(en1950)}{A_{ON}(en1950)} \quad (3-9)$$

3.6. Calibración con Calibomb

Los años de ^{14}C obtenidos del análisis de las muestras en el acelerador, no están relacionados directamente con los años calendáricos. Esto es debido a que las concentraciones atmosféricas de ^{14}C varían a través del tiempo por los cambios en la tasa de producción, por las variaciones en el ciclo del carbono, por los cambios en el campo magnético terrestre y el cambio del flujo de los rayos cósmicos que inciden sobre la Tierra, según Scott y Reimer (2009).

Debido a que los niveles atmosféricos de ^{14}C cambiaron rápidamente durante los años en que se realizaron ensayos de bombas nucleares, se han desarrollado herramientas computacionales para calibrar muestras que pertenecen a este periodo. La información de los niveles atmosféricos de ^{14}C durante estos años debe ser de mayor precisión; es decir, se deben tomar datos en intervalos más pequeños de lo que normalmente se hace para calibrar muestras con otras herramientas, como lo sugieren Puchegger *et al.* (2000).

El programa utilizado para la calibración de muestras modernas en el periodo de ensayos nucleares se llama Calibomb. Es una herramienta de uso no comercial disponible en línea a la que se puede acceder con cualquier navegador desde una computadora de escritorio en <http://calib.qub.ac.uk/CALIBomb/>. Desarrollado por Reimer *et al.* (2004a), permite seleccionar el grupo de datos para la calibración que sea más apropiada a la región (NH-Hemisferio Norte. Zona 1 y 2, NH1, NH2. SH-Hemisferio Sur.) a donde pertenecen las muestras (Hua *et al.* (2013), Levin y Kromer (2006), Levin (2004)). El conjunto de mediciones con gran precisión de anillos de crecimiento de arboles, realizadas por Hogg *et al.* (2006), hace que el programa Calibomb se especialice en la calibración de muestras que terminaron su intercambio de carbono en el periodo de las detonaciones de bombas nucleares.

Este conjunto de herramientas, permite calibrar mediante la comparación de los niveles de radiocarbono medido en las muestras con los niveles atmosféricos de éste. La precisión en la calibración depende de qué tan buena es la medición de ^{14}C y qué tan grande es la pendiente en la curva de calibración que corresponde al nivel medido.

Sin embargo, se debe tomar en consideración que este programa asume que la muestra proviene de un sistema aislado, en donde el intercambio de carbono es nulo una vez completada su formación. En el caso de muestras que fueron expuestas por un periodo muy largo en un sistema abierto, es decir, con intercambio continuo de carbono, Calibomb no

es el programa adecuado. Muestras expuestas a cambios bruscos de temperatura, acidez o humedad son ejemplos en donde Calibomb no es la herramienta ideal, debido al complejo proceso de la dinámica de intercambio del carbono de este tipo de muestras (Trumbore (2000)).

3.6.1. Interfaz gráfica

En la figura 3-8 se muestra la interfaz de Calibomb con números en cada una de las opciones que permite manipular el programa y a continuación la descripción de cada una:

1. Permite seleccionar el conjunto de datos para la calibración que sea más conveniente para el tipo de muestra.
2. Se puede elegir la zona en la que se formó la muestra.
3. En el recuadro se introducen los niveles de $F^{14}C$ calculados para la muestra.
4. La incertidumbre de la medición de $F^{14}C$ de la muestra se introduce en el recuadro.
5. Para las muestras en donde se requiere hacer un suavizado de la curva de calibración, se pueden introducir los años que se requieran.
6. Con este botón se puede especificar en la imagen de salida los años como años de calendario o como BP (sigla en inglés para Antes del presente) en el eje de las abscisas.
7. Sirve para escribir el nombre con el que se identifica a la muestra.

En los recuadros 8 y 10 se pueden introducir los valores de Edad Radiocarbono o de $D^{14}C$ en caso de que no se haya calculado el $F^{14}C$, en los recuadros 9 y 11 se introducen las respectivas incertidumbres. Los botones A y B, sirven para iniciar el cálculo de los niveles de $F^{14}C$ si se usaron los recuadros 8 o 10. El botón C inicia la calibración una vez que se ha llenado la información de los recuadros 1 hasta el 7.

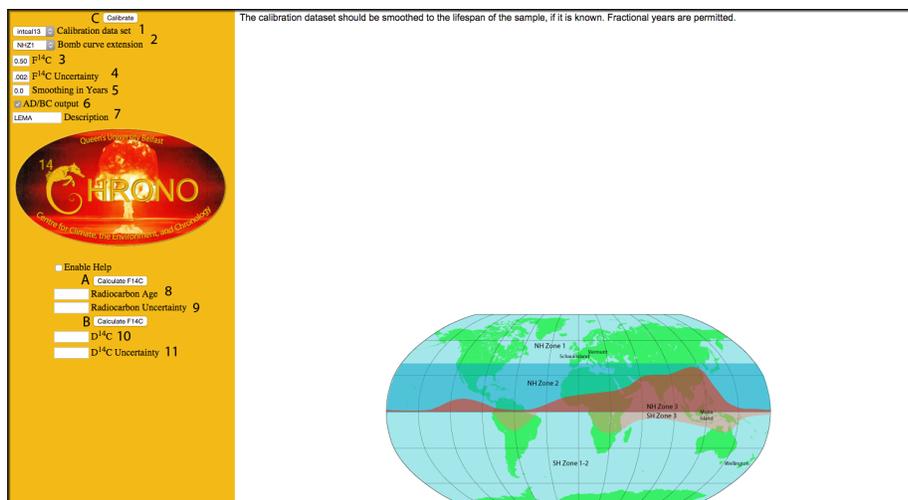


Figura 3-8: Captura de pantalla de la interfaz de Calibomb. (Realizadas y tomadas de <http://calib.qub.ac.uk/CALIBomb/>)

Las información de salida del programa muestra una lista con la distribución de probabilidad de los posibles años que corresponden al nivel de radiocarbono medido en la muestra, además de ofrecer la misma información en forma gráfica como se muestra en las figuras 3-9 y 3-10 que se diferencian en el eje de las abscisas; años calendáricos y años BP respectivamente.

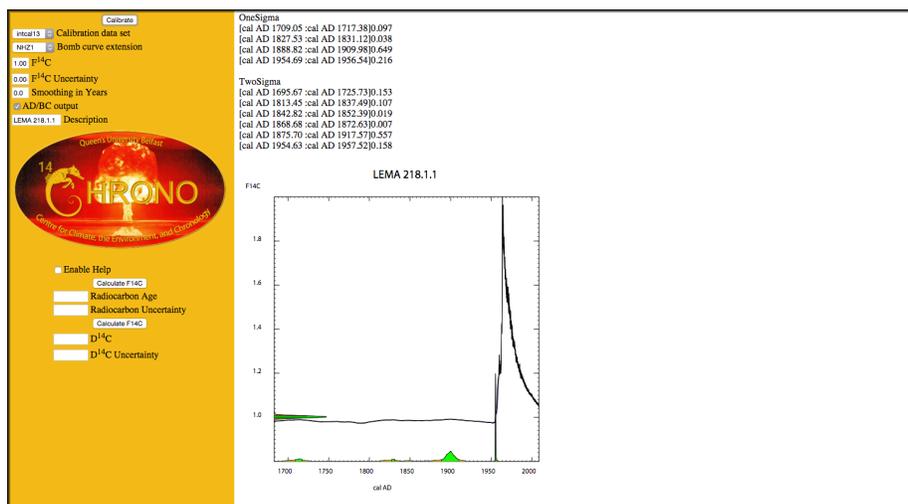


Figura 3-9: Captura de pantalla de la información de salida con el botón *AD/BC output* activado. (Realizadas y tomadas de <http://calib.qub.ac.uk/CALIBomb/>)

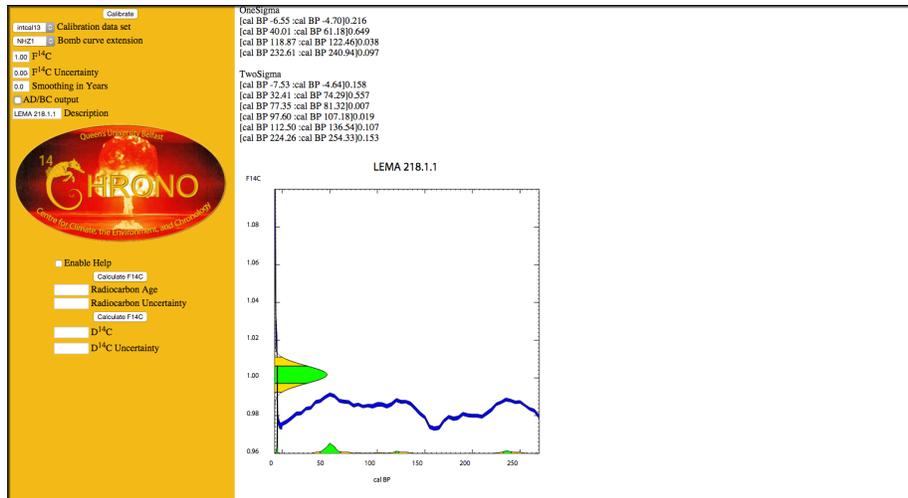


Figura 3-10: Captura de pantalla de la información de salida con el botón *AD/BC output* desactivado. (Realizadas y tomadas de <http://calib.qub.ac.uk/CALIBomb/>)

Capítulo 4

Resultados y discusión

Se presentan y se discuten los resultados obtenidos del análisis de las muestras con espectrometría de masas con aceleradores. A partir de la información obtenida, se utilizaron distintos métodos para la calibración de los años de nacimiento. Se discuten los métodos y se comparan los resultados con la información que se conoce de las muestras, es decir, el año de nacimiento de los donadores. Se discuten también los distintos procedimientos utilizados para la extracción del colágeno. De esta forma se propone la técnica más adecuada para la datación de muestras modernas, que es el objetivo principal de este trabajo.

4.1. Validación de las mediciones

Para validar los resultados de las mediciones realizadas, se compararon los valores de estándares internacionales medidos en el LEMA. Los patrones VIRI (Fifth (V) International Radiocarbon Intercomparison), se utilizan como estándares de referencia para las muestras de datación. En 2007, Scott *et al.* (2007) comenzaron con la publicación de los reportes para establecer estos estándares internacionales. Existen diferentes tipos de estándares VIRI de los cuales se utilizan dos en las mediciones de este trabajo. VIRI F: hueso de caballo que pertenece al sitio arqueológico de Escitas en Siberia proporcionado

por Ganna Zaitseva del Instituto de Historia de Material Cultural de San Petesburgo, Rusia. VIRI H: mandíbula de ballena recuperada de depósitos de arena en una playa en Svalbard, Spitsbergen, Noruega, fue sugerido en 1983 por la Universidad de Washington. Para algunas muestras (de la 218 hasta la 224) se utilizó VIRI F para la validación de los resultados y VIRI H para otras (268 a la 274). En las tablas 4-1, 4-2 y 4-3 se muestran los valores de las mediciones de los estándares y sus valores establecidos.

En la figura 4-1 se muestran los resultados del LEMA, IFUNAM en comparación con otro laboratorio ya consolidado: el Laboratorio de haces de iones (IBA, por sus siglas en inglés) de la Escuela Politécnica Federal de Zúrich (ETH, por sus siglas en alemán).

Material estándar	$\delta^{13}\text{C}$	pMC	Error pMC (%)
VIRI F			
Valor Promedio	-18.48	73.05	0.39
Valor Certificado	-20.51	73.19	0.40

Tabla 4-1: Valor promedio del VIRI H medido con las muestras 218 a 224, comparados con el valor establecido.

Material estándar	$\delta^{13}\text{C}$	pMC	Error pMC (%)
VIRI H			
Valor Promedio	-20.62	29.73	0.14
Valor Certificado	-16.25	30.46	0.80

Tabla 4-2: Valor promedio del VIRI H medido con las muestras 268 a 273, comparados con el valor establecido.

Material estándar	$\delta^{13}\text{C}$	pMC	Error pMC (%)
VIRI H			
Valor Promedio	-17.89	30.28	0.19
Valor Certificado	-16.25	30.46	0.80

Tabla 4-3: Valor promedio del VIRI H medido con las muestras 274 a 276, comparados con el valor establecido.

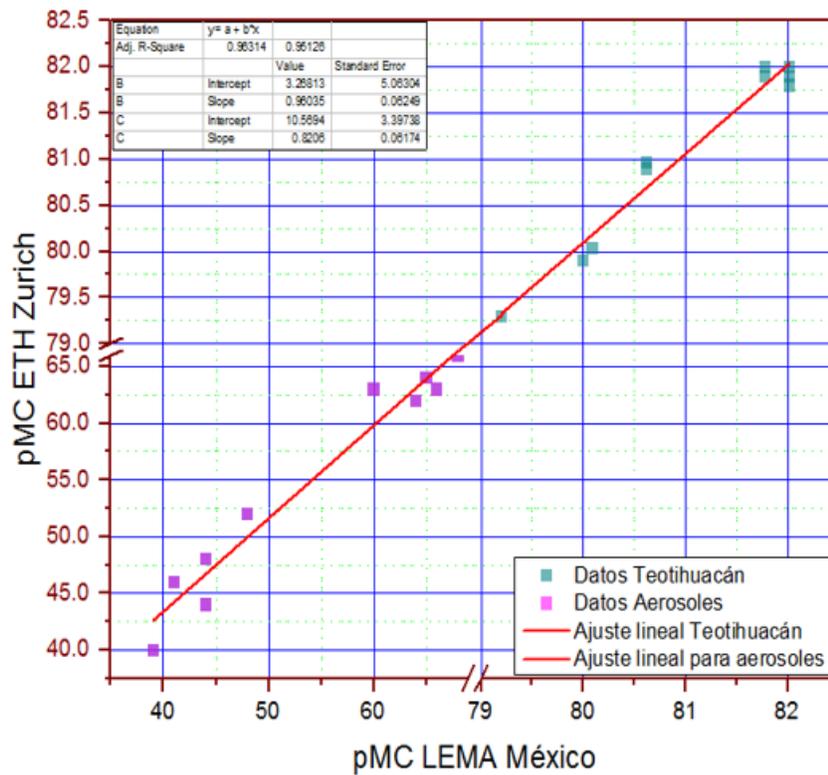


Figura 4-1: Gráfica de intercomparación entre los laboratorios LEMA e IBA. Análisis de muestras arqueológicas y aerosoles.

4.2. Rendimiento de colágeno

Como se mencionó en la sección de Materiales y métodos, cada pieza dental se cortó longitudinalmente y solamente se usó la mitad de éstas. La masa de la fase orgánica obtenida de todas las muestras dentales fue siempre mayor a la necesaria para extraerles al menos 1 mg de C, cantidad necesaria para el análisis de ^{14}C . En las tablas 4-4 y 4-5, se muestran los rendimientos del colágeno obtenido de la mitad de cada pieza analizada utilizando el método de ultrafiltración y sin él respectivamente. Aunque el rendimiento de colágeno es hasta 32 veces menor cuando se incluye la ultrafiltración, el método extracción de colágeno no afectó los resultados. Como estas muestras no han sido expuestas a procesos de degradación o contaminación, no se requiere la ultrafiltración para extraer

un colágeno puro. Con relación a qué piezas dentales son más adecuadas para extraerles la fase orgánica, son las piezas de mayor masa a las que se les puede extraer más volumen de fase orgánica.

Clave	Pieza Dental	Masa	Masa	Rendimiento
		muestra	colágeno	
		[g]	[g]	[%]
218	1er Premolar Inf. Der	1.011	0.031	3.0
219	2º Molar Sup. Der.	0.768	0.025	3.2
220	1er Molar Inf. Der.	0.524	0.027	5.1
222	2º Molar Sup. Izq	0.785	0.051	6.5
223	3º Molar Inf. Der.	0.676	0.062	9.2
224	1er Premolar Inf.	0.683	0.065	9.5

Tabla 4-4: Rendimientos de las muestras con ultrafiltración.

Clave	Pieza Dental	Masa	Masa	Rendimiento
		muestra	colágeno	
		[g]	[g]	[%]
268	2º Molar Sup. Izq.	0.511	0.481	94.1
269	3º Molar Inf. Izq.	0.699	0.570	81.5
270	Central Sup. Izq.	1.014	0.580	57.2
271	3º Molar Sup. Izq.	0.819	0.563	68.8
272	2º Molar Inf. Der.	1.040	0.603	58.0
273	3º Molar Sup. Der.	0.533	0.521	97.0

Tabla 4-5: Rendimientos de las muestras sin ultrafiltración.

El rendimiento de las muestras en las que se utilizó la ultrafiltración no es mayor al

10 %. La masa mínima obtenida es de 27 mg, como se puede observar en la tabla 4-4. Por otra parte, al pasar directamente a la liofilización, el rendimiento es hasta 32 veces mayor. En la tabla 4-5 se observa que el rendimiento y la masa mínimos son de 57.2 % y 481 mg respectivamente. En conclusión, el método sin ultrafiltración es mejor para obtener una mayor masa de la fase orgánica.

4.3. Medida de ^{14}C de las muestras

A continuación se presentan los resultados de la EMA, es decir los valores de ^{14}C de las muestras.

En las tabla 4-6 se presentan los niveles de radiocarbono medidos de las muestras y también el $\delta^{13}\text{C}$. Los niveles de ^{14}C de las muestras se reportan como fracción moderna (Fm). Este valor es distintivo del año al que pertenecen las muestras, representa el nivel atmosférico de radiocarbono durante la formación de estas. La fracción moderna es el valor que se necesita para poder comparar con los registros de radiocarbono atmosférico y hasta realizar la calibración se puede saber a que periodos pertenecen las muestras. El promedio de $\delta^{13}\text{C}$ de las muestras es de -14.5 (exceptuando las muestras 268.1.1 y 273.1.1). Hodgins (2009) obtuvo en promedio -16.00 lo que evidencia que la alimentación es predominantemente de omnívoros terrestres y basada en gran medida en el consumo de productos de maíz ($\delta^{13}\text{C}=-12$). En el caso de México se debe considerar además que la ingesta de productos del maíz es mayor que en los individuos analizados por Hodgins (2009) (predominantemente caucásicos americanos), por lo tanto, tiene sentido que el $\delta^{13}\text{C}$ sea menor para mexicanos.

Clave	Peso [g]	Tipo de diente	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	Fm [F ¹⁴ C]
218.1.1	2.727	1er Premolar Inf. Der.	-14.387±0.810	1.002±0.005
218.1.2	2.792	1er Premolar Inf. Der.	-15.858±0.953	0.999± 0.005
219.1.1	2.556	2° Molar Sup. Der.	-11.041±1.197	1.108 ±0.005
219.1.2	2.718	2° Molar Sup. Der.	-14.256±1.059	1.119± 0.007
220.1.1	2.652	1er Molar Inf. Der.	-11.623±1.119	0.993 ±0.006
220.1.2	2.612	1er Molar Inf. Der	-14.023±0.918	0.997 ±0.007
221.1.1	2.658	1er Molar Inf.	-14.613±1.271	1.020± 0.006
221.1.2	2.609	1er Molar Inf.	-11.750±2.002	1.022± 0.006
222.1.2	2.255	2° Molar Sup. Izq.	-17.416±0.911	1.004± 0.005
222.1.3	2.675	2° Molar Sup. Izq.	-9.422±1.232	1.003± 0.005
223.1.1	2.765	3° Molar Inf. Der.	-19.347±0.792	1.438± 0.007

223.1.2	2.678	3° Molar Inf. Der.	-14.914±0.778	1.434± 0.008
224.1.1	2.571	1er Premolar Inf.	-14.876±0.862	0.998± 0.005
268.1.1	0.511	2° Molar Sup. Izq.	-1.468±0.853	1.086± 0.005
269.1.1	0.699	3° Molar Inf. Izq.	-16.953±0.753	1.044 ±0.005
270.1.1	1.019	Central Sup. Izq.	-15.040±0.686	1.332 ±0.005
271.1.1	0.819	3° Molar Sup. Izq.	-19.796±0.666	1.205± 0.005
272.1.1	1.040	2° Molar Inf. Der.	-10.416±0.689	1.124± 0.004
273.1.1	0.533	3° Molar Sup. Der.	-2.805±0.627	1.107± 0.004
274.1.2	0.476	3° Molar Sup. Der.	-13.559±0.605	1.126±0.003
275.1.2	0.730	3° Molar Sup. Der.	-12.199±0.486	1.288± 0.004
276.1.2	0.612	3° Molar Sup. Der.	-18.449±0.238	1.147± 0.003

Tabla 4-6: Fracción moderna y $\delta^{13}\text{C}$ medidos mediante EMA

4.4. Calibración de las muestras

Con la información obtenida de los niveles de radiocarbono de las muestras, es necesario hacer una calibración para poder conocer los años de formación de éstas. Para ello se utilizó Calibomb como se describió en la sección 3.6. En la tabla 4-7 se muestra la fracción moderna (Fm) de ^{14}C obtenida mediante EMA. Posteriormente se indica el año

de nacimiento y el año de formación real, obtenido al agregar el tiempo de formación al año de nacimiento, según el tipo de diente (ver tablas 1-1 y 1-2). En la columna «Año de formación calibrado» se presentan los intervalos obtenidos de la calibración con Calibomb, y luego sus porcentajes de probabilidad. Las gráficas generadas con el programa se encuentran en el apéndice A. En la figura 4-2 se muestran los valores de Fm medidos en las muestras en comparación con los niveles atmosféricos medidos por Levin (2004).

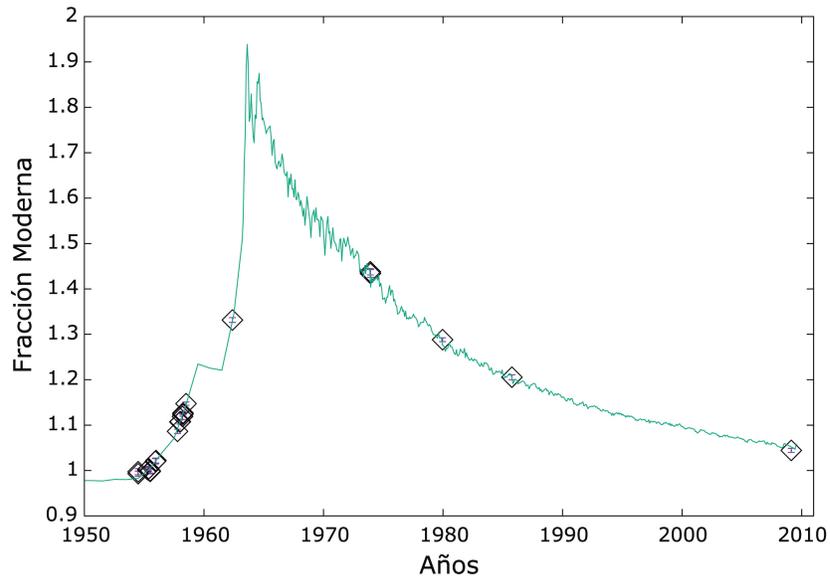


Figura 4-2: Comparación sobre la curva de calibración de los valores medidos

Clave	Fm	Año de nacimiento real	Año de formación real	Año de formación calibrado	Probabilidad [%]
218.1.1	1.002±0.005	1944	1954	1695.67-1725.72	14.6
				1813.46-1837.46	10.3
				1875.71-1917.57	52.5
				1954.69-1956.01	20.1
218.1.2	0.999± 0.005	1944	1954	1694-1727	19.6
				1813-1840	14.5
				1867-1918	66.0
				1955-1956	6.2
219.1.1	1.108 ±0.005	1942	1956	1957.74-1958.31	4.5
				1995.57-2000.08	94.9
219.1.2	1.119± 0.007	1942	1956	1957.80-1958.61	6.6
				1993.08-1999.13	93.1
220.1.1	0.993 ±0.006	1949	1958	1682-1737	26.5
				1804-1936	72.3
				1953-1956	1.0
220.1.2	0.997 ±0.007	1949	1958	1682-1736	25.7
				1804-1936	72.5
				1953-1956	1.6
221.1.1	1.020± 0.006	1952	1961	1955.50-1956.38	100.0
221.1.2	1.022± 0.006	1952	1961	1955.57-1956.41	100.0
222.1.2	1.004± 0.005	1948	1955	1696.68-1725.05	10.5
				1814.19-1835.76	7.2
				1876.73-1916.95	41.7
				1954.60-1956.15	39.8

Clave	Fm	Año de nacimiento real	Año de formación real	Año de formación calibrado	Probabilidad [%]
222.1.3	1.003±0.005	1948	1955	1696.42-1725.23	11.5
				1813.99-1836.22	7.9
				1876.46-1917.11	45.3
				1954.60-1956.10	34.2
223.1.1	1.438± 0.007	1964	1979	1962.79-1963.00	11.1
				1972.97-1974.86	88.8
223.1.2	1.434± 0.007	1964	1979	1962.76-1962.99	10.5
				1972.98-1974.88	89.5
224.1.1	0.998± 0.005	1952	1964	1692-1728	22.5
				1811-1920	74.8
				1955-1956	2.7
268.1.1	1.086± 0.005	1944	1957	1957.49-1958.09	7.0
				1999.91-2004.20	91.5
269.1.1	1.044± 0.005	1995	2010	1956.23-1957.15	43.1
				2007.88-2008.50	25.1
				2008.74-2009.52	31.4
270.1.1	1.332 ±0.005	1954	1962	1962.22-1962.54	8.0
				1976.15-1978.95	91.0
271.1.1	1.205± 0.005	1974	1987	1958.73-1959.39	11.3
				1960.30-1961.16	5.2
				1983.85-1987.67	83.5
272.1.1	1.124± 0.004	1939	1954	1957.90-1958.57	6.0
				1993.08-1996.49	93.3

Clave	Fm	Año de nacimiento real	Año de formación real	Año de formación calibrado	Probabilidad [%]
273.1.1	1.107± 0.004	1936	1951	1957.76-1958.21	3.7
				1995.61-2000.05	96.3
274.1.2	1.147± 0.003	1943	1959	1957.96-1958.51	5.3
				1992.09-1995.97	94.7
275.1.2	1.126± 0.003	1965	1981	1961.88-1962.27	19.5
				1979.11-1980.81	80.5
276.1.2	1.288± 0.004	1947	1957	1958.17-1958.82	6.7
				1990.21-1992.93	93.1

Tabla 4-7: Calibración con Calibomb para la fracción moderna medida en las muestras, se obtienen diferentes intervalos con distintas probabilidades.

En gran parte de las muestras calibradas, Calibomb calcula varios años para la formación de los dientes. Solo dos muestras tienen solo un intervalo con el 100% de probabilidad. Algunas muestras de la tabla 4-7, tienen intervalos de años a los que pueden pertenecer, sin embargo, algunos intervalos son muchos años atrás del pico de la bomba. En otro grupo el valor de Fm obtenido corresponde a dos edades, una antes y una después del pico de la bomba. Para futuros trabajos lo ideal sería realizar un análisis tanto del esmalte dental como de la dentina. De esta forma se puede saber si la edad del diente corresponde al ascenso o descenso del nivel de radiocarbono atmosférico. Esto, debido al tiempo de formación distintos en estos dos tejidos, siendo menor el tiempo de formación del esmalte.

A partir de la información obtenida previamente de los donadores, podemos descartar aquellos intervalos que no corresponden con el año de formación real. En la tabla 4-8 se muestran los intervalos que sí contienen el año de formación de los dientes según la información proporcionada.

Clave	Fm	Año de formación real	Intervalo del año de formación calibrado
218.1.1	1.002±0.005	1954	1954.59-1956.01
218.1.2	0.999±0.005	1954	1955-1956
219.1.1	1.108±0.005	1956	1957.74-1958.31
219.1.2	1.119±0.007	1956	1957.80-1958.61
220.1.1	0.993±0.006	1958	1953-1956
220.1.2	0.997±0.007	1958	1953-1956
221.1.1	1.020± 0.006	1961	1955.50-1956.38
221.1.2	1.022± 0.006	1961	1955.57-1956.41
222.1.2	1.004± 0.005	1955	1954.60-1956.15
222.1.3	1.003±0.005	1955	1954.60-1956.10
223.1.1	1.438± 0.007	1979	1972.97-1974.86
223.1.2	1.434± 0.007	1979	1972.98-1974.88
224.1.1	0.998± 0.005	1964	1955-1956
268.1.1	1.086± 0.005	1957	1957.49-1958.09
269.1.1	1.044±0.005	2010	2008.74-2009.52
270.1.1	1.332±0.005	1962	1962.22-1962.54
271.1.1	1.205± 0.005	1987	1983.85-1987.67
272.1.1	1.124± 0.004	1954	1957.90-1958.57
273.1.1	1.107± 0.004	1951	1957.76-1958.21
274.1.2	1.147± 0.003	1959	1957.96-1958.51
275.1.2	1.126± 0.003	1981	1979.11-1980.81
276.1.2	1.288± 0.004	1957	1958.17-1958.82

Tabla 4-8: Intervalos del año de formación que si contienen el año de formación real.

Para poder calcular el año de nacimiento de los donadores es necesario hacer un ajuste sobre los intervalos del año de formación. Se debe tomar en cuenta el tiempo de formación de cada diente (ver tablas 1-1 y 1-2). Además se debe tomar en consideración el retraso que existe en la fijación del carbono en éstos. Para realizar el ajuste se tomaron en consideración tres métodos; utilizando el tiempo de formación completo, como lo utilizó Cook *et al.* (2015) (método 1), restando dos años al tiempo de formación, propuesto por Hodgins (2009) (método 2) y con la mitad del tiempo de formación, propuesto por Wang *et al.* (2010) (método 3). En la tablas 4-10, 4-11 y 4-12 se comparan los resultados del calculo del año de nacimiento con el real utilizando el método 1, 2 y 3 respectivamente. En la tabla 4-9 se resumen los métodos utilizados, incluye la descripción de los métodos y su relación con la incorporación del carbono durante el desarrollo de la dentición permanente.

Método 1	Método 2	Método 3
Restar todo el tiempo de formación	Restar el año de formación menos dos años	Restar la mitad del tiempo de formación
Fijación del carbono únicamente al momento de nacer	Fijación del carbono corresponde con los dos años antes de completar la formación	Fijación del carbono durante todo el desarrollo

Tabla 4-9: Diferentes métodos utilizados para el cálculo del año de nacimiento. La segunda fila describe el cálculo realizado utilizando el tiempo de formación de Nolla (1952). La tercera fila muestra en que parte del desarrollo dentario permanente se fija el carbono

Clave	Fm	Tiempo de formación	Año de nacimiento real	Intervalos de año de nacimiento calibrado
218.1.1	1.002±0.005	13	1944	1941.29-1942.71
218.1.2	0.999±0.005	13	1944	1941.70-1942.70
219.1.1	1.108±0.005	16	1942	1941.73-1942.33
219.1.2	1.119±0.007	16	1942	1941.80-1942.61
220.1.1	0.993±0.006	11	1949	1942.25-1945.25
220.1.2	0.997±0.007	11	1949	1942.25-1945.25
221.1.1	1.020± 0.006	11	1952	1944.75-1945.63
221.1.2	1.022± 0.006	11	1952	1944.82-1945.66
222.1.2	1.004± 0.005	16	1948	1938.61-1940.15
222.1.3	1.003± 0.005	16	1948	1938.60-1940.10
223.1.1	1.438± 0.007	18	1964	1954.97-1956.86
223.1.2	1.434± 0.007	18	1964	1954.98-1956.88
224.1.1	0.998± 0.005	13	1952	1941.75-1942.75
268.1.1	1.086± 0.005	15	1944	1942.49-1943.09
269.1.1	1.044±0.005	18	1995	1990.74-1991.52
270.1.1	1.332±0.005	10	1954	1951.72-1952.04
271.1.1	1.205± 0.005	18	1974	1965.85-1969.67
272.1.1	1.124± 0.004	16	1939	1941.90-1942.57
273.1.1	1.107±0.004	18	1936	1939.76-1940.21
274.1.2	1.147± 0.003	16	1943	1941.95-1942.55
275.1.2	1.126± 0.003	16	1965	1963.10-1964.82
276.1.2	1.288± 0.004	10.5	1947	1947.69-1948.31

Tabla 4-10: Año de nacimiento medido comparado con el intervalo del año de nacimiento real utilizando el método 1.

Clave	Fm	Tiempo de formación	Año de nacimiento real	Intervalos de año de nacimiento calibrado
218.1.1	1.002±0.005	13	1944	1943.29-1944.71
218.1.2	0.999±0.005	13	1944	1943.70-1944.70
219.1.1	1.108±0.005	16	1942	1943.73-1944.33
219.1.2	1.119±0.007	16	1942	1943.80-1944.61
220.1.1	0.993±0.006	11	1949	1946.25-1947.25
220.1.2	0.997±0.007	11	1949	1946.25-1947.25
221.1.1	1.020± 0.006	11	1952	1946.75-1947.63
221.1.2	1.022± 0.006	11	1952	1946.82-1947.66
222.1.2	1.004± 0.005	16	1948	1940.61-1942.15
222.1.3	1.003± 0.005	16	1948	1940.60-1942.10
223.1.1	1.438± 0.007	18	1964	1956.97-1958.86
223.1.2	1.434± 0.007	18	1964	1956.98-1958.88
224.1.1	0.998± 0.005	13	1952	1943.75-1944.75
268.1.1	1.086± 0.005	15	1944	1944.49-1945.09
269.1.1	1.044±0.005	18	1995	1992.74-1993.52
270.1.1	1.332±0.005	10	1954	1953.72-1954.04
271.1.1	1.205± 0.005	18	1974	1967.85-1971.67
272.1.1	1.124± 0.004	16	1939	1943.90-1944.57
273.1.1	1.107±0.004	18	1936	1941.76-1942.21
274.1.2	1.147± 0.003	16	1943	1943.95-1944.55
275.1.2	1.126± 0.003	16	1965	1965.10-1966.82
276.1.2	1.288± 0.004	10.5	1947	1949.69-1950.31

Tabla 4-11: Año de nacimiento medido comparado con el intervalo del año de nacimiento real utilizando el método 2.

Clave	Fm	Tiempo de formación	Año de nacimiento real	Intervalos de año de nacimiento calibrado
218.1.1	1.002±0.005	13	1944	1947.94-1949.36
218.1.2	0.999±0.005	13	1944	1948.35-1949.35
219.1.1	1.108±0.005	16	1942	1949.73-1950.33
219.1.2	1.119±0.007	16	1942	1949.80-1950.61
220.1.1	0.993±0.006	11	1949	1947.63-1950.63
220.1.2	0.997±0.007	11	1949	1947.63-1950.63
221.1.1	1.020± 0.006	11	1952	1950.13-1951.01
221.1.2	1.022± 0.006	11	1952	1950.20-1951.04
222.1.2	1.004± 0.005	16	1948	1946.61-1948.15
222.1.3	1.003± 0.005	16	1948	1946.60-1948.10
223.1.1	1.438± 0.007	18	1964	1963.97-1965.86
223.1.2	1.434± 0.007	18	1964	1963.98-1965.88
224.1.1	0.998± 0.005	13	1952	1948.38-1949.38
268.1.1	1.086± 0.005	15	1944	1949.99-1950.59
269.1.1	1.044±0.005	18	1995	1999.74-2000.52
270.1.1	1.332±0.005	10	1954	1956.97-1957.29
271.1.1	1.205± 0.005	18	1974	1974.85-1978.67
272.1.1	1.124± 0.004	16	1939	1949.90-1950.57
273.1.1	1.107±0.004	18	1936	1948.76-1949.21
274.1.2	1.147± 0.003	16	1943	1949.95-1950.55
275.1.2	1.126± 0.003	16	1965	1971.10-1972.82
276.1.2	1.288± 0.004	10.5	1947	1952.94-1953.56

Tabla 4-12: Año de nacimiento medido comparado con el intervalo del año de nacimiento real utilizando el método 3.

En las figuras 4-3, 4-4 y 4-5, se presentan los resultados con el año de nacimiento real en función del año de nacimiento calculado, con los diferentes métodos propuestos, utilizando dos años menos que el tiempo de formación, la mitad del tiempo de formación y el tiempo de formación completo respectivamente. En la figura 4-6 se compara el método 3 con la función lineal de pendiente uno y ordenada al origen para poder visualizar que tan cerca está el método tener una correspondencia uno a uno entre el año calculado y el año real.

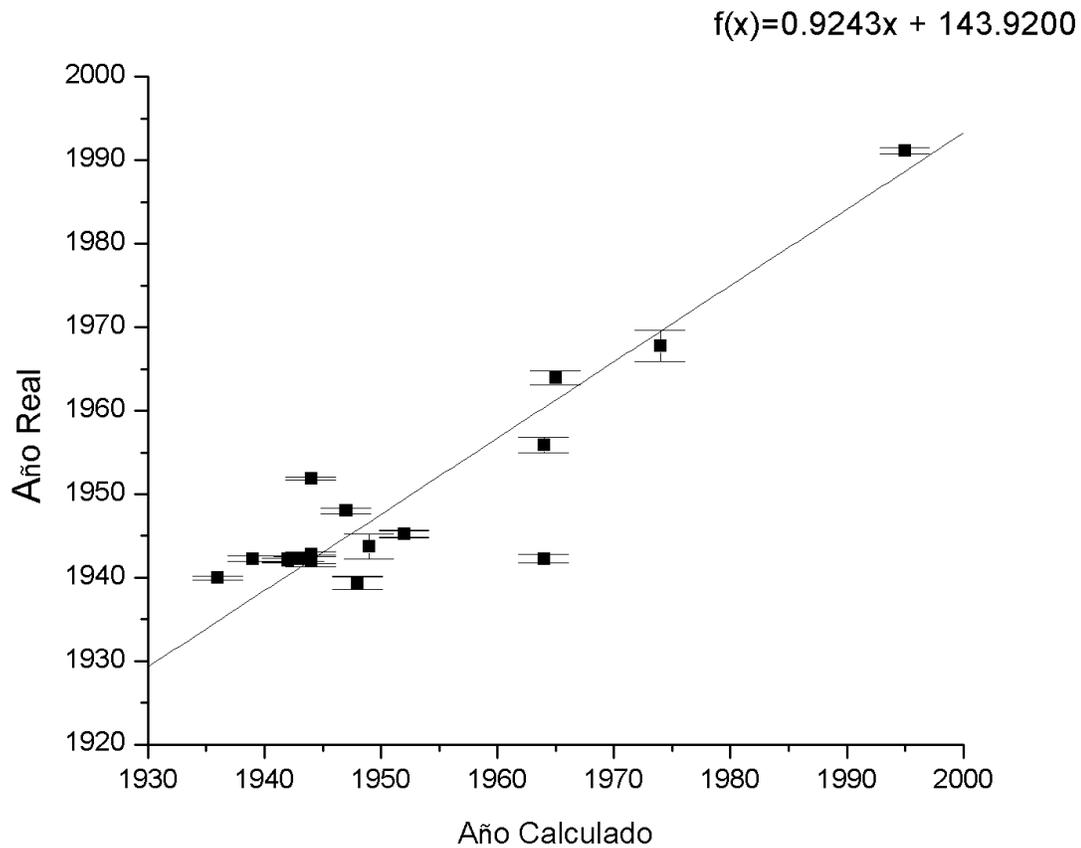


Figura 4-3: Año de nacimiento real de las muestras como función del año de nacimiento calculado de las muestras utilizando el método 1.

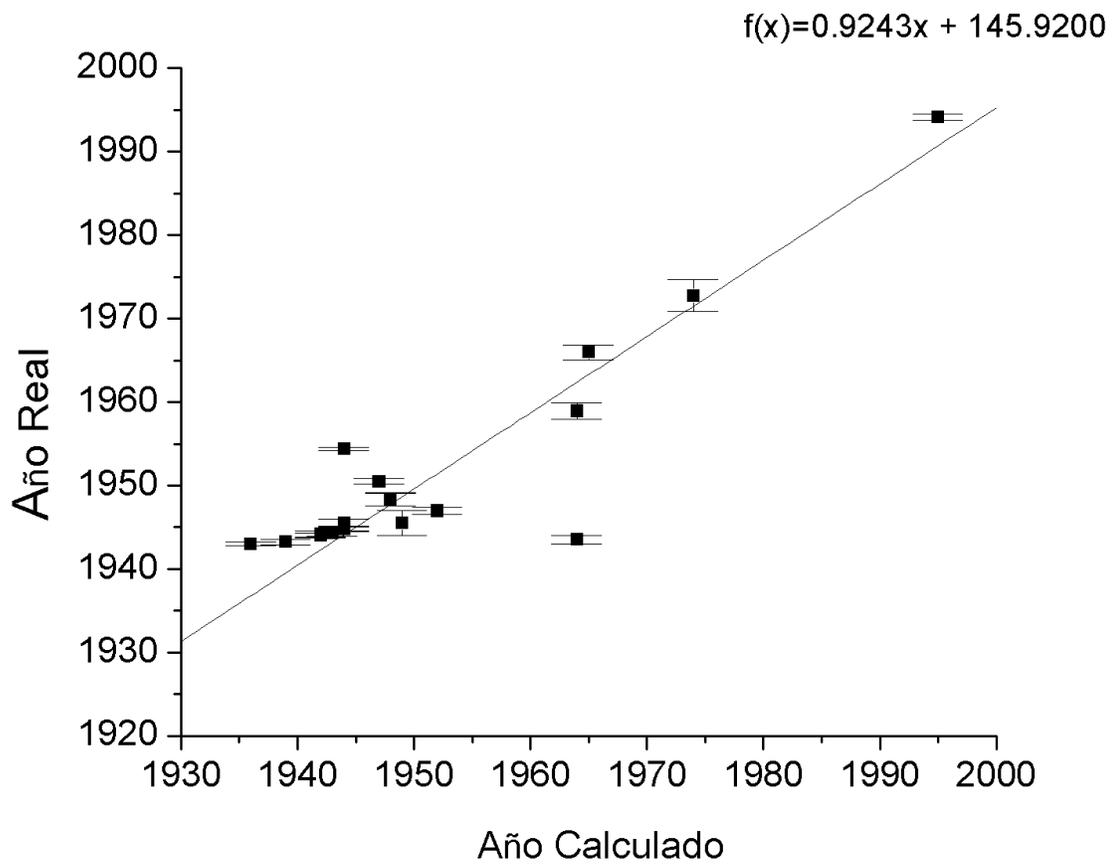


Figura 4-4: Año de nacimiento real de las muestras como función del año de nacimiento calculado de las muestras utilizando el método 2

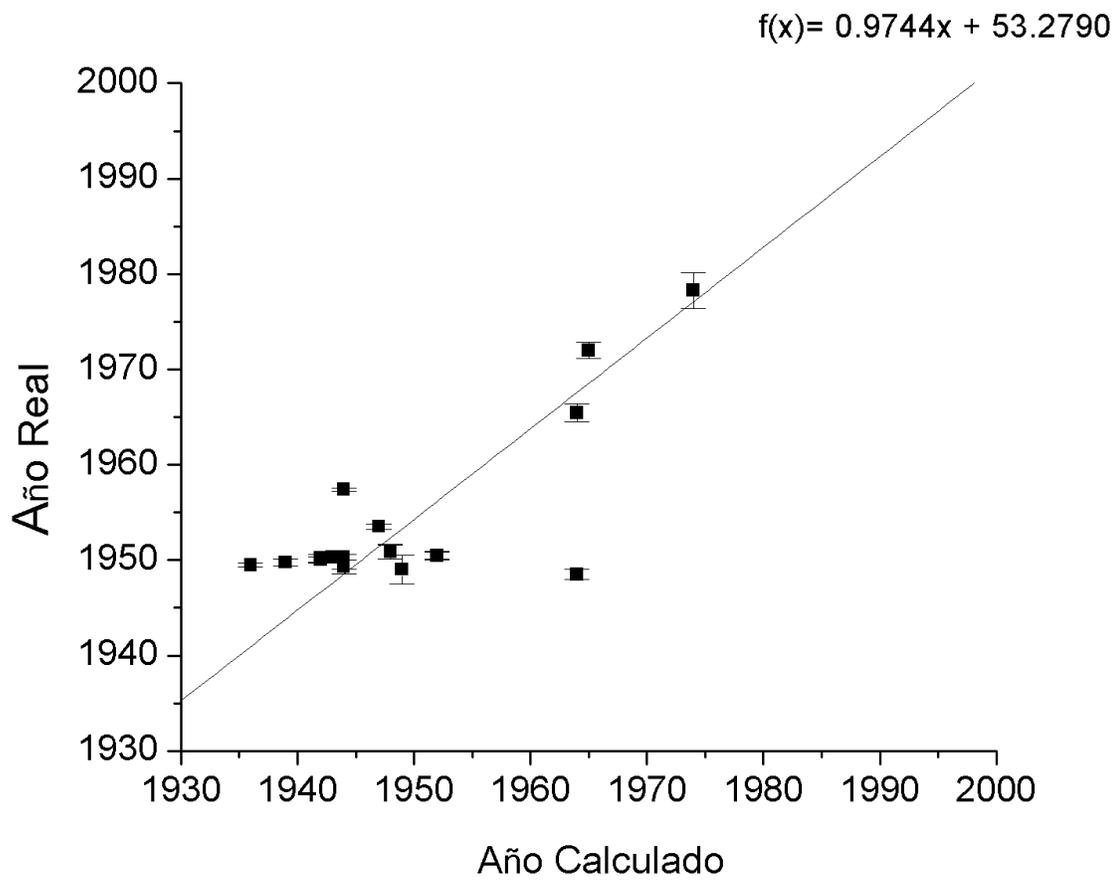


Figura 4-5: Año de nacimiento real de las muestras como función del año de nacimiento calculado de las muestras utilizando el método 3

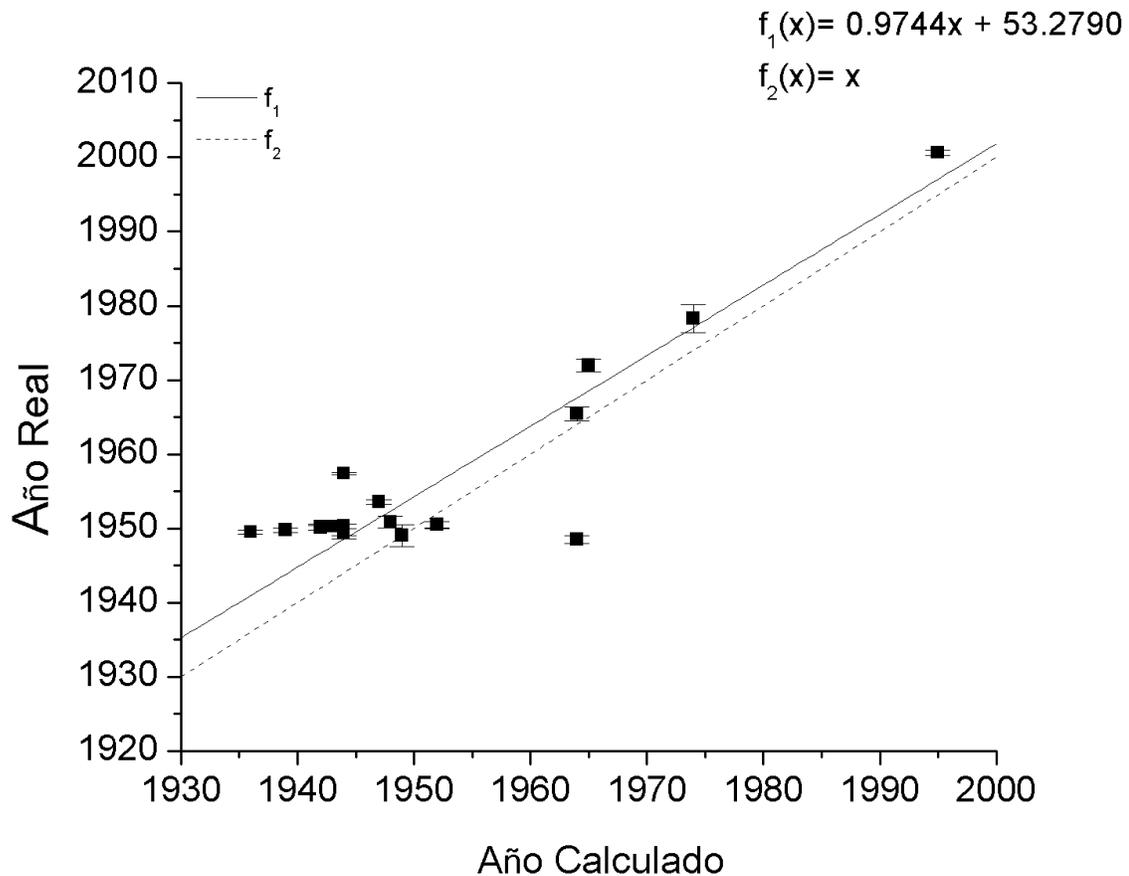


Figura 4-6: Año de nacimiento real de las muestras como función del año de nacimiento calculado de las muestras utilizando el método 3 en comparación con la función lineal $f_2 = x$

El coeficiente de determinación, R^2 , de la regresión lineal de los años calculados para las muestras, es para el método 1, 2 y 3 respectivamente: $R_1^2 = 0.9531$, $R_2^2 = 0.9531$ y $R_3^2 = 0.9358$ y con pendientes de 0.9243, 0.9243 y 0.9744 respectivamente. Se puede apreciar, el método 3 se aproxima muy bien en las muestras que corresponden con la parte ascendente del pico de la bomba, mientras que el método 1 y 2, varían de forma similar en los dos lados de la curva. Sin embargo, el método 3 es el que más se acerca a una relación lineal. Se utilizan distintos métodos para poder determinar a qué parte del desarrollo dental corresponden los niveles de radiocarbono medidos con base en el trabajo realizado por Nolla (1952), por ejemplo, el método 1 supone que el ^{14}C es el correspondiente a

dos años antes de que concluya el desarrollo dental. El método 2 supone que el nivel de radiocarbono medido corresponde con el nivel que se tiene al comenzar el desarrollo dental de la dentición permanente. Finalmente el método 3 supone que el radiocarbono medido es un promedio desde el momento en que comienza la incorporación de carbono al nacer, hasta el momento en que se completa el desarrollo y deja de incorporarse. Para la regresión lineal se descartaron las muestras 221 y 224, porque los niveles de radiocarbono medidos difieren demasiado con los valores que deberían tener por el año de nacimiento real.

4.5. Reproducibilidad de las muestras

En la tabla 4-13 se enlistan los resultados obtenidos al medir la misma muestra en dos ocasiones, para poder verificar si el método utilizado ofrece resultados reproducibles. De las seis muestras que se analizaron por duplicado puede verse que los valores de Fm de las dos mediciones son muy similares. Con excepción de la muestra 222, el valor de $\delta^{13}C$ medido en la muestra, varía un 8‰.

Es de hacer notar que después de 1950, cada valor de Fm corresponde a dos edades; una antes y otra después del pico de la bomba. Esto dio lugar a que en algunos casos el año con mayor probabilidad cayera después del pico y el año de formación fuera anterior a este evento. Para poder eliminar esta ambigüedad existen dos soluciones como se mencionó anteriormente: 1) Utilizar algún otro diente con un tiempo de formación distinto. 2) Utilizar el esmalte dental del mismo diente debido a que el tiempo de formación es menor. En la figura 4-7 se presenta la Fm medida en las muestras que tienen el inconveniente de corresponder a un intervalo del año de formación en los dos lados de la curva de calibración. Con el análisis adicional de cualquiera de estos dos tejidos, sería posible determinar el periodo de formación del diente, si pertenece a un periodo antes del pico o después del pico. Debido al rápido crecimiento de los niveles atmosféricos de ^{14}C durante

Clave	Preparación	Fm	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	Edad calibrada	Probabilidad
218	1	1.002±0.005	-14.387±0.810	1955±1	0.20
	2	0.999±0.005	-15.858±0.953	1956±1	0.06
219	1	1.108±0.005	-11.041±1.197	1958±0	0.07
	2	1.119±0.007	-11.041±1.197	1958±0	0.07
220	1	0.993±0.006	-11.623±1.119	1955±2	0.01
	2	0.997±0.007	-14.023±0.918	1955±2	0.02
221	1	1.020±0.006	-14.613±1.271	1956±0	1.00
	2	1.022±0.006	-11.750±2.002	1956±0	1.00
222	2	1.004±0.005	-17.416±0.911	1955±1	0.40
	3	1.003±0.005	-9.422±1.232	1955±1	0.34
223	1	1.438±0.007	-19.347±0.792	1974±1	0.89
	2	1.434±0.008	-14.914±0.778	1974±1	0.90

Tabla 4-13: Reproducibilidad de las muestras

las pruebas nucleares, la pendiente en la curva de calibración es más grande en estos años que en el periodo de disminución después del pico. La calibración consiste en comparar los niveles atmosféricos. Por lo tanto, si la pendiente de la curva de calibración es demasiado grande (incrementos de la fracción moderna de hasta tres décimas en 5 años), en una variación anual hay un gran cambio en los niveles de radiocarbono medidos, la curva tiene una pendiente menor en el periodo posterior al pico, es decir, de este lado disminuye de una forma más suave ¹. Esto se debe a que la incorporación del carbono en la litosfera o en el mar es a través del ciclo del carbono.

¹Una curva suave es una curva que tiene derivadas continuas de algún orden deseado en algún dominio.

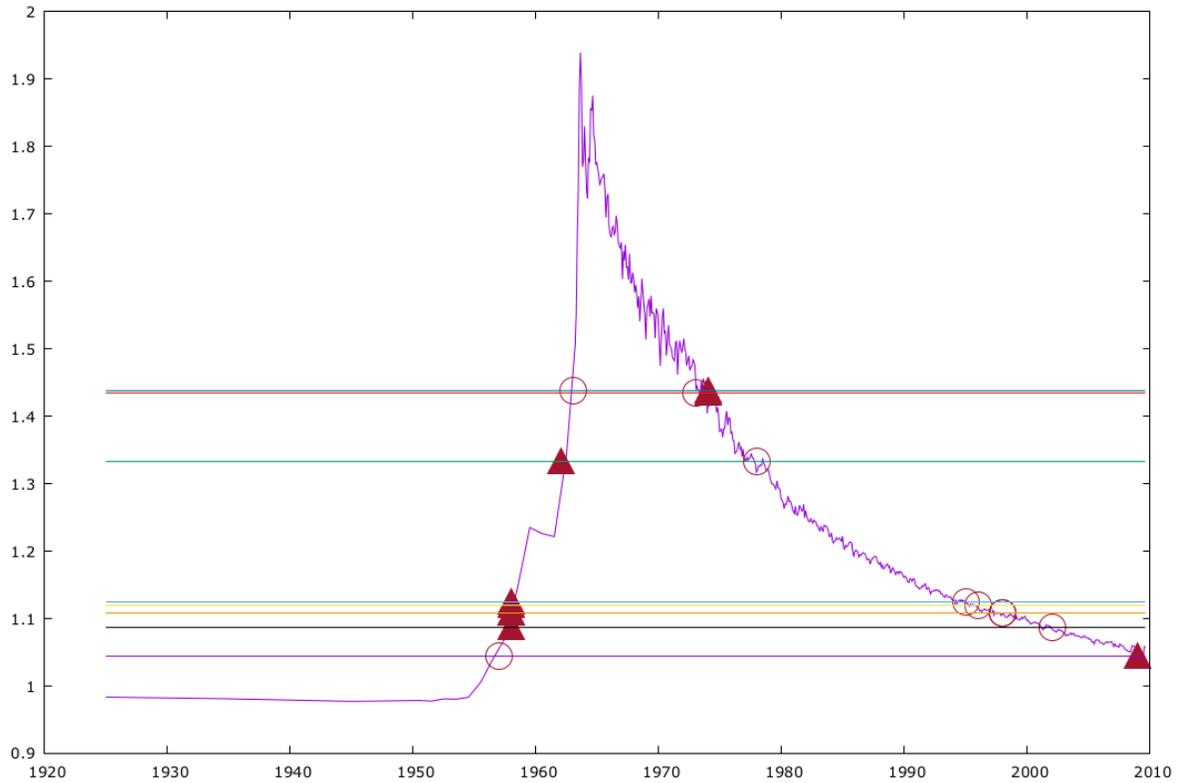


Figura 4-7: Sobre la curva de calibración se ponen triángulos sobre el año de formación calculado que corresponde al año real de formación. Los círculos son para ubicar el año que tiene el mismo Fm, pero, en el otro lado de la curva y que no corresponde con el año real

Beramendi-Orosco *et al.* (2015) demuestran que los niveles atmosféricos de ^{14}C en la ciudad de México son notablemente más bajos después de 1963. Esto significa que los dientes de personas que crecieron en la ciudad de México deberían presentar valores de Fm menores a los de la curva de calibración. Sin embargo, de las cuatro muestras analizadas pertenecientes al periodo posterior a 1963, sólo una está por debajo de la curva de calibración. No se observa que los demás valores de Fm se desfasen por encima o por debajo de la curva de calibración. Esto sugiere que las personas a las que pertenecieron estos dientes no crecieron en la Ciudad de México, o que el alimento que consumían era de otros lugares.

Capítulo 5

Conclusiones y recomendaciones

Los resultados de los tres métodos ensayados para compensar el tiempo de retraso en la incorporación del carbono a los dientes, se aproximan de forma similar al año de nacimiento, por lo que no hay preferencia entre ellos. En el 88 % de las muestras analizadas la incertidumbre promedio es de 1.69 años, exceptuando a la muestra 224.1.1 debido a que su incertidumbre es la mayor (22 años). Esto podría deberse a que la información proporcionada acerca de la edad del diente es incorrecta.

La Fm medida en las muestras puede pertenecer a dos años en cada lado del pico de la curva de calibración. Para resolver este problema, y determinar si las muestras pertenecen al lado ascendente o descendente de la curva, se recomienda determinar los niveles de radiocarbono en otra pieza dental (u otra parte de ésta) con un tiempo de formación distinto.

Los resultados obtenidos con las piezas estudiadas indican que una vez completada la formación del diente los niveles atmosféricos de ^{14}C se fijan y no cambian o el cambio es tan lento que, se puede calcular con buena precisión el año su formación.

En mediciones repetidas de una misma muestra hubo reproducibilidad en los resulta-

dos. En todos los casos, los niveles de radiocarbono y de la $\delta^{13}\text{C}$ son semejantes y arrojan fechas de nacimiento y de formación calibrados que no difieren por más de un año.

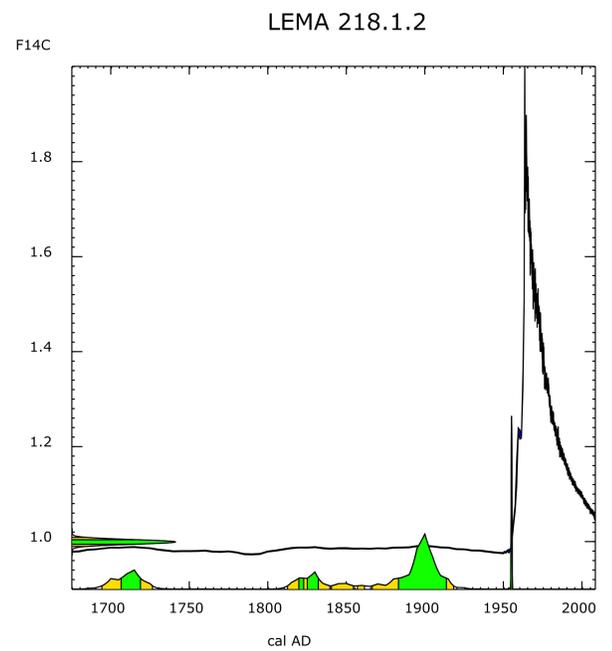
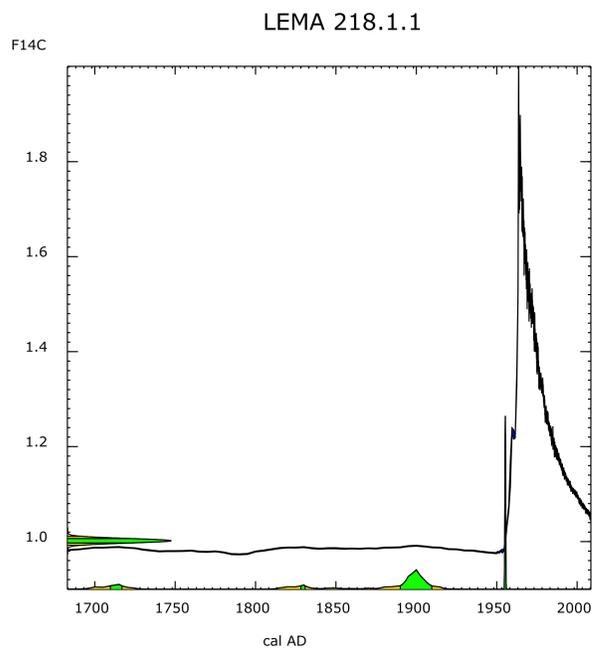
Los métodos de preparación de las muestras no muestran diferencia aparentemente; debido a que no han sido expuestas a procesos de degradación o contaminación, eliminando la necesidad de la ultrafiltración.

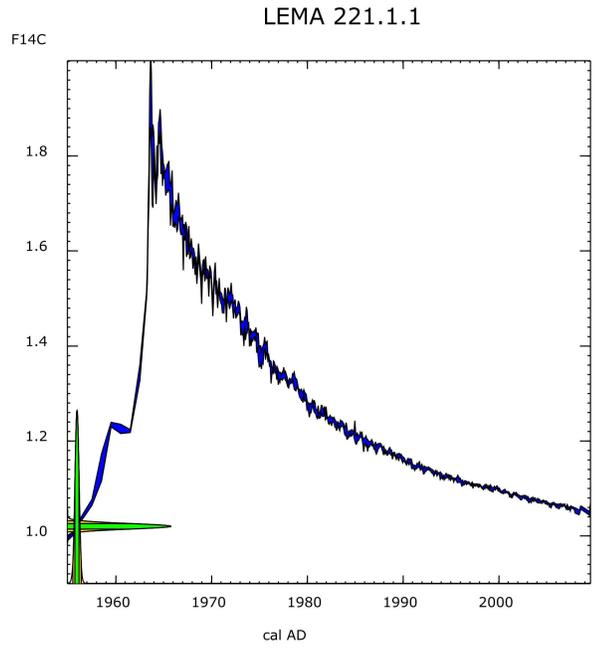
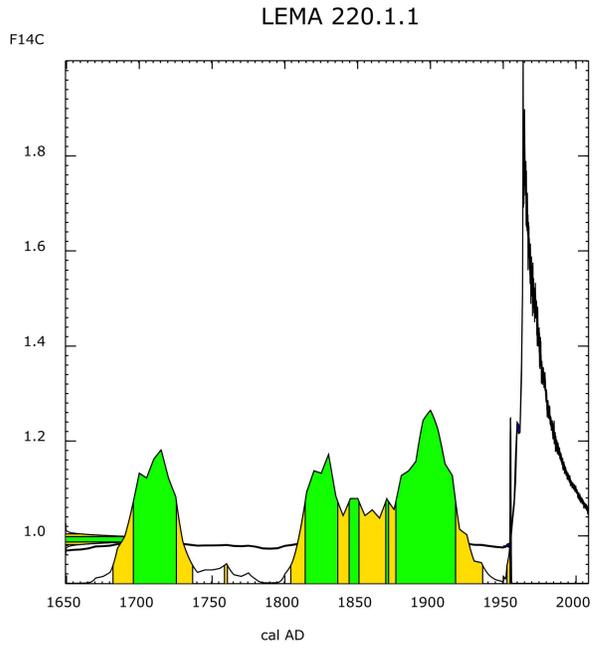
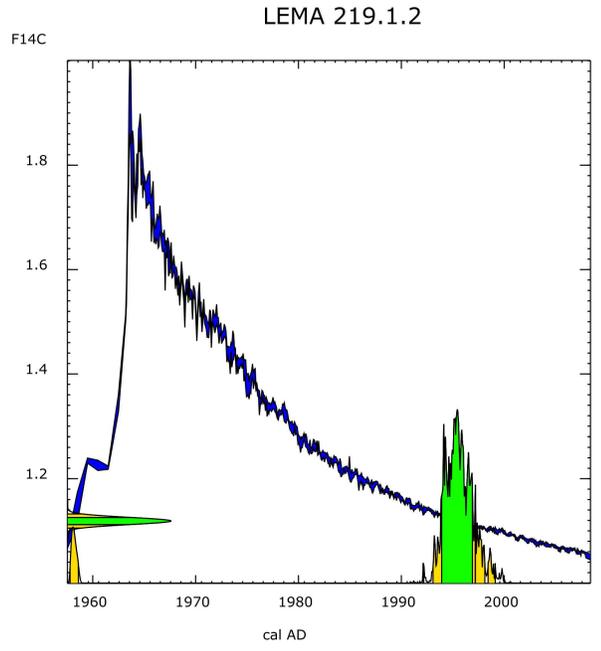
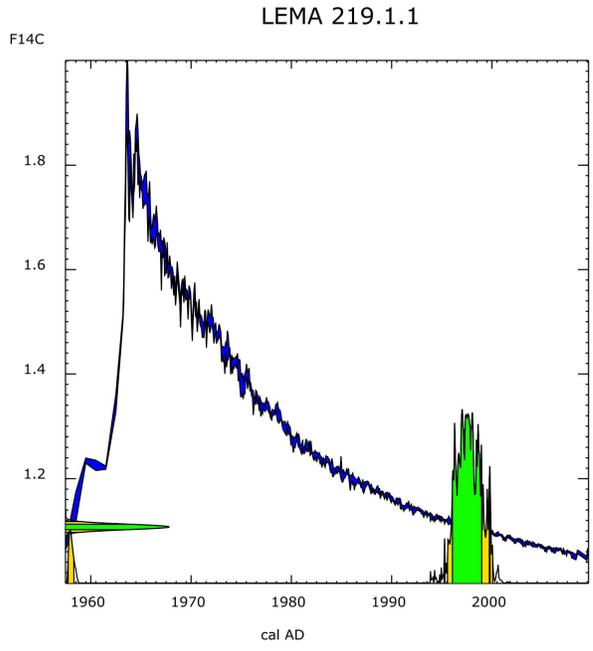
El promedio de $\delta^{13}\text{C}$ de las muestras es de -14.5. Comparando con los resultados obtenidos con los resultados de Hodgings, que obtiene en promedio -16.00 y dice que este valor es una evidencia de que para una alimentación predominantemente de omnívoros terrestres y el consumo de productos de maíz, a través del consumo de edulcorantes a base de maíz. Es el caso de México se debe considerar además que la ingesta de productos del maíz es mayor, por lo tanto, es congruente que el $\delta^{13}\text{C}$ sea menor para mexicanos.

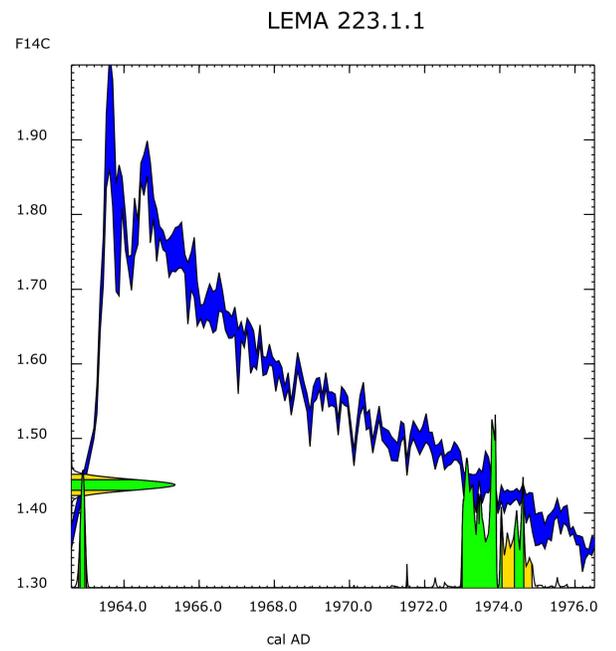
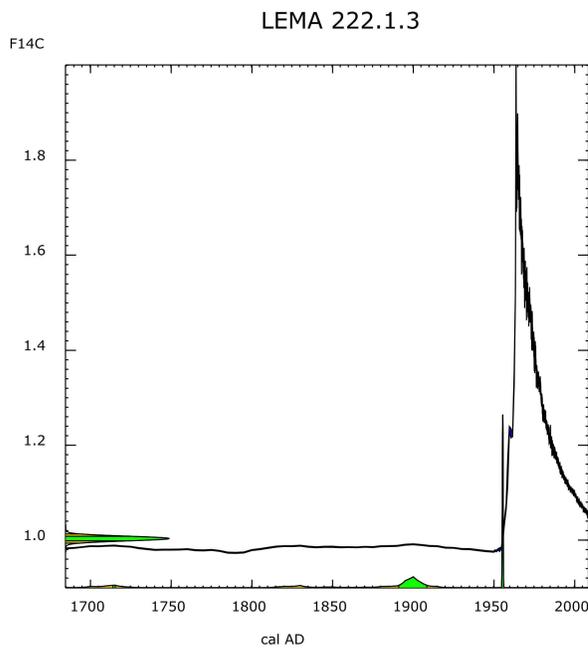
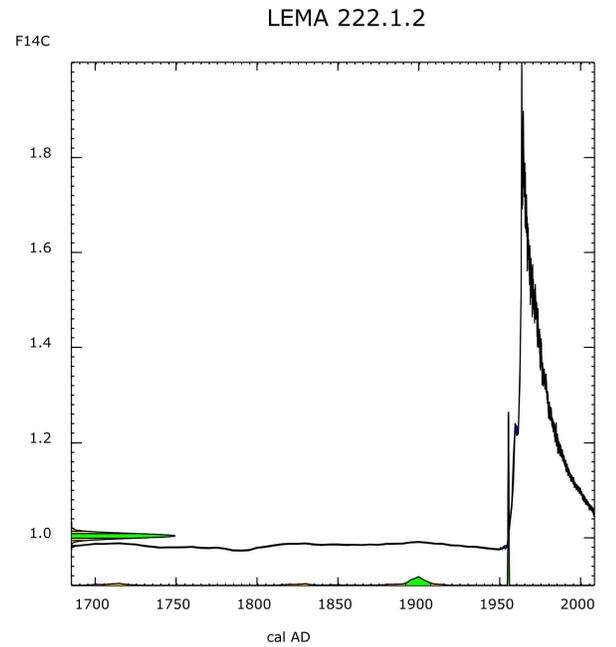
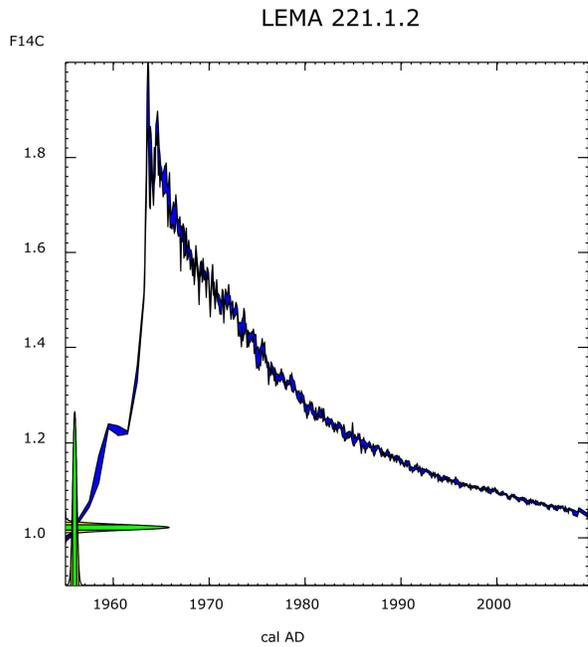
Las muestras que corresponden al periodo posterior a 1963 no presentan niveles notablemente más bajos a los de la curva de calibración. Podemos decir que es consecuencia de que la mayoría de los alimentos que consumimos en la Ciudad de México son traídos del interior de la república, o que los donadores de estas muestra no son originarios de la Ciudad y sus alimentos pertenecen al lugar en el que crecieron.

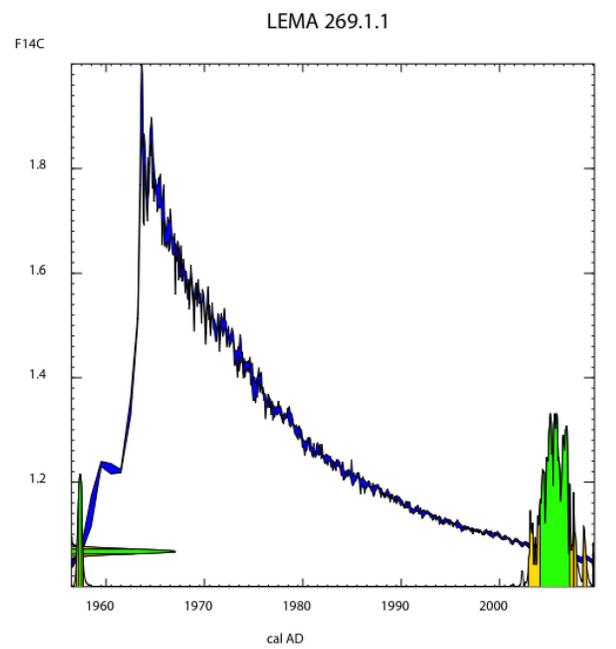
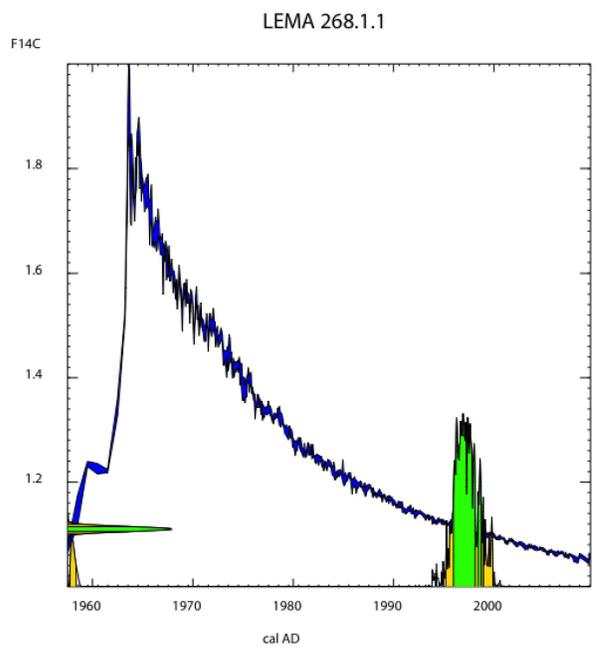
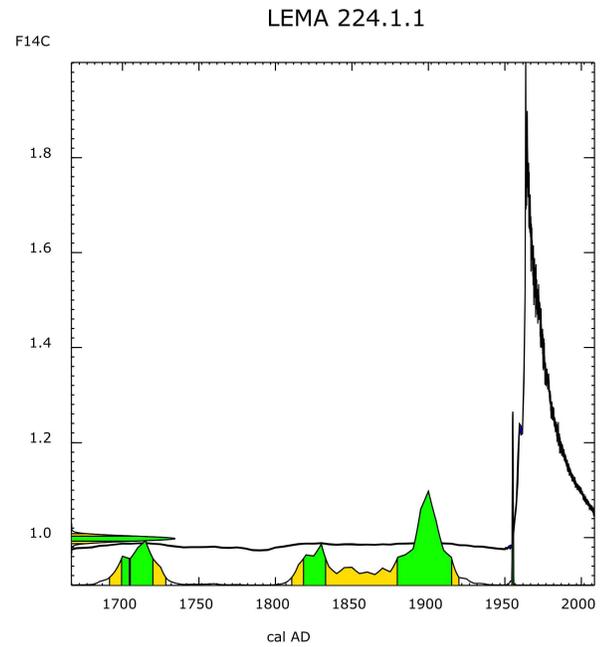
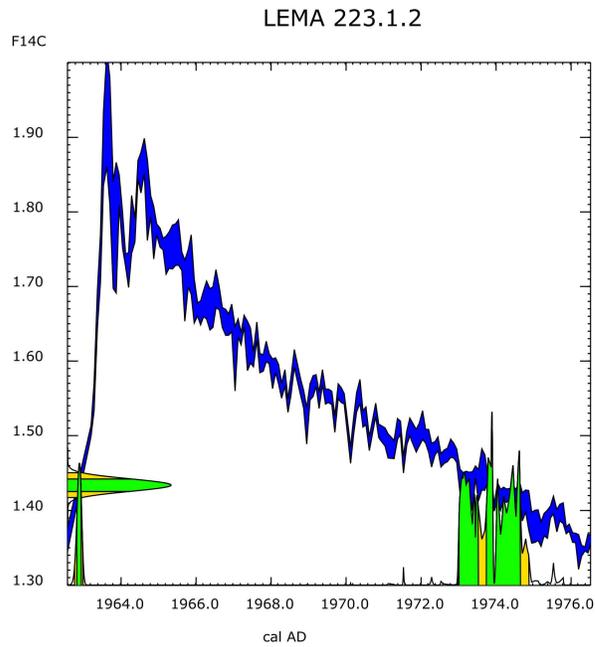
Apéndice A

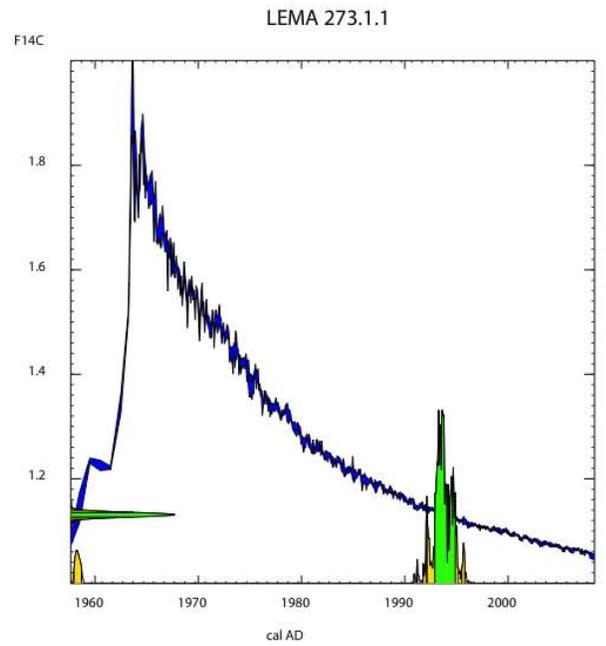
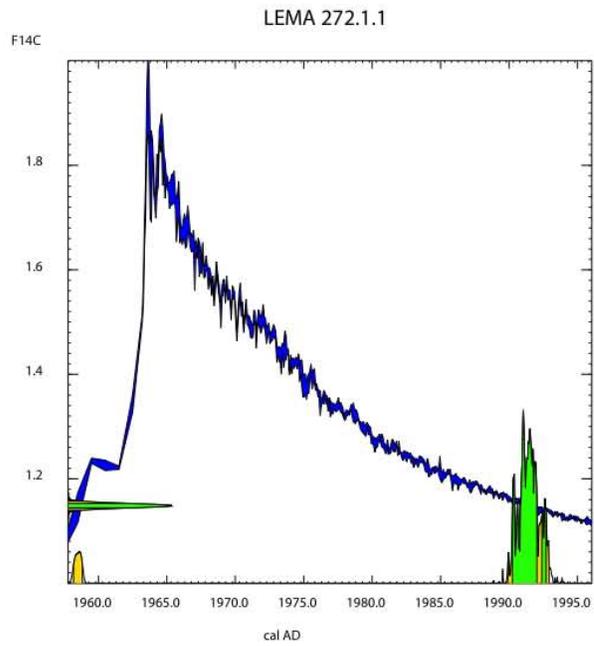
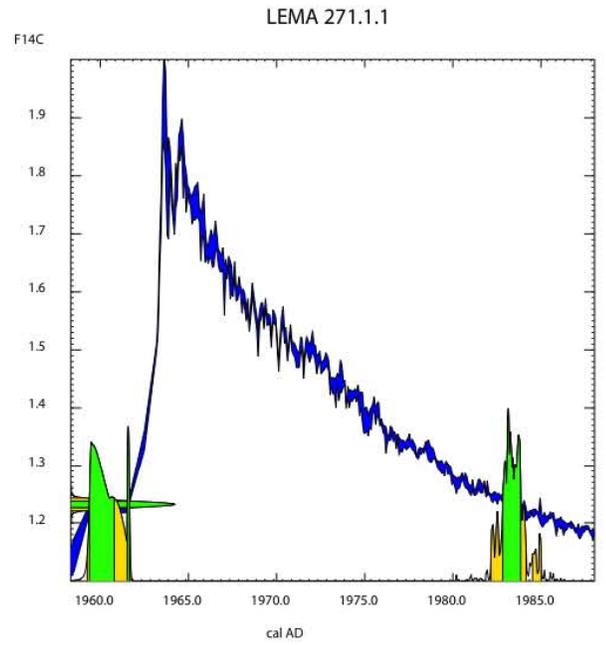
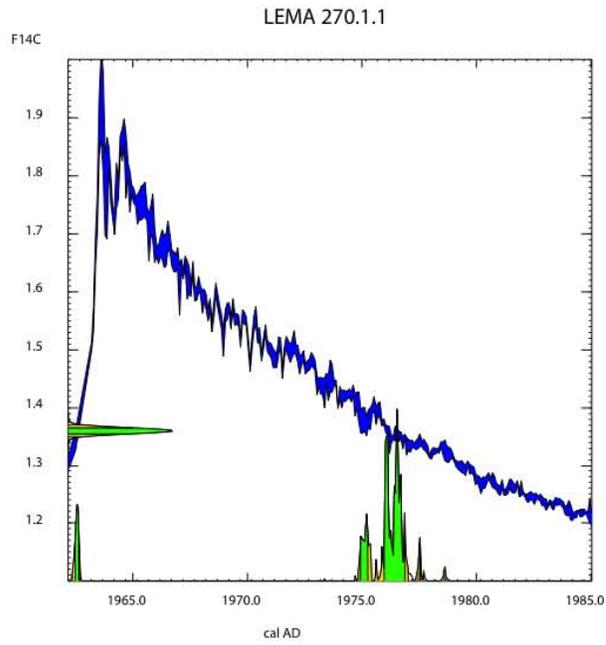
Gráficas de calibraciones calendáricas

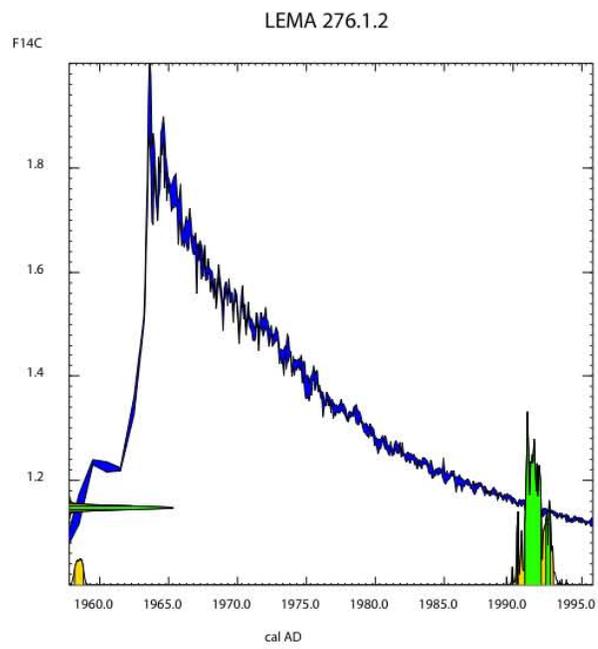
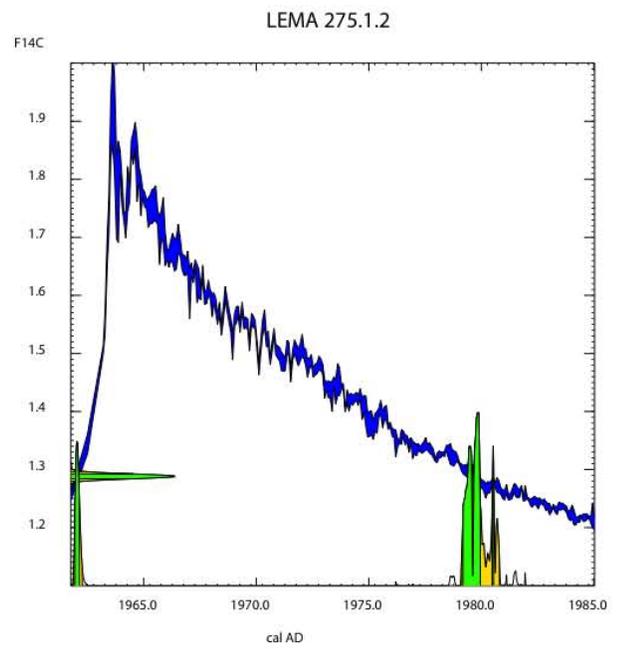
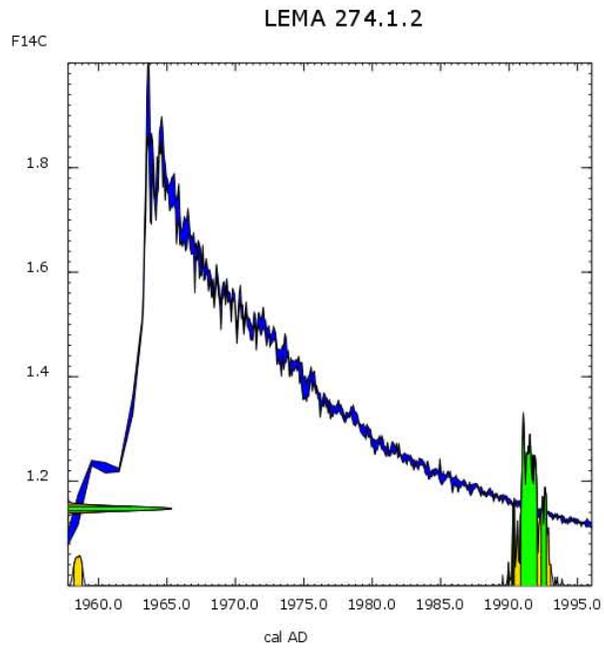










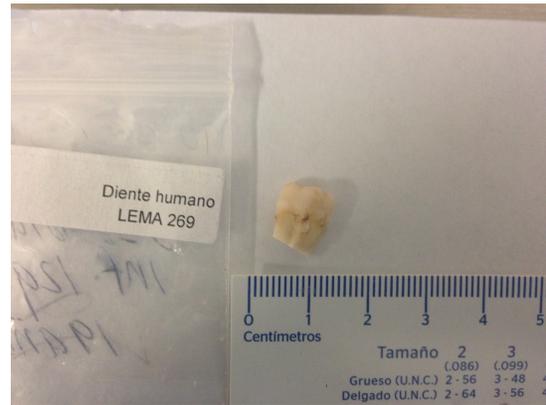


Apéndice B

Estado físico de los dientes



Muestra LEMA 268



Muestra LEMA 269



Muestra LEMA 271



Muestra LEMA 272



Muestra LEMA 273



Muestra LEMA 275



Muestra LEMA 276



Muestra LEMA 277

Figura B-1: Fotografías del estado físico de los dientes utilizados

Bibliografía

- L. W. Alvarez y R. Cornog. Helium and hydrogen of mass 3. *Physical Review*, 56(6):613, 1939.
- J. W. Anthony, R. A. Bideaux, K. W. Bladh, y M. C. Nichols. Handbook of mineralogy, mineralogical society of america, chantilly, va 20151-1110, usa, 2011.
- J. Aragón-Navarro. *Determinación de la medida de ^{14}C* . PhD thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, 2014.
- C. L. Bennett, R. P. Beukens, M. R. Clover, H. E. Gove, R. B. Liebert, A. Litherland, K. H. Purser, y W. E. Sondheim. Radiocarbon dating using electrostatic accelerators: negative ions provide the key. *Science*, 198(4316):508–510, 1977.
- L. Beramendi-Orosco, O. Morton-Bermea, Á. Martínez-Reyes, E. Hernández-Álvarez, y G. González-Hernández. Increase in platinum group elements in mexico city as revealed from growth rings of taxodium mucronatum ten. *Environmental geochemistry and health*, pages 1–8, 2015.
- R. A. Berner. The long-term carbon cycle, fossil fuels and atmospheric composition. *Nature*, 426(6964):323–326, 2003.
- T. Brown, P. Reimer, y R. Reimer. Discussion: Reporting and calibration of post-bomb ^{14}C data. *Radiocarbon*, 46(3):1299–1304, 2004.

- H. Budzikiewicz y R. D. Grigsby. Mass spectrometry and isotopes: a century of research and discussion. *Mass spectrometry reviews*, 25(1):146–157, 2006.
- J. Clayden, N. Greeves, y S. Warren. *Organic Chemistry. 2nd.* Oxford University Press. UK, 2012.
- J. Cockcroft y E. Walton. Experiments with high velocity positive ions. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, pages 477–489, 1930.
- G. Cook, L. Ainscough, y E. Dunbar. Radiocarbon analysis of modern skeletal remains to determine year of birth and death a case study. *Radiocarbon*, 57(3), 2015.
- H. Craig. The geochemistry of the stable carbon isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 3(2):53–92, 1953.
- E. M. Druffel y H. E. Suess. On the radiocarbon record in banded corals: exchange parameters and net transport of $^{14}\text{CO}_2$ between atmosphere and surface ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 88(C2):1271–1280, 1983.
- A. Ertran. *CO₂, N₂ and Ar adsorption on zeolites.* PhD thesis, Citeseer, 2004.
- M. J. S. Falso y B. A. Buchholz. Bomb pulse biology. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 294: 666–670, 2013.
- E. Georgiadou y K. Stenstrom. Bomb-pulse dating of human material: modeling the influence of diet. *Radiocarbon*, 52(2):800–807, 2010.
- I. Hajdas, A. Michczynski, G. Bonani, L. Wacker, y H. Furrer. Dating bones near the limit of the radiocarbon dating method: study case mammoth from niederweningen, zh switzerland. *Radiocarbon*, 51(2):675, 2009.

- V. Hesshaimer y I. Levin. Revision of the stratospheric bomb ^{14}C inventory. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 105(D9):11641–11658, 2000.
- G. W. Hodgins. Measuring atomic bomb-derived ^{14}C levels in human remains to determine year of birth and year of death, 2009.
- A. Hogg, F. McCormac, T. Higham, P. Reimer, M. Baillie, y J. Palmer. High-precision radiocarbon measurements of contemporaneous tree-ring data wood from the british isles and new zealand; ad 1850-950. *Radiocarbon*, 44(3), 2006. ISSN 0033-8222. URL <https://journals.uair.arizona.edu/index.php/radiocarbon/article/view/4062>.
- Q. Hua, M. Barbetti, y A. Z. Rakowski. Atmospheric radiocarbon for the period 1950–2010. *Radiocarbon*, 55(4):2059–2072, 2013.
- I. Levin. The tropospheric (super ^{14}C) CO_2 (sub 2) level in mid-latitudes of the northern hemisphere (1959-2003). *Radiocarbon*, 46(3), 2004. ISSN 0033-8222. URL <https://journals.uair.arizona.edu/index.php/radiocarbon/article/view/4181>.
- I. Levin y B. Kromer. Twenty years of atmospheric ^{14}C observations at schauinsland station, germany. *Radiocarbon*, 39(2), 2006. ISSN 0033-8222. URL <https://journals.uair.arizona.edu/index.php/radiocarbon/article/view/1942>.
- W. F. Libby, E. C. Anderson, y J. R. Arnold. Age determination by radiocarbon content: world-wide assay of natural radiocarbon. *Science*, 109(2827):227–228, 1949.
- J. C. Liebl. *^{14}C bomb peak dating of human DNA samples at the microgram level*. PhD thesis, uniwiien, 2011.
- A. Long. From the editor: good-bye to pee dee belemnite and standard mean ocean water. *Radiocarbon*, 37(1), 1995.
- W. Mann, W. Marlow, y E. Hughes. The half-life of carbon-14. *The International journal of applied radiation and isotopes*, 11(2):57–67, 1961.

- M. Martini y M. Piacentini. *Physics methods in archaeometry*, volume 154. IOS Press, 2004.
- R. Middleton. A negative ion cookbook. *University of Pennsylvania*, 1989.
- W. G. Mook y J. Van Der Plicht. Reporting (super 14) c activities and concentrations. *Radiocarbon*, 41(3):227–239, 1999.
- R. A. Müller. Radioisotope dating with a cyclotron. *Science*, 196:489–494, 1977.
- A. Nelson, A. Millington, J. Andrews, y H. Nichols. Radiocarbon-dated upper pleistocene glacial sequence, fraser valley, colorado front range. *Geology*, 7(8):410–414, 1979.
- M. Nemeč, L. Wacker, y H. Gaggeler. Optimization of the graphitization process at age-1. *Radiocarbon*, 52(3):1380–1393, 2010.
- C. M. Nolla. *The development of permanent teeth*. PhD thesis, University of Michigan, 1952.
- I. U. Olsson, I. Karlen, A. Turnbull, y J. Prosser. A determination of the half-life of c *sup*14 with a proportional counter. *Arkiv Fysik*, 22, 1962.
- S. Puchegger, W. Rom, y P. Steier. Automated evaluation of 14c ams measurements. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 172(1):274–280, 2000.
- K. Purser, C. Bennett, R. Beukens, M. Clover, D. Elmore, H. Gove, L. Kilius, y A. Litherland. Radiocarbon dating with electrostatic accelerators: dating of milligram samples. *Science*, 201(4353):345–347, 1978.
- P. Reimer, T. Brown, y R. Reimer. Discussion: Reporting and calibration of post-bomb 14c data. *Radiocarbon*, 46(3), 2004a. URL <https://journals.uair.arizona.edu/index.php/radiocarbon/article/view/4183>.

- P. J. Reimer, T. A. Brown, y R. W. Reimer. Discussion: reporting and calibration of post-bomb ^{14}C data. *Radiocarbon*, 46(3):1299–1304, 2004b.
- E. Scott y P. Reimer. Calibration introduction. *Radiocarbon*, 51(1), 2009. ISSN 0033-8222. URL <https://journals.uair.arizona.edu/index.php/radiocarbon/article/view/3489>.
- E. M. Scott, G. T. Cook, P. Naysmith, C. Bryant, y D. O'Donnell. A report on phase 1 of the 5th international radiocarbon intercomparison (viri). *Radiocarbon*, 49(2):409–426, 2007.
- K. L. Spalding, B. A. Buchholz, L.-E. Bergman, H. Druid, y J. Frisén. Forensics: age written in teeth by nuclear tests. *Nature*, 437(7057):333–334, 2005.
- K. Stenström, G. Skog, E. Georgiadou, J. Genberg, y A. Johansson. A guide to radiocarbon units and calculations. *LUNFD6 (NFFR-3111)/1-17/(2011)*, 2011.
- E. J. Stephenson, T. S. Mast, y R. A. Muller. Radiocarbon dating with a cyclotron. *Nuclear Instruments and Methods*, 158:571–577, 1979.
- H.-G. Stosch. Einführung in die isotopengeochemie. *Institut für Mineralogie und Geochemie*, 1999.
- M. Stuiver y H. Polach. Reporting of ^{14}C in ams—some results and prospects. *Radiocarbon*, 19:355–363, 1977.
- M. Stuiver y S. W. Robinson. University of washington geosecs north atlantic carbon-14 results. *Earth and Planetary Science Letters*, 23(1):87–90, 1974.
- P. Tans, A. De Jong, y W. Mook. Natural atmospheric ^{14}C variation and the suess effect. *Nature*, 1979.
- R. E. Taylor. Radiocarbon dating: an archaeological perspective. In *Archaeological chemistry II. Based on a symposium sponsored by the division of the history of chemistry*

- at the 174th meeting of the American Chemical Society, Chicago, August 31-Sept. 1, 1977, pages 33–69. American chemical society, 1978.
- S. Trumbore. Age of soil organic matter and soil respiration: radiocarbon constraints on belowground c dynamics. *Ecological Applications*, 10(2):399–411, 2000.
- N. Wang, C. Shen, P. Ding, W. Yi, W. Sun, K. Liu, X. Ding, D. Fu, J. Yuan, X. Yang, *et al.* Improved application of bomb carbon in teeth for forensic investigation. *Radiocarbon*, 52(2):706–716, 2010.
- D. Watt, D. Ramsden, y H. Wilson. The half-life of carbon-14. *The International journal of applied radiation and isotopes*, 11(2):68–74, 1961.
- E.-M. Wild, K.-A. Arlamovsky, R. Golser, W. Kutschera, A. Priller, S. Puchegger, W. Rom, P. Steier, y W. Vycudilik. 14 c dating with the bomb peak: An application to forensic medicine. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 172(1):944–950, 2000.
- X. Yang, R. North, C. Romney, y P. G. Richards. Worldwide nuclear explosions. *INTERNATIONAL GEOPHYSICS SERIES*, 81(B):1595–1600, 2003.
- U. Zoppi, Z. Skopec, J. Skopec, G. Jones, D. Fink, Q. Hua, G. Jacobsen, C. Tuniz, y A. Williams. Forensic applications of 14 c bomb-pulse dating. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 223:770–775, 2004.