



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**ISÓTOPOS DE CARBONO EN ÁRBOLES: REGISTRO  
HISTÓRICO DE LA CALIDAD DEL AIRE**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**F Í S I C O**

**P R E S E N T A:**

**JUAN ANTONIO FLORES ALANIS**

**DIRECTOR DE TESIS:  
DR. EFRAÍN CHÁVEZ LOMELÍ**

**Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2016**





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.

---

## RESUMEN

En los últimos 100 años el  $\Delta^{14}\text{C}$  atmosférico ha variado notablemente debido principalmente a dos fenómenos: uno es el llamado efecto Suess que es el resultado de la incorporación de  $\text{CO}_2$  proveniente de la quema de combustibles fósiles que no contienen  $^{14}\text{C}$ , reduciendo el valor del  $\Delta^{14}\text{C}$  atmosférico. El otro es la incorporación de  $^{14}\text{C}$  artificial producido en las explosiones nucleares entre 1942 y 1963. El  $\Delta^{14}\text{C}$  atmosférico alcanzó un valor máximo en 1963 y se ha observado su disminución a partir de este año, gracias al acuerdo de la no proliferación de armas nucleares.

La concentración de radio carbono es relativamente más baja en áreas urbanas como consecuencia de las altas emisiones de  $\text{CO}_2$ . Los nuevos resultados de la concentración de radiocarbono en los anillos de los árboles de la ciudad de México, en un período de 43 años, muestran definitivamente una menor concentración de radiocarbono que el reportado para la Zona 2 del Hemisferio Norte y que los resultados obtenidos en una zona con aire limpio (Sierra del Nayar, Durango, México). Se extrajo celulosa de cada anillo Anual, posteriormente se grafitizó y mediante la técnica de AMS (Espectroscopia de Masas con aceleradores), se calculó todos los valores correspondientes para determinar el valor preciso del  $\Delta^{14}\text{C}$ , tanto para la zona limpia como para una zona afectada como lo es la ciudad de México..

**Palabras clave:** Suess, Celulosa, Anillo Anual, Radio Carbono, Espectroscopia de Masas con aceleradores.

*“Como no estás experimentado en las cosas del mundo, todas las cosas que tienen algo de dificultad te parecen imposibles. Confía en el tiempo, que suele dar dulces salidas a muchas amargas dificultades.”*

-Miguel de Cervantes Saavedra

---

## AGRADECIMIENTOS

---

A mis padres cuyo esfuerzo es el reflejo de todos mis logros, quienes día a día se han brindado de manera total, cuyos desvelos y cansancios siempre fueron incentivados por mirar realizado el sueño de su hijo. De manera particular a mi Padre, por enseñarme la virtud que se obtiene con la perseverancia, de jamás rendirse sin importar las dificultades y que ante toda calamidad podía enfrentarla siempre con dignidad y de la mejor manera; a mi madre cuya paciencia y esmero siempre me permitió estimular mi imaginación y forjar sueños, porque siempre tuvo el más dulce de los remedios para toda amarga situación.

Al Dr. Efraín Chávez Lomelí que se convirtió no solo es un asesor, sino también en un ejemplo, que independientemente de las palabras, logro ejemplificar con sus actos la naturaleza del verdadero quehacer científico como parte de retribuir a la sociedad parte del trabajo que se realiza en la investigación, y que con paciencia y esmero logro llevarme a la culminación satisfactoria de este trabajo.

No puedo dejar de mencionar un especial agradecimiento a Sandra, quien sorpresivamente se volvió parte esencial no solo para la sustentación del ímpetu para realizar este trabajo, sino también pieza clave en mi formación científica y personal, sustrayendo habilidades desconocidas para mí y el deseo de consolidar nuevos sueños, nuevas metas y un nuevo futuro, características surreales que podrían englobar el concepto de lo que es amor.

Así mismo agradecer la valiosa a mitad algunos compañeros de generación: Adriana, María, Diana, Jonathan, Héctor y de manera muy especial al joven Diego cuya amistad toma una vertiente singular al verla en retrospectiva con nueve años de conocerle; gracias por su apoyo.

Finalmente agradecer al grupo de investigación, Victoria, Pedro, Francisco, María, Corina, Sergio Arcadio quienes de manera moral y sobre todo de tiempo paciencia fortalecieron mis deficiencias y ayudaron a consolidar este proyecto.

---

# Contenido

<b>I. Introducción</b> .....	8
I.1 Formación de $^{14}\text{C}$ en la atmosfera .....	10
I.3 Fijación de celulosa y anillos anuales de crecimiento .....	13
I.4 Fraccionamiento isotópico .....	17
I.4 Estándares .....	18
I.5 Normalización de Radiocarbono.....	19
I.6 Técnica de AMS.....	21
<b>II. Descripción del dispositivo experimental</b> .....	24
II.1 Preparación de muestras .....	24
II.1.1 Extracción de Celulosa.....	25
II.1.2 Proceso de Grafitización.....	25
II.2 Laboratorio de Espectroscopia de Masas con Aceleradores LEMA.....	28
II.2.1 Zona de Baja Energía .....	28
II.2.2 Acelerador .....	29
II.2.3 Zona de Alta Energía.....	30
<b>III. Datos</b> .....	32
<b>IV. Conclusiones</b> .....	43
<b>V. Trabajo futuro y mejora del protocolo</b> .....	44
<b>VI. Apéndice</b> .....	45
VI.1 Protocolo de extracción de Celulosa .....	45
VI.2 Tablas de diferencia Fracción moderna de $^{14}\text{C}$ y $\Delta^{14}\text{C}$ .....	47
<b>VII. Referencias</b> .....	50

# LISTA DE FIGURAS

<b>Figuras</b>	<b>Descripción</b>	<b>Pag.</b>
Imagen 1	Comparación de núcleos de carbono 12, 13 y 14 respectivamente.....	8
imagen 2	Cascada Primaria resultado de la interacción de rayos cósmicos con la atmosfera.....	10
imagen 3	Formación de $^{14}\text{C}$ , mediante la captura neutrónica de $^{14}\text{N}$ .....	11
Imagen 4	Diagrama de energía para la reacción $^{14}\text{N}(n,\gamma)^{15}\text{N}$ .....	12
Imagen 5	Mapa de identificación para las distintas zonas de variación de $^{14}\text{C}$ .....	12
Imagen 6	Diagrama del proceso de formación, absorción y decaimiento de $^{14}\text{C}$ ...	14
Imagen 7	Muestra de anillos anuales, Durango, Sierra del Nayar.....	15
Imagen 8	Analizador elemental vario Micro Cube.....	25
Imagen 9	Equipo de grafitización automatizada AGE 3.....	26
Imagen 10	Modelo esquemático cátodo de aluminio.....	27
Imagen 11	Esquema del sistema AMS en LEMA.....	27
Imagen 12	Comparación de curva de fracción moderna de $^{14}\text{C}$ para NH <sub>2</sub> , con Durango.....	33
Imagen 13	Comparación de curva de fracción moderna de $^{14}\text{C}$ para NH <sub>2</sub> , Durango, Cd. De México.....	36
Imagen 14	Corrección de desfase en curva de fracción moderna de $^{14}\text{C}$ obtenida en LEMA.....	37
Imagen 15	Comparación de curvas características de fracción moderna de $^{14}\text{C}$ corregidas.....	38
Imagen 16	Comparación de curva característica de $\Delta^{14}\text{C}$ para para NH <sub>2</sub> , Durango, Cd. De México.....	39
Imagen 17	Grafico que representa la disminución de $^{14}\text{C}$ en México en función del tiempo.....	40
Imagen 18	Comparación de curva característica de $\Delta^{14}\text{C}$ para la Cd. De México y Nagoya.....	41
Imagen 19	Disminución de $\Delta^{14}\text{C}$ en función del tiempo para Nagoya, Valladolid y Cd. De México.....	42

# LISTA DE TABLAS

<i>Tabla</i>	<i>Descripción</i>	<i>Pag.</i>
tabla 1	F <sup>14</sup> C y Δ <sup>14</sup> C para anillos anuales de Sierra del Nayar, Durango.....	32
tabla 2	F <sup>14</sup> C y Δ <sup>14</sup> C para anillos anuales de Chapultepec, Cd. de México.....	34
tabla 3	Diferencia en la concentración de Fm <sup>14</sup> C para anillos anuales de Durango con respecto a los datos del NH2.....	47
tabla 4	Diferencia en la concentración de Fm <sup>14</sup> C para anillos anuales de Cd. De México respecto a los datos del NH2.....	48
tabla 5	Diferencia en la concentración de Δ <sup>14</sup> C para anillos anuales de Cd. De México con respecto a los datos del NH 2.....	49

# ABREVIATURAS

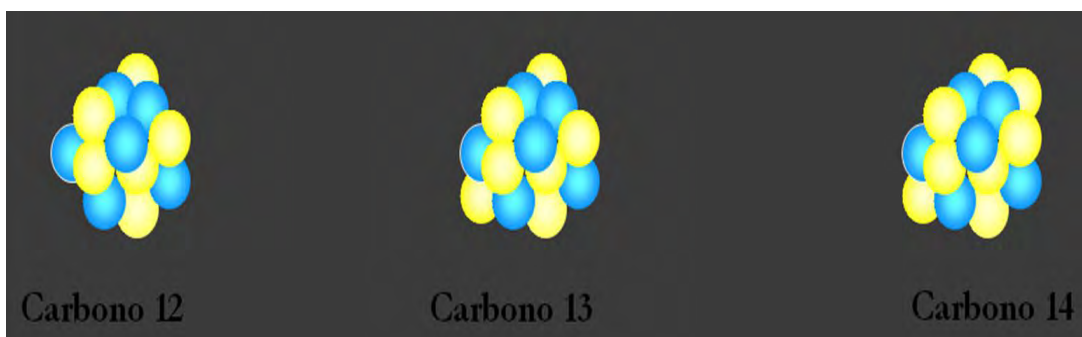
<i>Abreviatura</i>	<i>Término</i>
EMA	Espectrometría de Masas con Aceleradores
AMS	Accelerator Mass Spectrometry
F <sup>14</sup> C	Fracción Moderna de <sup>14</sup> C
Δ <sup>14</sup> C	Corrección de la Fracción Moderna
NH2	Hemisferio Norte Zona 2



# I. Introducción

Componente necesario de la vida misma, el carbono es el sexto elemento de la tabla periódica, se arraiga en las entrañas de la naturaleza, adquiriendo una gran versatilidad en uso y forma; se le puede encontrar formando redes covalentes como en el grafito y diamante o también como gas. No es de extrañarse la gran abundancia que posee en la atmosfera terrestre de saberse que es elemento de construcción de los organismos vivos, y aun así, no se limita en la tierra, abundando de sobremanera en el universo.

Existen tres isótopos de carbono con masas atómicas distintas dependiendo del número de protones y neutrones que contenga en su núcleo:  $^{12}\text{C}$  para el carbono con 6 protones y 6 neutrones,  $^{13}\text{C}$  para el carbono que posee un neutrón extra; ambos núcleos son estables y se encuentran en la naturaleza en proporciones de 98.9% y 1.1% respectivamente. Finalmente el tercer isótopo y en el cual centraremos principal atención, es el  $^{14}\text{C}$  que posee 8 neutrones en su núcleo y por su inestabilidad decae a  $^{14}\text{N}$  por decaimiento beta.



**Imagen 1 : Comparación de núcleos de carbono 12, 13 y 14 respectivamente.**

Existe un equilibrio entre los átomos de  $^{12}\text{C}$  y  $^{14}\text{C}$ , entre los que se pueden encontrar en la atmosfera y los que incorpora un organismo a su cuerpo, manteniéndose constante a lo largo de su vida. Cuando el organismo muere, la concentración de  $^{14}\text{C}$  comienza a variar ya que al ser inestable empieza a disminuir.

El tiempo de vida media del  $^{14}\text{C}$  es de 5730 años, propuesto por Williard F. Libby en 1946 [1], y utilizando dicha información pudo asegurar que el tiempo transcurrido desde la muerte de un organismo podría ser determinado midiendo la actividad del  $^{14}\text{C}$  en los restos del organismo.

En un gramo de carbono se producen alrededor de 13.5 desintegraciones por minuto, para realizar mediciones precisas, se requiere de muestras cuyo contenido de carbono sea de varios gramos. Sin embargo, para superar el problema que generaba el realizar un análisis en muestras grandes, se desarrollaron los primeros equipos que permitieron realizar mediciones directas, mediante el conteo de átomos de cada isótopo en una muestra; lo que dio origen a la espectrometría de masas con acelerador o AMS por sus siglas en inglés Accelerator Mass Spectrometry, que separa los diferentes isotopos de carbono ( $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{14}\text{C}$ ) para, finalmente, detectar y cuantificar las partículas de interés. El método de AMS, que básicamente es un proceso de conteo, permite una mayor resolución en las medidas de concentración; El proceso se realiza en lapsos cortos de horas y requiere de una cantidad que ronda los miligramos, y que no se limita únicamente a la datación.

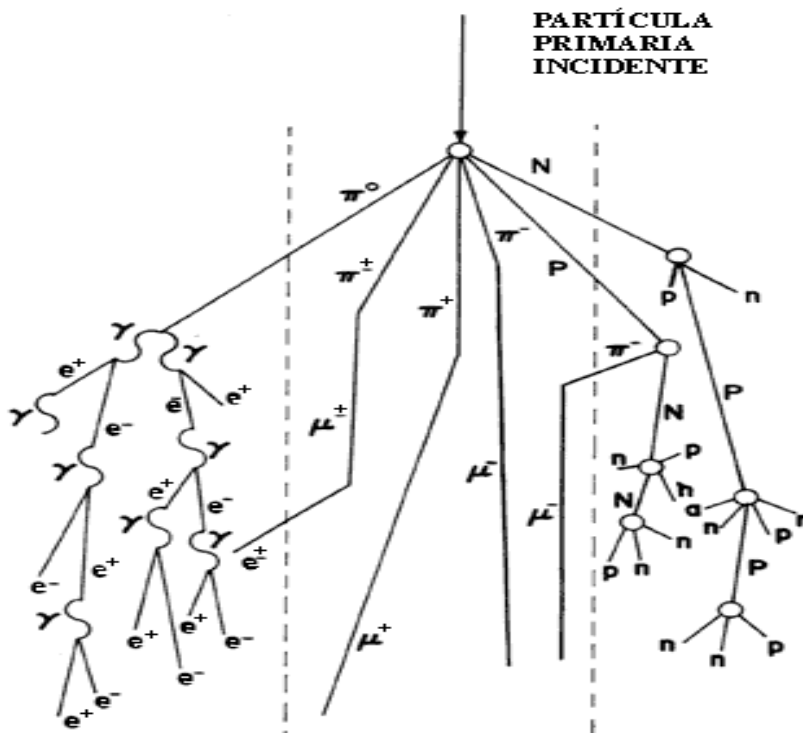
En este trabajo, se aborda una de las aplicaciones de las técnicas AMS, al realizar medidas precisas de  $^{14}\text{C}$  en anillos anuales de árboles, con miras a generar una curva de calibración estándar para nuestra latitud y entender las variaciones de la concentración de  $^{14}\text{C}$  en condiciones de una zona limpia como de una contaminada, esta última favorecida por la quema de combustibles fósiles.

El primer capítulo tiene por objetivo realizar una descripción general de la formación del radio isotopo, así como un planteamiento general del método por AMS, tratamientos estadísticos, proceso de absorción del carbono y del uso de la Dendrocronología para el fechamiento exacto de los anillos de crecimiento de especies arbóreas. En el segundo capítulo, se plantea de una manera particular, el funcionamiento experimental del análisis, para finalmente en los capítulos siguientes, desentrañar las incógnitas del análisis, mediante la demostración de resultados, interpretación y perspectivas a futuro.

## I.1 Formación de $^{14}\text{C}$ en la atmosfera

Para entender el proceso de formación de  $^{14}\text{C}$ , es necesario analizar el concepto de rayos cósmicos, los cuales están constituidos básicamente por protones, electrones y otras partículas subatómicas, que se mueven a velocidades cercanas a la velocidad de la luz, la mayoría provienen de explosiones de supernovas, pulsares y otros objetos estelares con energías de hasta  $10^{16}\text{eV}$ .

Las partículas cargadas eléctricamente, como los electrones y protones, son desviadas por los campos magnéticos. Por otra parte, las partículas neutras, tales como los neutrones y los rayos gama, no son desviados al pasar a través de un campo magnético, por lo que viajan en línea recta.



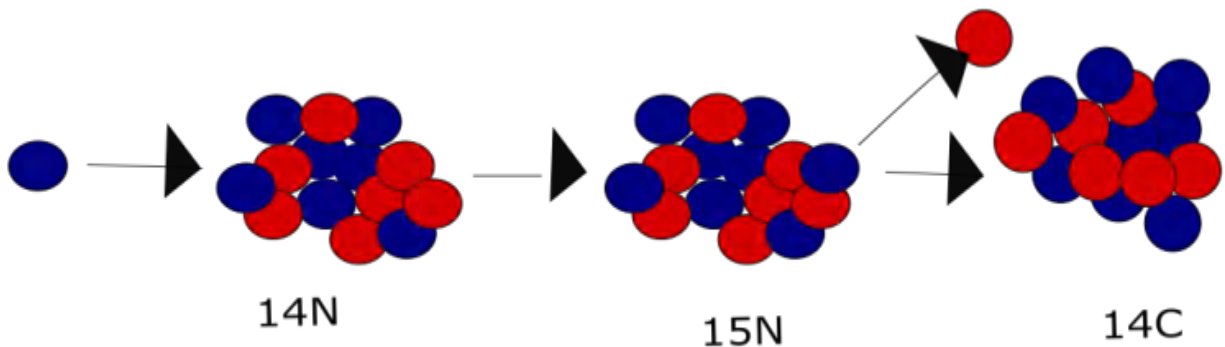
**Imagen 2** : Cascada Primaria resultado de la interacción de rayos cósmicos con la atmosfera, imagen perteneciente a [2].

Al llegar los rayos cósmicos a la atmósfera, tienen colisiones con los átomos que la componen y así producen: a) una cascada de electrones y rayos gama, comúnmente llamada cascada electromagnética; b) una cascada de

mesones  $pi$  y  $mu$ , llamada cascada mesónica; y c) una cascada de protones y neutrones conocida como cascada nucleónica[2], es en esta última, donde centraremos nuestra explicación

El proceso de Formación de  $^{14}\text{C}$ , se deriva de la captura neutrónica por parte del  $^{14}\text{N}$  [3], neutrones generados constantemente como consecuencia de la interacción de rayos cósmicos con la atmosfera (cascada nucleónica). Siendo  $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$  la reacción nuclear en cuestión, se puede determinar la energía cinética liberada  $Q(A,Z)$ [4][5] simplemente a partir de las masas de los núcleos participantes en la reacción:

$$Q(A,Z) = [M(^{14}\text{N}) - M(^{14}\text{C})]c^2 = .626 \text{ keV} \dots \dots \dots (1)$$



**Imagen 3 : Formación de  $^{14}\text{C}$  , mediante la captura neutrónica de  $^{14}\text{N}$**

Sin embargo, durante la captura neutrónica existe un momento intrínseco; la formación de  $^{15}\text{N}$ , omitido constantemente por la poca vida media del isotopo, la cual es tan pequeña que incluso es referida en unidades de energía y no de tiempo como comúnmente se utiliza, teniendo una vida media de 10.833 MeV, posteriormente decae en  $^{14}\text{C}$  emitiendo un protón. Esta situación conlleva a la exploración de otro canal de reacción que aunque menos probable no deja de existir  $^{14}\text{N}(n,\gamma)^{15}\text{N}$ .

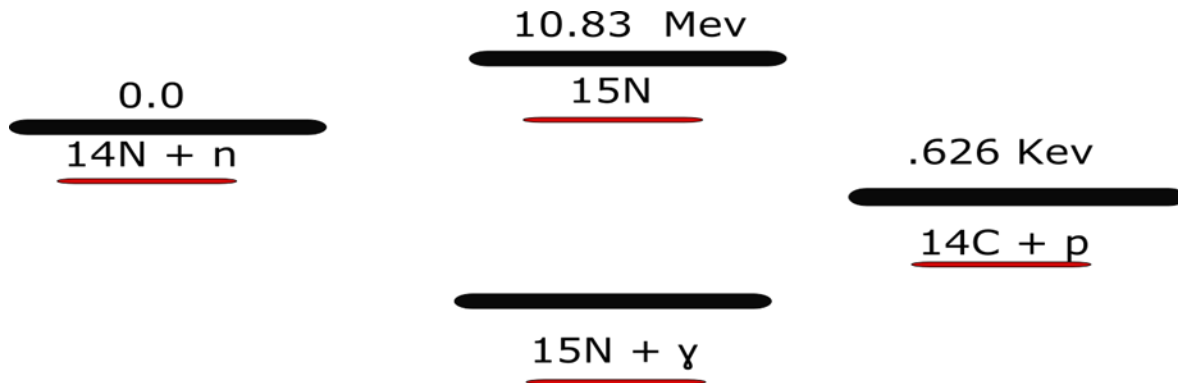


Imagen 4: Diagrama de energía para los distintos canales de reacción de  $^{14}\text{N}(n,\gamma)^{15}\text{N}$

Queda de manifiesto, que la producción natural de  $^{14}\text{C}$ , posee una estrecha relación con la cantidad de rayos cósmicos que penetran la atmosfera; de manera tal, que la tierra[6], al poseer una geometría no uniforme e incluso tener una inclinación de  $23,5^\circ$  con respecto a su eje, la atmosfera presenta una interacción distinta con los rayos cósmicos, y por tanto, la producción y concentración del radioisótopo no es la misma para cualquier región, encontrando variaciones a distintas latitudes; de esta manera, es posible generar un mapeo de distintas zonas en la tierra con variaciones considerables en este proceso; de tal manera, se consideran tres zonas para el Hemisferio Norte y tres zonas para el Hemisferio Sur. México se encuentra dentro de la zona 2 del Hemisferio Norte (NH2)[7].

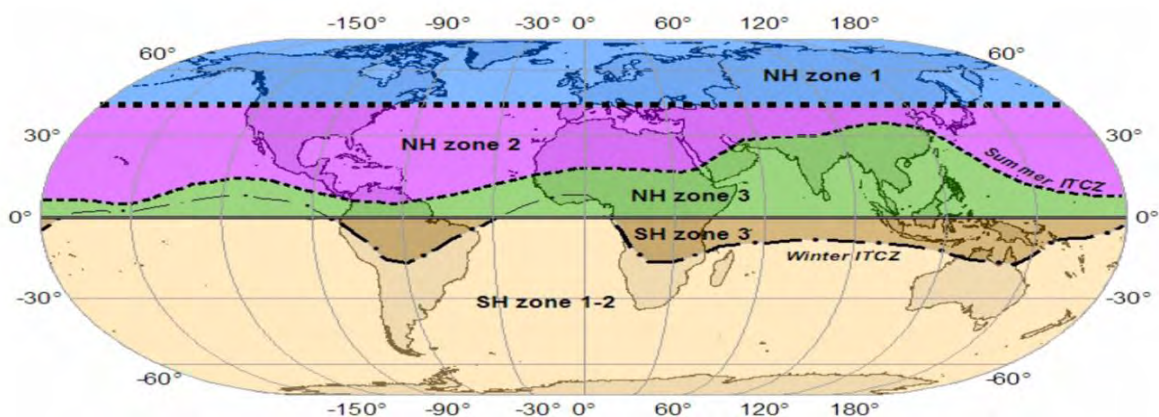


Imagen 5 : Mapa de identificación para las distintas zonas de variación de  $^{14}\text{C}$ , imagen extraída de [7]

Con respecto a la producción de  $^{14}\text{C}$ , además de las variaciones locales, existen también variaciones temporales y variaciones antropogénicas[8]. Las temporales

adjudicadas principalmente a alteraciones solares y sus variaciones de intensidad[3], catalogadas bajo el nombre de Efecto Vries, como resultado del estudio realizado por Hessel de Vries en 1958, donde además, se propone la elaboración de curvas de calibración para compensar tales efectos.

Finalmente, las variaciones antropogénicas consecuencia de las detonaciones de bombas atómicas durante los años 40's[9] y que vendría a tener fin en 1963 con el tratado de prohibición parcial de ensayos nucleares, donde básicamente los neutrones generados por estas detonaciones se incorporaban a la atmósfera aumentando considerablemente la producción  $^{14}\text{C}$ [10].

### **I.3 Fijación de celulosa y anillos anuales de crecimiento**

El  $^{14}\text{C}$  al estar dentro de la atmósfera comienza a interactuar químicamente con algunos otros componentes de esta, la interacción más frecuente será aquella en la que se produzca  $^{14}\text{CO}_2$ , este bióxido de carbono particular será absorbido por un organismo vegetal como parte de la producción natural de sus nutrientes. Dicho proceso es referido como fotosíntesis[11], este es un proceso que se realiza en dos etapas:

1ª Etapa: Proceso Dependiente de Luz (Etapa Clara), necesita la energía solar para fabricar moléculas portadoras de energía que se usaran en la segunda etapa. Este proceso ocurre en la grana del cloroplasto

2ª Etapa: Proceso Independiente de la Luz (Etapa Oscura), las moléculas energéticas de la primera etapa, se utilizan para generar enlaces C-C y así fabricar Carbohidratos como la Glucosa, el Almidón y la Celulosa. Ocurre en el Estroma del cloroplasto. De esta manera, el isótopo de carbono queda fijo en la celulosa, realizando un registro indeleble de este.

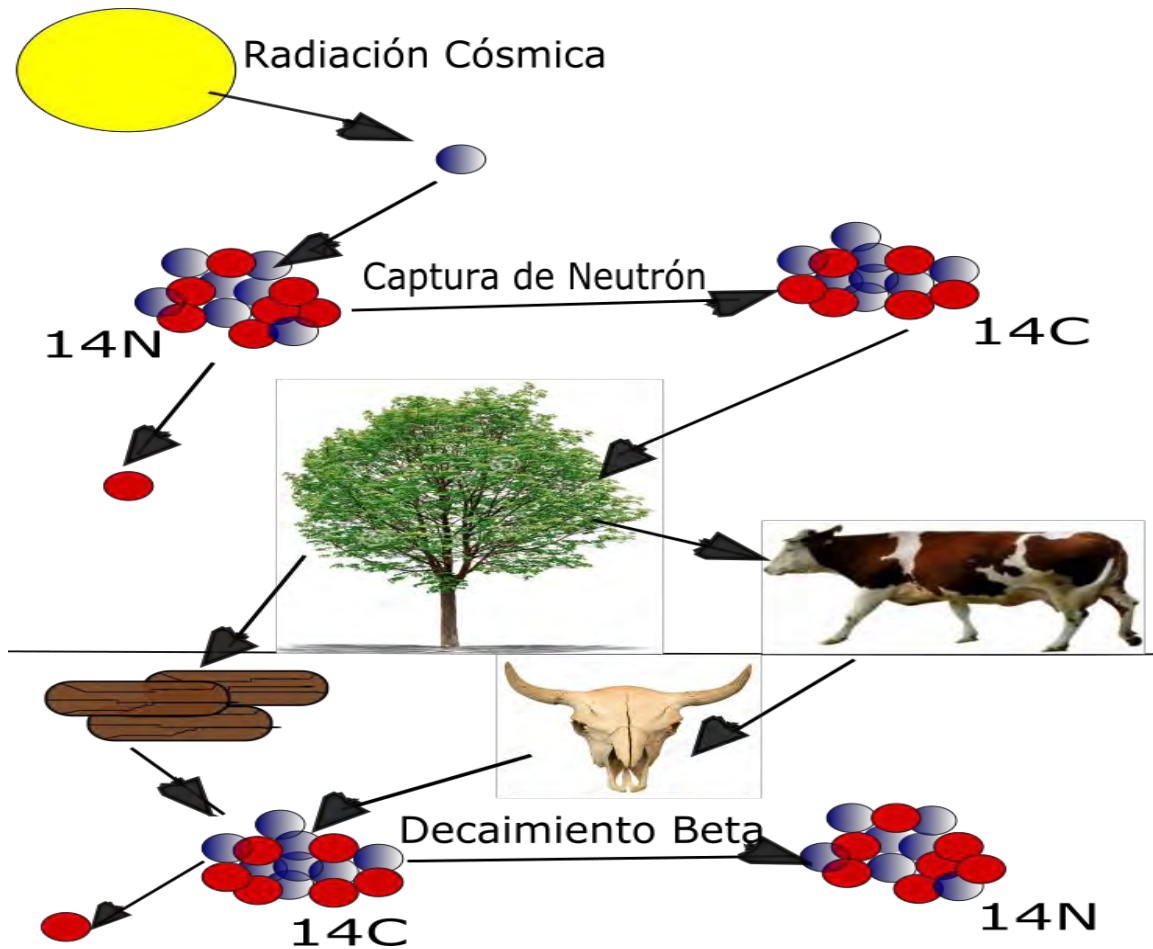


Imagen 6 : Diagrama del Proceso de formación, absorción y Decaimiento de <sup>14</sup>C

Existe entonces una relación entre el bióxido de carbono y el radiocarbono, tal relación implica la disminución de este último y es referido constantemente como Efecto Suess[12]. Para determinar la concentración CO<sub>2</sub> en función de la concentración de <sup>14</sup>C, es necesario adentrarnos en la composición isotópica del CO<sub>2</sub>:

$$C = C_{atm} + C_{bio} + C_{foss} \dots\dots\dots(2)$$

$$C(\Delta 14C + 1000) = C_{atm}(\Delta 14C_{atm} + 1000) + C_{bio}(\Delta 14C_{bio} + 1000) + C_{foss}(\Delta 14C_{foss} + 1000) \dots\dots\dots(3)$$

Dónde C es la concentración de CO<sub>2</sub> (ppm V);  $\Delta^{14}\text{C}$  es la concentración de radiocarbono (por mil); atm, bio y foss constituyen respectivamente, los factores de fondo, biogénicos y combustibles fósiles[13]. Ya que la concentración de <sup>14</sup>C en la atmósfera de las grandes ciudades, depende principalmente de las emisiones de CO<sub>2</sub> procedentes de la quema de combustibles fósiles[14], la concentración de CO<sub>2</sub> producida a partir de la emisión de combustibles fósiles, se calcula asumiendo el valor de la concentración de <sup>14</sup>C fósil como cero [15]. Este supuesto reduce el factor de fósil de la siguiente manera:

$$C_{foss} = C_{BG} \frac{\Delta^{14}C_{BG} - \Delta^{14}C}{\Delta^{14}C_{BG} + 1000} \dots\dots\dots(4)$$

Donde C<sub>BG</sub> es la concentración de CO<sub>2</sub> en la zona de aire limpio (ppmv),  $\Delta^{14}C_{BG}$  es la concentración de radiocarbono en la zona de aire limpio '(por mil) y  $\Delta^{14}C$  es la concentración de radiocarbono en el área de estudio (por mil). Es así como a medida que la concentración de CO<sub>2</sub> aumenta, la concentración de <sup>14</sup>C disminuye[16].

Una disciplina que estudia los cambios ambientales del pasado, que se fundamenta en el análisis de los anillos de crecimiento anual de los árboles, se conoce como dendrocronología. Etimológicamente *Dendro* se refiere a árbol, y *cronos*, tiempo y *logos*, estudio de; es decir, el fechado de los anillos anuales de crecimiento y su relación con variables climáticas y de origen antrópico[17]. El análisis sustancial se basa en que, el crecimiento radial de las especies leñosas es rítmico y de forma anual de acuerdo a condiciones ambientales determinadas por las estaciones del



año. Así, a cada anillo de crecimiento se le puede asignar un año calendario específico.



**Imagen 7: Muestra de anillos anuales, Durango, sierra del Nayar.**

Sin embargo, es importante destacar que el crecimiento de los árboles es un resultado que integra un conjunto de estímulos ambientales biológicos y geofísicos, e incorpora esa información en la estructura de sus anillos, convirtiéndolos así, en verdaderos archivos ambientales[18]. Para la obtención de testigos o núcleos de árboles, se utilizan taladros de incremento, con los que se extrae una pequeña porción radial de los anillos de crecimiento de un grupo de árboles en una población objetivo.

Con esta información natural, se construye una cronología de ancho de anillos, la cual representa la respuesta en crecimiento de los árboles a una o más variables ambientales( ver imagen 7) precipitación y temperatura, por ejemplo [19][20]. En vista de que el crecimiento de los árboles puede estar influenciado por muchas variables, es necesario utilizar técnicas específicas para descifrar procesos ecológicos particulares y discriminar las variables que no son de interés al estudio.

Finalmente las especies y lugares donde se realizan las colectas de testigos, se seleccionan según el objetivo del estudio. Por ejemplo, si queremos realizar reconstrucciones de temperatura, los muestreos se establecen en bosques situados cerca del límite altitudinal de la vegetación, donde la precipitación es adecuada, pero donde la temperatura constituye el factor más limitante del crecimiento; en cambio, si el objetivo es reconstruir la precipitación [21], se selecciona arbolado donde el factor más limitante para su crecimiento sea la precipitación; esta situación generalmente se presenta en arbolado presente en bosques de climas templados y semiáridos.

El estudio de anillos de crecimiento de los árboles se ha implementado en variadas áreas científicas. Dentro de las diferentes aplicaciones de la dendrocronología podemos mencionar:

Climatología: reconstrucciones con resolución anual y estacional de precipitación, temperatura, retrocesos de glaciares y fenómenos oceánico-atmosféricos (ENSO, PDO, AMO, NAMS) para los últimos 1000 años.

Ecología: dinámica de poblaciones y comunidades arbóreas, estructura etarias de bosques, patrones temporales y espaciales de establecimiento de especies, y fechado de perturbaciones como caídas de árboles y de incendios.

Geomorfología: Datación de retroceso de glaciares, deslizamientos de tierra, erupciones volcánicas y terremotos.

Arqueología: Datación de sitios arqueológicos.

## **I.4 Fraccionamiento isotópico**

El fraccionamiento isotópico del carbono es un proceso que ocurre durante las reacciones químicas y físicas, este efecto debe tenerse en cuenta en la mayoría de las mediciones de radiocarbono. El efecto de este fraccionamiento es una separación parcial de los diferentes isótopos que resulta en el enriquecimiento de un isótopo con relación al otro[22]. En las reacciones químicas, esta diferencia puede ocasionar ligeras diferencias entre las constantes de equilibrio para una reacción química particular.

La evaporación, condensación y difusión térmica pueden ocasionar fraccionamientos significativos. El fraccionamiento en el ciclo del carbono se produce cuando el carbono se transfiere de una parte del ecosistema a otro, como por ejemplo, cuando el CO<sub>2</sub> es absorbido por las hojas de los árboles y en las plantas durante el proceso de fotosíntesis, relativamente se absorbe más <sup>12</sup>C que <sup>13</sup>C y más <sup>13</sup>C que <sup>14</sup>C[13][12]. En comparación con el <sup>13</sup>C, <sup>12</sup>C.

La evaporación, la condensación y la difusión térmica también pueden resultar en el fraccionamiento significativo. En el ciclo del carbono isotópico, el fraccionamiento se produce cuando el carbono se transfiere de una parte del ecosistema a otro. Como ejemplo, cuando el CO<sub>2</sub> es absorbido por las hojas de los árboles y en las plantas durante el proceso de fotosíntesis, relativamente más <sup>12</sup>C se absorbe en comparación con el <sup>13</sup>C, y el <sup>13</sup>C se absorbe a un grado superior a

$^{14}\text{C}$ . Esto también significa que la actividad específica de carbono en, por ejemplo una hoja es menor que la actividad específica de  $\text{CO}_2$  atmosférico. El fraccionamiento también puede ocurrir en el laboratorio como en la combustión incompleta o reducción.

## I.4 Estándares

Para determinar la radioactividad residual es necesario comparar esta actividad con un estándar moderno y un blanco cuya actividad sea conocida.

- Estándar moderno

El principal estándar moderno de radiocarbono es el ácido oxálico (OXAI,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ). Con una designación N.I.S.T SRM -4990 B denominado HOx1. El ácido oxálico de 1950 representa el 95% de la actividad del estándar absoluto de radiocarbono que es una madera de 1980. Esta madera fue elegida como standard de radiocarbono ya que estaba creciendo antes de los efectos de los combustibles fósiles durante la revolución industrial. Esta actividad es corregida por la desintegración radioactiva de 1950. De esta forma se considera que el año de 1950 es el año 0 BP por convención en datación de radiocarbono.

Sin embargo, este ácido oxálico ya no está disponible comercialmente, por lo que se utilizó otro estándar cuando este empezó a escasear. Este es el ácido oxálico II OXAII (HOx 2, N.I.S.T- SRM 4990 C), el cual se generó a partir de un cultivo de remolacha de 1977[23]. De esta manera, en la década de 1980 un grupo de 12 laboratorios mide la relación entre estos dos estándares y determina que la actividad del OXAII es de  $1.2933 \pm 0.001$  del OXAI

- Blanco

Es de vital importancia para un laboratorio de radiocarbono conocer la contribución de la actividad de una muestra no radioactiva. Ya que esta actividad es adicional y se debe quitar de los cálculos. Con el fin de fijar las cuentas ocasionados por el fondo y evaluar los límites de detección de la técnica, estos blancos son medidos en

las mismas condiciones que las muestras normales. Estos blancos, por lo general consisten en muestras geológicas de edad infinita, como el carbón mineral, lignito, piedra caliza, carbonatos antiguos, mármol o madera de pantano (swamp Wood)[23]. Con la medida de la actividad de estos blancos, la radioactividad presente en una muestra de edad desconocida puede ser usada para encontrar y deducir su edad.

Los blancos utilizados en este trabajo consistieron de muestras de grafito comercial (Alfae Aesar) y de carbón fósil (Pukahontas) proveniente de Brasil y suministrado por el Laboratorio Nacional de Argonne, en los Estados Unidos.

### I.5 Normalización de Radiocarbono

Para obtener datos fidedignos en la concentración de <sup>14</sup>C [24] , se comparan la actividad por AMS obtenida de un material, con los obtenidos de un Estandar el OXII.

El procedimiento llamado de normalización se describe a continuación:

$$C - 13 = \left( \frac{\frac{^{13}C}{^{12}C}_s - \frac{^{13}C}{^{12}C}_{ref}}{\frac{^{13}C}{^{12}C}_{ref}} \right) \times 1000\% = 1000 \left[ \frac{\langle \frac{^{13}C}{^{12}C} \rangle_s \left( 1 - \frac{17.6}{1000} \right)}{\frac{^{13}C}{^{12}C}_{ref}} - 1 \right] \dots\dots\dots(5)$$

El error de la

Denotando  $\langle \frac{^{13}C}{^{12}C} \rangle = \frac{\sum \left( \frac{^{13}C}{^{12}C} \right) * ^{12}C_{cu}}{\sum ^{12}C_{cu}}$ , la media aritmética ponderada.

Para los sufijos usaremos la notación ref (referencia), cur (corriente μA), s (simple-muestra) y blk (blanco).

$$R_f(A) = \left( \frac{^{14}C}{^{12}C} \right)_a \left( \frac{0.975}{1 + \frac{C-13}{1000}} \right) \dots\dots\dots(6)$$

Es decir si A=blk, hablamos del blanco, por ejemplo

$$R_f(blk) = \left( \frac{^{14}C}{^{12}C} \right)_{blk} \left( \frac{0.975}{1 + \frac{C-13}{1000}} \right) \dots\dots\dots(7)$$

Para la desviación estándar:

$$\sigma(B) = \sqrt{\frac{\sum(B-\langle B \rangle)^2 ({}^{12}\text{C}_{Cur})}{\sum {}^{12}\text{C}_{Cur}}} \dots\dots\dots (8)$$

Denotando B como una magnitud cualquiera, ya sea  ${}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ , Rf entre otras

Para

$$\sigma_{ref} = \sigma \left( \frac{{}^{13}\text{C}}{{}^{12}\text{C}} \right)_{ref} \dots\dots\dots (9)$$

Entonces el error para el fraccionamiento quedaría como

$$Error( C - 13) = (1000 * C - 13) \sqrt{\left( \frac{\sigma}{\left( \frac{{}^{13}\text{C}}{{}^{12}\text{C}} \right)_s} \right)^2 + \left( \frac{\sigma_{ref}}{\left( \frac{{}^{13}\text{C}}{{}^{12}\text{C}} \right)_{ref}} \right)^2} \dots\dots\dots (10)$$

Donde

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum \left( \left( \frac{{}^{13}\text{C}}{{}^{12}\text{C}} \right)_s - \left( \frac{{}^{13}\text{C}}{{}^{12}\text{C}} \right)' \right)^2}{\sum ({}^{12}\text{C}_{cu})}} / N - 1 \dots\dots\dots (11)$$

Para determinar la fracción moderna de  ${}^{14}\text{C}$  de una muestra

$$R_{f,bl}(s) = R_f(s) - R_f(blk) \dots\dots\dots (12)$$

$$F_M = 100 \frac{\langle R_{f,bl}(s) \rangle}{\langle R_{f,bl}(ref) \rangle * 0.7459} \dots\dots\dots (13)$$

Una de las partes más importantes de estos procedimientos es el reporte de los errores de Fm, por lo que se toman generalmente los máximos ya sea de las desviaciones estándar, errores estadísticos entre otros.

El error estadístico SE

$$SE = \frac{\langle \frac{^{13}C}{^{12}C} \rangle}{\sum ^{14}C counts} \dots \dots \dots (14)$$

$E_f$  va a ser el máximo de (SE y  $\sigma$  )

Error final corregido por el blanco

$$E_{f,bl} = \sqrt{E^2_f + \sigma^2_{ref}(blk)} \dots \dots \dots (15)$$

Finalmente el error de la fracción moderna de carbono quedara definido como:

$$E_{Fm} = \max \left( 0.003Fm, Fm * \sqrt{\left( \frac{E_{f,bl}}{\langle R_{f,bl}(s) \rangle} \right)^2 + \left( \frac{\sigma_{R_{f,bl}(Ref)}}{\langle R_{f,bl}(ref) \rangle} \right)^2} \right) \dots \dots \dots (16)$$

## I.6 Técnica de AMS.

El primer instrumento similar a un espectrómetro de masas fue descrito en 1899 por el científico inglés J. J. Thomson, que estaba interesado en medir la relación masa-carga del electrón. En 1918 y 1919, A. J. Dempster y F. W. Aston construyeron los primeros instrumentos capaces de actuar como un espectrómetro de masas, a partir de la relación masa/carga de los iones[25].

La Espectrometría de Masas con Aceleradores (AMS), es una técnica ultra-sensitiva para el análisis isotópico de los átomos de una muestra. Los átomos, son ionizados, acelerados a altas energías y separados de acuerdo a su momento, carga y energía. Una vez separados pueden ser identificados por su masa, número atómico y contado individualmente.

El origen de esta técnica se remonta a la aparición de los primeros ciclotrones, que aprovecha la propiedad del movimiento de una partícula cargada influida por un

campo magnético perpendicular; estas partículas describen trayectorias en función del radio de curvatura  $\rho$ .

$$\rho = \frac{\sqrt{2 \cdot M \cdot E}}{q \cdot B} \dots \dots \dots (17)$$

Siendo B el campo magnético, M la masa de la partícula, E su energía y q la carga de la misma. La diferencia entre los radios se aprovecha para separar iones con la misma carga y energía pero con distinta masa. La introducción de los deflectores capaces de separar iones con energía o velocidades diferentes aplicando diferentes tipos de campos hacen posible determinar otras magnitudes cinemáticas de las partículas que aporten datos para su identificación. Los deflectores usados tradicionalmente para la aplicación de estos campos son:

#### Deflector magnético

Selecciona las partículas en función de su rigidez magnética ( $\vec{B} \cdot \rho$ ), lo que se traduce en una selección del momento lineal de las mismas,  $\vec{\rho}$ . suele emplearse de la siguiente forma:

$$\vec{B} \cdot \rho = \frac{\sqrt{2ME}}{q} \rightarrow \frac{B^2 \rho^2}{2} = \frac{ME}{q^2} \dots \dots \dots (18)$$

#### Deflectores electrostático

En él se seleccionan las partículas según su rigidez eléctrica ( $\vec{\varepsilon} \cdot \vec{\rho}$ ). Si la fuerza centrífuga se iguala a la fuerza eléctrica se tiene  $\frac{mv^2}{\rho} = \vec{\varepsilon} \cdot \vec{\rho}$  y de aquí se obtiene la expresión:

$$\vec{\varepsilon} \cdot \vec{\rho} = \frac{2E}{q} \dots \dots \dots (19)$$

Siendo  $\varepsilon$  el campo eléctrico.

Mediante la aplicación adecuada de estos filtros electromagnéticos, es posible seleccionar partículas con unos valores concreto momento y energía  $\left(\frac{E}{q}, \frac{M}{q}\right)$ .

Sin embargo, este punto de corte está sujeto a la resolución de los analizadores, lo que provoca que posean cierto grosor y no posea dimensión nula. Además, la sensibilidad de la técnica para detectar determinados tipos de partículas se ve perjudicada por la aparición de fuentes de fondo tales como iones con los mismos valores de  $\left(\frac{E}{q}, \frac{M}{q}\right)$  que el isótopo a analizar, moléculas o isobaros con la misma masa que el isótopo buscado o procesos de dispersión o cambio de carga.

Por estos motivos la técnica de AMS toma estos filtros tradicionales y agrega la posibilidad de trabajar con altas energías con ayuda de un acelerador, generalmente tipo Tándem Van de Graaf, lo que permite reducir el fondo molecular dentro del acelerador mediante el proceso de *stripping* y alcanzar energías que permitan aprovechar nuevas propiedades cinemáticas de las partículas para ser medidas en detectores nucleares.

Cuando los componentes del haz objeto de análisis, extraídos de la fuente de iones en forma aniónica  $X^-$ , supera los distintos filtros cinemáticos  $\left(\frac{E}{q}, \frac{M}{q}\right)$ , penetran en el acelerador y se ven atraídos por su potencial positivo  $V_t$ , adquiriendo una energía dada por:

$$E(eV) = e(V_f + V_t) \dots \dots \dots (20)$$

Donde  $e$  es la carga del electrón y  $V_f$  es el potencial eléctrico de la extracción de la fuente de iones, expresado en voltios.

Una vez que los iones entran en el acelerador sufren procesos de intercambio de carga y ven modificada su polaridad  $X^{n+}$  al interaccionar con un determinado material, proceso de *stripping*.



En este punto el haz positivo resultante se ve repelido por el potencial de la terminal, de forma que a la salida del acelerador la componente de carga  $n=q$  tendrá asociada una energía dada por la expresión.



$$E(eV) = V_f + V_t + qV_t = V_f + (1 + q)V_t \dots \dots \dots (22)$$

De esta forma la selección final de las masas, se realiza entre los componentes del haz en un estado de carga concreto combinando deflectores magnéticos y u detector de partículas. Si además, añadimos un deflector electrostático, estamos seleccionando el estado de carga ya que su rigidez eléctrica pasa a depender explícitamente de ella según la siguiente ecuación.

$$\varepsilon\rho = \frac{E}{q} = \left(1 + \frac{1}{q}\right) V_t + \frac{V_f}{q} \dots \dots \dots (23)$$

Introducir mayor energía posibilita el conteo de las partículas que llegan al final del sistema mediante detectores nucleares, pudiendo distinguir aquellas que no son del radionúclido de interés mediante su energía y su poder de frenado.

## II. Descripción del dispositivo experimental

LEMA es el primer laboratorio dedicado a la preparación de muestras y espectrometría de masas con aceleradores (EMA) en Latinoamérica. En él es posible realizar análisis y cuantificar radioisótopos cosmogénicos ligeros como  $^{14}\text{C}$ ,  $^{10}\text{Be}$  y  $^{26}\text{Al}$ ; además de pesados como el  $^{129}\text{I}$  y Pu. Las aplicaciones de EMA van de la física nuclear a la medicina, pasando por química, biología, arqueología y geología.

### II.1 Preparación de muestras

Para someter las muestras a la técnica de AMS, es necesario un proceso previo, el cual consiste en separar el Carbono total de la muestra de los demás elementos presentes en la misma. De esta forma, la muestra grafitizada puede ser analizada en AMS y determinar su radioactividad residual.

### II.1.1 Extracción de Celulosa

La celulosa es el componente principal del tejido vegetal, firma indeleble de la presencia de  $^{14}\text{C}$ , por lo que la extracción de esta garantiza el obtener información fidedigna del radioisótopo, eliminando por completo contaminantes externos. Dicha extracción, se basa en un proceso conocido como, Base-Acido-Base, el proceso a detalle se aborda en el apéndice 1.

### II.1.2 Proceso de Grafitización

Para el análisis de los isotopos de carbono por AMS, las muestras tienen que ser de carbono puro, es decir grafito. La muestra son quemadas para producir  $\text{CO}_2$  y luego reducida para obtener el grafito puro. En el equipo automatizado de grafitización AGE III [26], este proceso previo se divide en dos, la primera parte, se lleva a cabo en un analizador elemental, en el cual se lleva a cabo la combustión de la muestra para separar los gases de reacción, en este caso el  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$ [27].

Las muestras se pesan y depositan dentro del analizador elemental (imagen 8), en el que cada muestra se deposita dentro de un crisol de combustión, donde se quema a  $950^\circ\text{C}$  y posteriormente se acarrea por un gas inerte  $\text{He}$ [28]. Subsecuentemente esta mezcla de gases, se inyecta en un tubo de reducción, donde se realiza el análisis de  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{SO}_2$  junto con el gas  $\text{He}$  y alternativamente  $\text{Ar}$  como acarreadores.



### Imagen 8: Analizador Elemental Vario Micro Cube

Esta mezcla de gases es finalmente separada en sus componentes en una columna TPD (Temperature Programmed Desorption) y pasados por un termistor, para medir su conductividad térmica en un detector de termo conductividad (TCD). EL flujo de los gases dentro de estas cámaras está totalmente controlado, dando condiciones de presión muy estables para determinar las concentraciones molares de la muestra.

Dentro de los tubos de separación, donde el  $N_2$  fluye libremente y los gases  $CO_2$ ,  $H_2O$  y  $SO_2$  son absorbidos dentro de la columna. Esto permite la primera detección del flujo de  $N_2$ . Posteriormente, la columna incrementa su temperatura rápidamente a  $60^\circ C$  para liberar  $CO_2$ , a  $100^\circ C$  libera el  $H_2O$  y finalmente a  $200^\circ C$  libera el  $SO_2$ . Todo detectado en el TCD.

Una vez separado el  $CO_2$  del resto de los gases este es inyectado al equipo de grafitización AGE 3 (Imagen 9). Donde el  $CO_2$  es atrapado en una trampa de zeolita y posteriormente inyectado a cada uno de los reactores en condición de vacío. Estos reactores están previamente acondicionados con una masa de Fe reducido.

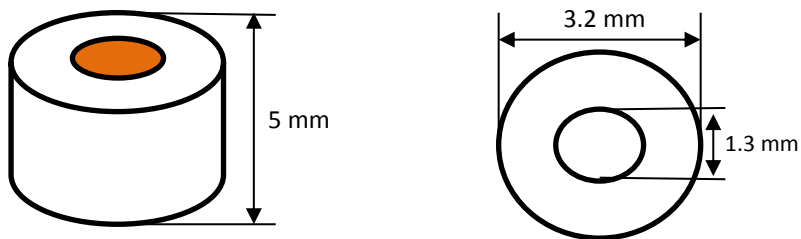


**Imagen 9: Equipo de Grafitización automatizada AGE 3**

Ya que los reactores tienen un volumen determinado de  $\text{CO}_2$ , el sistema inyecta otro volumen de  $\text{H}_2$  que servirá como catalizador durante la reacción. Entre cada proceso de inyección de  $\text{CO}_2$  dentro de los reactores la trampa de zeolita es regenerada y limpiada mediante la aplicación de Ar y calor, esto servirá para eliminar los efectos de memoria que el sistema pueda tener entre muestras.

Posteriormente en las cámaras de reacción, los hornos suben a una temperatura de  $580^\circ\text{C}$  y el proceso de grafitización se efectúa según la siguiente reacción:

$\text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{Fe} \rightarrow \text{FeO} + \text{H}_2\text{O} + \text{C}$  Lo que nos da finalmente una suerte de pastilla de FeO y C en estado de grafito que es prensada en un cátodo de aluminio y posteriormente se colocada en el carrusel de la fuente de iones.



**Imagen 10: Modelo esquemático Cátodo de Aluminio**

## II.2 Laboratorio de Espectroscopia de Masas con Aceleradores LEMA

Podemos describir mejor el sistema AMS dividiéndolo en tres partes: zona de baja energía, acelerador y zona de alta energía.

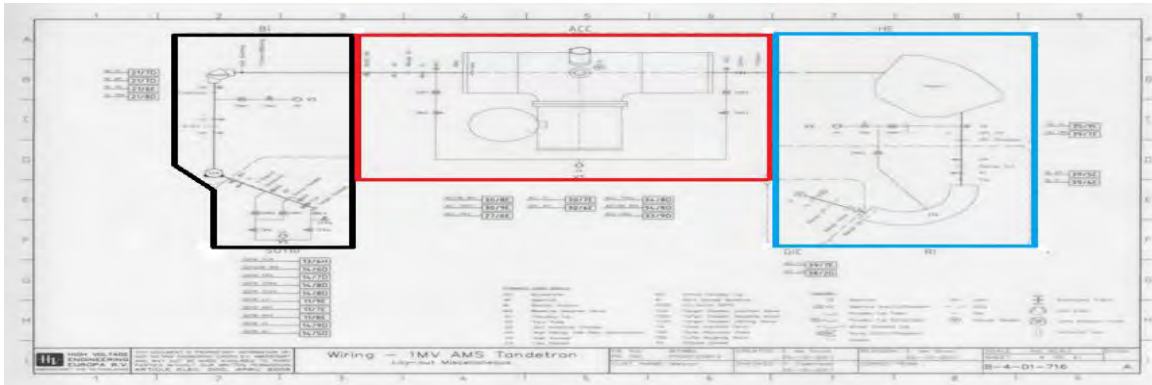


Imagen 11: Esquema sistema AMS, negro: zona de baja energía, Rojo: acelerador, Azul: zona de alta energía.

### II.2.1 Zona de Baja Energía

Está formada por la fuente de iones, donde se insertan las muestras a analizar y se generan los iones que componen el haz motivo de estudio, y el Sistema de Inyección, compuesto por un conjunto de elementos cuyo objetivo es realizar una primera selección de masas y transportar el haz hasta la entrada del acelerador.

La fuente está basada en el fenómeno de *sputtering* y está compuesta por un reservorio de Cs, un ionizador y un electrodo de extracción. Así, el reservorio de Cs es calentado hasta alcanzar la temperatura de vaporización de este elemento, de modo que adherido a la superficie de un ionizador a altas temperaturas. Como el Cs es el elemento con el primer potencial de ionización más bajo, los átomos del elemento en el vapor son ionizados y, por la diferencia de potencial entre el ionizador y la muestra, se forma un haz de iones de  $\text{Cs}^+$  que incide sobre el material a analizar. Aquí es donde se produce el proceso de *sputtering*, que da lugar a la extracción de un haz de iones negativos[29].

Tras la extracción de los iones de la fuente, se utiliza un deflector tipo esférico con dos placas paralelas conectadas cada una, a una fuente de tensión. Un ion que

penetre en el campo entre ambas placas deberá tener una energía dada por la ecuación:

$$E = \frac{qU}{d} (r_1 r_2)^{1/2} \dots \dots \dots (24)$$

Siendo U el potencial al que están sometidas las placas,  $d = r_1 - r_2$  y  $(r_1, r_2)$  los radios de las mismas. Así se separan los iones que cumplen  $EM/q^2 = \text{cte}$ , donde M es la masa del isotopo seleccionado.

### II.2.2 Acelerador

En su interior se produce la aceleración de los iones del haz que ha superado los filtros cinemáticos de la zona de baja energía y el proceso de stripping, por el cual se eliminan las moléculas.

Los aceleradores tándem son los que comúnmente se usan en AMS. Pertenecen a la familia de los aceleradores electrostáticos, donde las partículas son aceleradas por un campo eléctrico estático. En la zona de la terminal es donde tiene lugar el proceso de *stripping*, por el cual los iones negativos inyectados pierden parte de sus electrones sufriendo un cambio de carga y siendo, de esta forma, acelerados una segunda fase. El diseño del Tandetrón usado en el Lema es de tipo Cockroft-Walton[30].

En este modelo, el campo eléctrico permanece constante en el interior de los tubos de aceleración, gracias a una serie de resistencias en serie que conectan la entrada y salida de los mismos.

La energía de trabajo en AMS está en el rango de los MeV, lo que obliga a generar potenciales en la terminal de orden de MV. Para aislar el acelerador del medio externo se monta en un tanque que se rellena de un gas aislante, generalmente se hace uso de hexafloruro de azufre ( $\text{SF}_6$ ), de modo que, se evita la ruptura dieléctrica del medio.

El proceso de *stripping* tiene lugar en la terminal del acelerador, dentro del canal del mismo nombre y consiste en pasar el haz a través de un conducto relleno con gas

(normalmente Ar, O<sub>2</sub> o CO<sub>2</sub>). En este se produce una serie de reacciones de intercambio de carga, que originan una pérdida de carga de los iones que componen el haz y como consecuencias estas adquirirán una carga positiva.

Otro factor a tener en cuenta es la ruptura de moléculas que proporciona este proceso y que es imprescindible para la supresión del fondo molecular o para obtener el ion deseado en el caso de inyectar iones moleculares dentro del acelerador. Se sabe que las moléculas no sobreviven a estados de carga por encima de 3+ [13] y trabajando en AMS de alta energía pueden alcanzarse fácilmente estos valores superiores.

La distribución de estados de carga de un haz iónico atravesando un material blanco fluctúa como resultado de posibles sucesos de captura o pérdida de electrones. La probabilidad de que el proyectil cambie su estado de carga de  $q$  a  $q'$  en una colisión simple viene dado por la sección eficaz de cambio de carga  $\sigma_{qq'}$ . La fracción de iones  $\psi_{q'}$  que se encuentran en un estado de carga que tras atravesar un medio de espesor  $x$  vendrá dado por un sistema de ecuaciones diferenciales lineales

$$\frac{d\psi_{q'}(x)}{dx} = \sum_{q \neq q'} (\sigma_{qq'}\psi_q(x) - \sigma_{q'q}\psi_{q'}(x)) \dots \dots \dots (25)$$

### II.2.3 Zona de Alta Energía.

La selección final de masas, se realiza mediante deflectores magnéticos, eléctricos y detectores de partículas. Al igual que en la zona de baja energía, el tipo de análisis esencial en esta zona es el de la masa de los iones, para lo cual, se usan deflectores magnéticos. Sin embargo, para evitar posibles indeterminaciones en  $EM/q^2$  procedentes de fragmentos moleculares, se hace un doble análisis, disponiendo inmediatamente de un deflector magnético acompañado de un ESA.

Sin embargo, entre estos dos deflectores se hace el análisis de los isotopos estables, como las trayectorias saliendo del deflector magnético de alta energía son

diferentes, se colocan cámaras de Faraday para detectar estos isotopos, indispensables para el análisis en AMS.

Finalmente Para llevar a cabo la discriminación final de los iones de interés frente a los elementos de fondo que hayan pasado todos los filtros previos, se utilizan detectores que miden distintas propiedades físicas de las partículas.

El detector es de gas, de manera que se produce una ionización cuando las partículas interactúan. Mediante la aplicación de un campo eléctrico es posible recolectar la carga producida, que debe ser proporcional a la energía depositada por el ion.

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi}{m_e c^2} \cdot \frac{nZ^2}{\beta^2} \cdot \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \cdot \left[ \ln\left(\frac{2m_e c^2 \beta^2}{I \cdot (1 - \beta^2)}\right) - \beta^2 \right] \dots \dots \dots (26)$$

Donde c es la velocidad de la luz,  $\epsilon_0$  la permitividad del vacío,  $\beta = v/c$ ,  $m_e$  la masa del electrón, y la densidad electrónica del material n :

$$n = \frac{N_A \cdot Z \cdot \rho}{M_u} \dots \dots \dots (27)$$

Siendo Z el número atómico,  $N_A$  la constante de Avogadro y  $M_u$  la constante de masa molar. Dado que el poder de frenado depende directamente del número atómico Z es posible considerar este detector como el último filtro del sistema



### III. Datos

La muestra seleccionada para el análisis de la concentración de  $^{14}\text{C}$  en una zona limpia, fue un núcleo perteneciente a la especie *Pseudotsuga menziesii* en la Sierra Madre Occidental, sitio Sierra del Nayar, Durango ( $23^{\circ}$ ,  $27'$ ,  $10.8''$ ,  $104^{\circ}$ ,  $50'$ ,  $27.6''$ )

Tabla 1:  $F^{14}\text{C}$  y  $\Delta^{14}\text{C}$  para anillos anuales de Sierra del Nayar, Durango.

<i>Lab. code</i>	<i>Year</i>	$F^{14}\text{C} \pm 1\sigma$	$\Delta^{14}\text{C} \pm 1\sigma (\text{‰})$
LEMA-336	1955.5	1.005±0.0026	4.3±2.6
LEMA -337	1956.5	1.051±0.0030	50.2±3.0
LEMA -338	1957.5	1.096±0.0036	95.0±3.6
LEMA -339	1958.5	1.205±0.0037	203.7±3.7
LEMA -340	1959.5	1.211±0.0037	209.6±3.7
LEMA-341	1960.5	1.207±0.0038	205.4±3.8
LEMA-342	1961.5	1.293±0.0038	291.2±3.8
LEMA-343	1962.5	1.405±0.0037	402.9±3.7
LEMA-344	1963.5	1.73±0.0042	727.2±4.2
LEMA-345	1964.5	1.722±0.0043	718.9±4.3
LEMA-346	1965.5	1.693±0.0044	689.8±4.4
LEMA-348	1967.5	1.633±0.0043	629.5±4.3
LEMA-349	1968.5	1.595±0.0041	591.4±4.1
LEMA-350	1969.5	1.56±0.0038	556.3±3.8
LEMA-351	1970.5	1.536±0.0042	532.1±4.2
LEMA-352	1975.5	1.402±0.0037	397.6±3.7
LEMA-353	1980.5	1.287±0.0037	282.2±3.7
LEMA-354	1985.5	1.216±0.0034	210.7±3.4
LEMA-355	1990.5	1.158±0.0031	152.3±3.1
LEMA-356	1995.5	1.132±0.0038	125.7±3.8
LEMA-357	2000.5	1.09±0.0038	83.3±3.8

Como se puede apreciar en la tabla 1, se realizó un análisis anual para el periodo de 1955 a 1970, debido al aumento considerable de  $^{14}\text{C}$  artificial consecuencia de las detonaciones de bombas nucleares, posteriormente el análisis se centró en hacerlo para lapsos de cinco años, ya que la curva comienza a adquirir un comportamiento monótono decreciente.

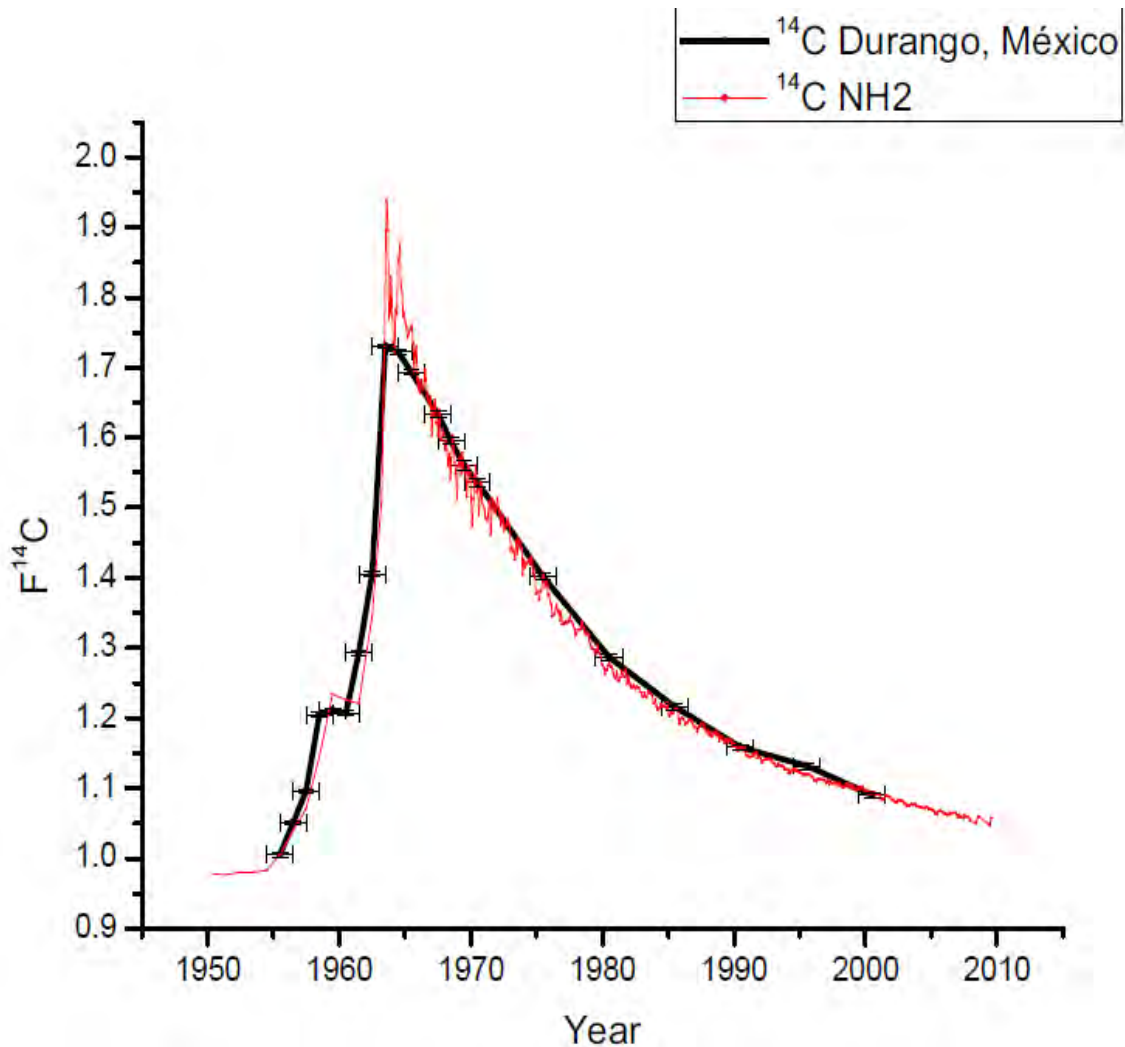


Imagen 12 : Comparación de curva característica de Fracción moderna de  $^{14}\text{C}$  para el hemisferio norte zona 2 (rojo), con la curva obtenida para el sitio Sierra del Nayar, Durango (negro).

Observando la Curva obtenida para la sierra del Nayar en Durango, se denotan varios aspectos importantes; el primero, es la increíble precisión con la que se

ajusta a la curva característica del Hemisferio Norte Zona 2 con tan solo una diferencia promedio del .61 %, una diferencia adjudicada a la concentración máxima de  $F^{14}C$ , ya que comúnmente para esta zona, el valor máximo se encuentra en el año de 1963.

Sin embargo, la problemática puede ser omitida, al entender que la curva característica tiene una resolución mensual, mientras que el análisis dendrocronológico solo permite acceder a lapsos de seis meses. Aunque los máximos valores coinciden anualmente, no sucede lo mismo para la concentración de  $F^{14}C$ , ya que las variaciones que el máximo presenta para el año 1963, en nuestro caso se promedian, atenuando el valor máximo.

El siguiente aspecto de vital importancia, fue la validación de los métodos de análisis en LEMA, ya que los resultados obtenidos, se sustentarían para una zona con características totalmente distintas, como lo es la ciudad de México, específicamente para El Bosque de Chapultepec. La muestra de la especie seleccionada para este análisis fue *taxodium mucronatum*, (19°, 25', 15.6", 99°, 10', 58.8")

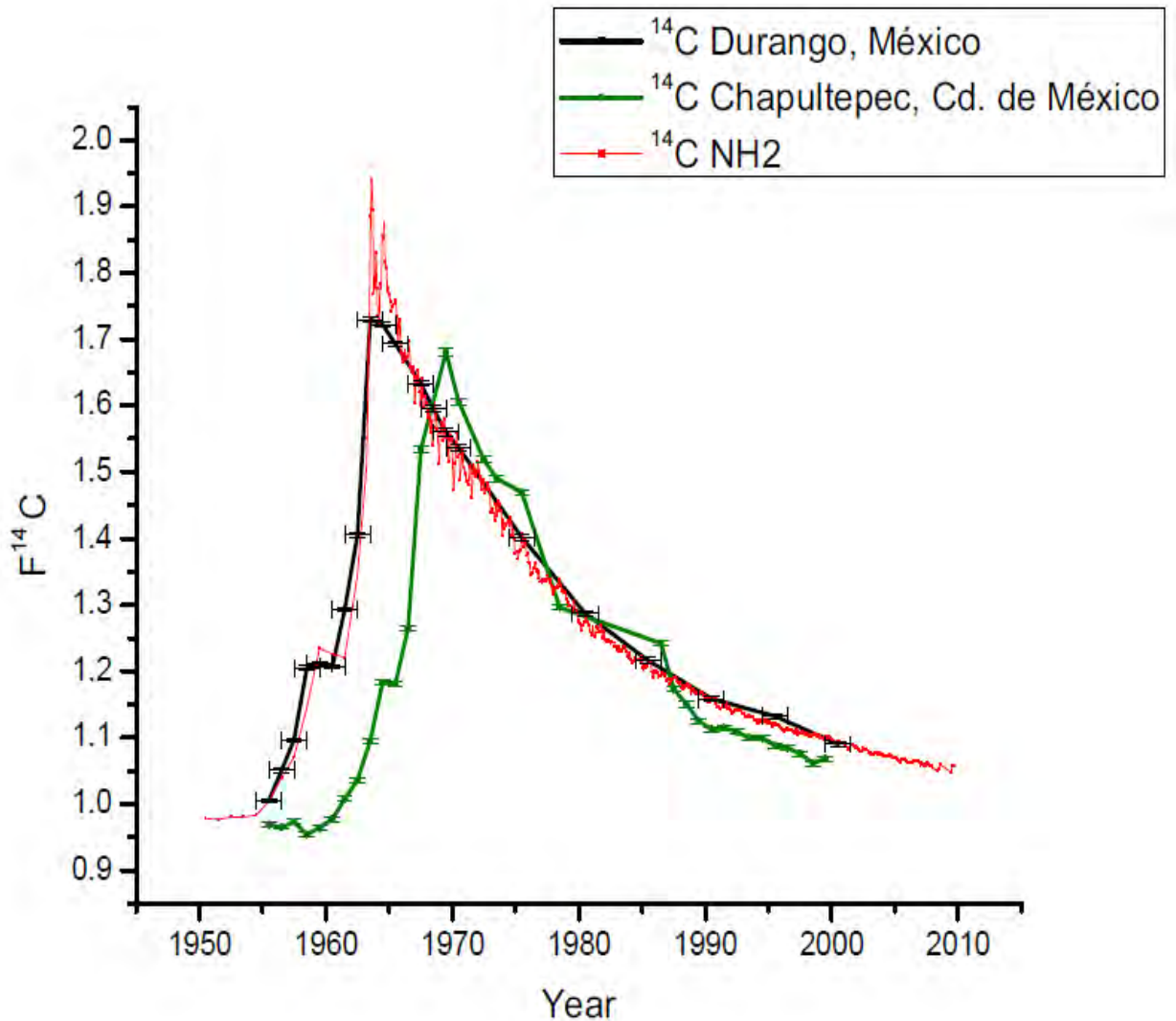
Tabla 2:  $F^{14}C$  y  $\Delta^{14}C$  para anillos anuales de Chapultepec, Cd. de México

Lab Code	Year	$F^{14}C \pm 1\sigma$	$\Delta^{14}C \pm 1\sigma$ (‰)
LEMA -467	1955.5	0.968±0.003	-31.091±3.0
LEMA -468	1956.5	0.964±0.003	-35.251±3.0
LEMA -469	1957.5	0.973±0.0031	-26.851±3.1
LEMA -470	1958.5	0.954±0.0035	-46.365±3.5
LEMA -471	1959.5	0.963±0.0033	-36.858±3.3
LEMA -472	1960.5	0.977±0.0031	-23.473±3.1
LEMA -473	1961.5	1.007±0.0032	7.015±3.2
LEMA -474	1962.5	1.035±0.0036	34.578±3.6
LEMA -475	1963.5	1.094±0.0033	93.866±3.3
LEMA -476	1964.5	1.182±0.0036	181.499±3.6
LEMA -477	1965.5	1.181±0.0036	179.811±3.6

LEMA -478	1966.5	1.264±0.0041	262.764±4.1
LEMA -479	1967.5	1.534±0.0046	532.127±4.6
LEMA -481	1969.5	1.68±0.0065	677.291±6.5
LEMA -482	1970.5	1.606±0.005	603.054±5.0
LEMA -484	1972.5	1.518±0.0048	515.321±4.8
LEMA -485	1973.5	1.49±0.0046	487.052±4.6
LEMA -487	1975.5	1.469±0.0046	465.512±4.6
LEMA -488	1978	1.296±0.0039	292.619±3.9
LEMA -489	1982	1.242±0.0043	238.181±4.3
LEMA -490	1984.5	1.124±0.0036	120.185±3.6
LEMA -492	1986.5	1.173±0.0036	168.544±3.6
LEMA -493	1987.5	1.1507±0.0045	145.99±4.5
LEMA -495	1989.5	1.112±0.0034	108.04±3.4
LEMA -496	1990.5	1.114±0.0042	109.757±4.2
LEMA -497	1991.5	1.108±0.0040	103.764±4.0
LEMA -498	1992.5	1.1±0.0037	95.076±3.7
LEMA -499	1993.5	1.099±0.0041	94.235±4.1
LEMA -500	1994.5	1.084±0.0037	79.106±3.7
LEMA -501	1995.5	1.084±0.0036	78.975±3.6
LEMA -502	1996.1	1.076±0.0034	70.684±3.4
LEMA -503	1997.5	1.06±0.0032	55.555±3.2
LEMA -504	1998.5	1.068±0.0033	62.553±3.3

El análisis de la tabla 2 es aún más detallado, con el fin de encontrar una variación más minuciosa en la concentración  $^{14}\text{C}$ , por lo que se analizó una mayor cantidad de anillos; sin embargo, para las muestras LEMA-488 Y LEMA-499 se realizó una combinación de anillos ya que estos al ser pequeños no poseían la cantidad de masa necesaria para realizar el análisis.

En primera instancia, los que se puede apreciar al graficar nuestra nueva curva con respecto a la obtenida para Durango, es que hay un desfase de 5 años.



**Imagen 13 : Comparación de curva característica de Fracción moderna de  $^{14}\text{C}$  para el hemisferio norte zona 2 (rojo), con la curva obtenida para Sierra del Nayar, Durango (negro ) y la curva obtenida para la Cd. De México (verde).**

Los efectos de desplazamiento de curvas características, únicamente tienen sustento al cambiar de zonas, básicamente al analizar concentraciones de  $^{14}\text{C}$  en la misma zona, solo podríamos observar diferencias cuantitativas de esta [10]. El desplazamiento entonces puede ser perfectamente sustentado por un error en el fechado de los anillo de crecimiento, cuyo datado no se sustentó en un número adecuado de muestras, debido a problemas administrativos que limitaron la

obtención de muestras suficientes para el cofechado y la asignación de fechas bien sustentadas, lo que originó dicho desfase.

A manera de sustentar la afirmación anterior, en 2016 se publicó un análisis similar, para ciudad de México, en el bosque de Chapultepec y de la misma especie de árbol[8][31]. Si bien los datos brindados parecían pocos, partiendo de la primicia antes mencionada, se hicieron coincidir los máximos de ambas curvas para 1963.

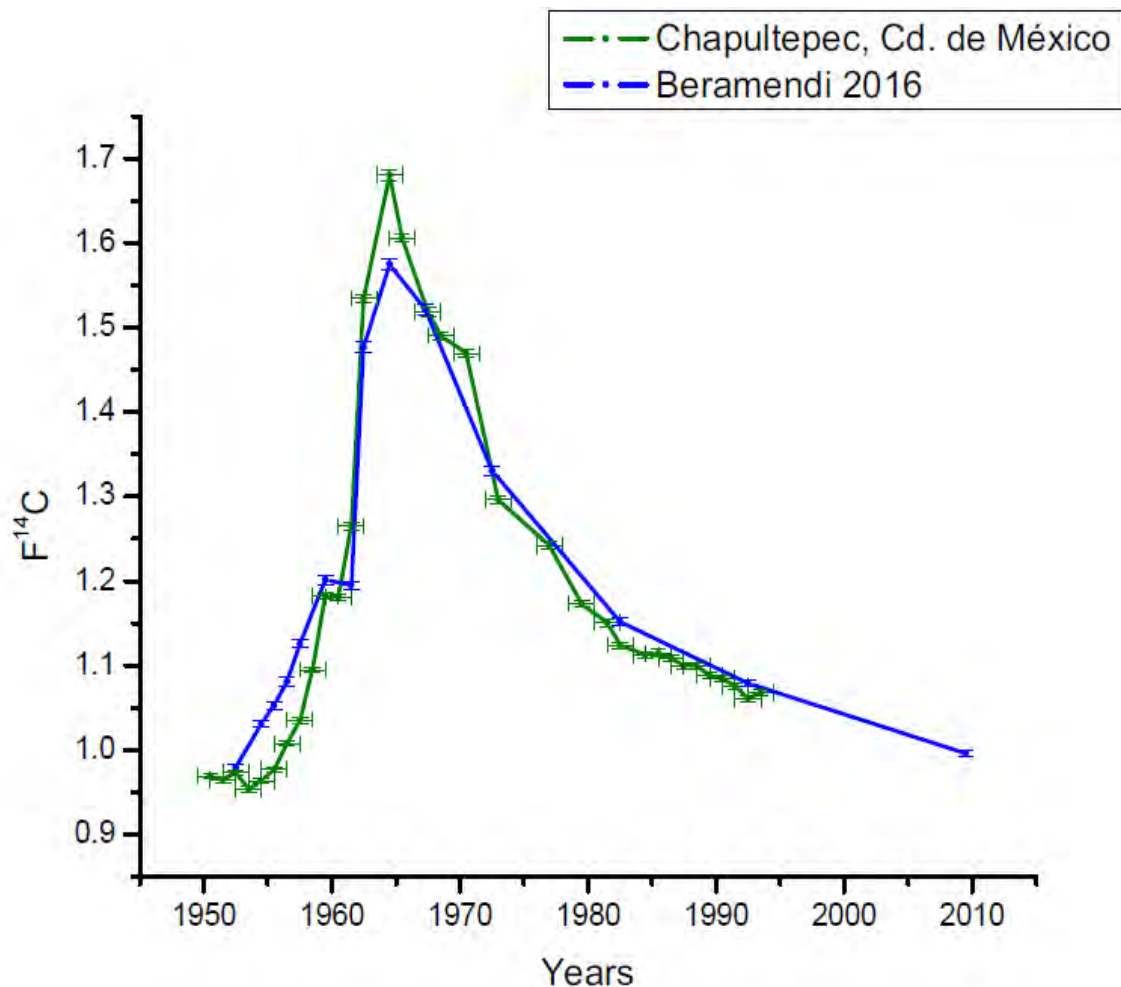
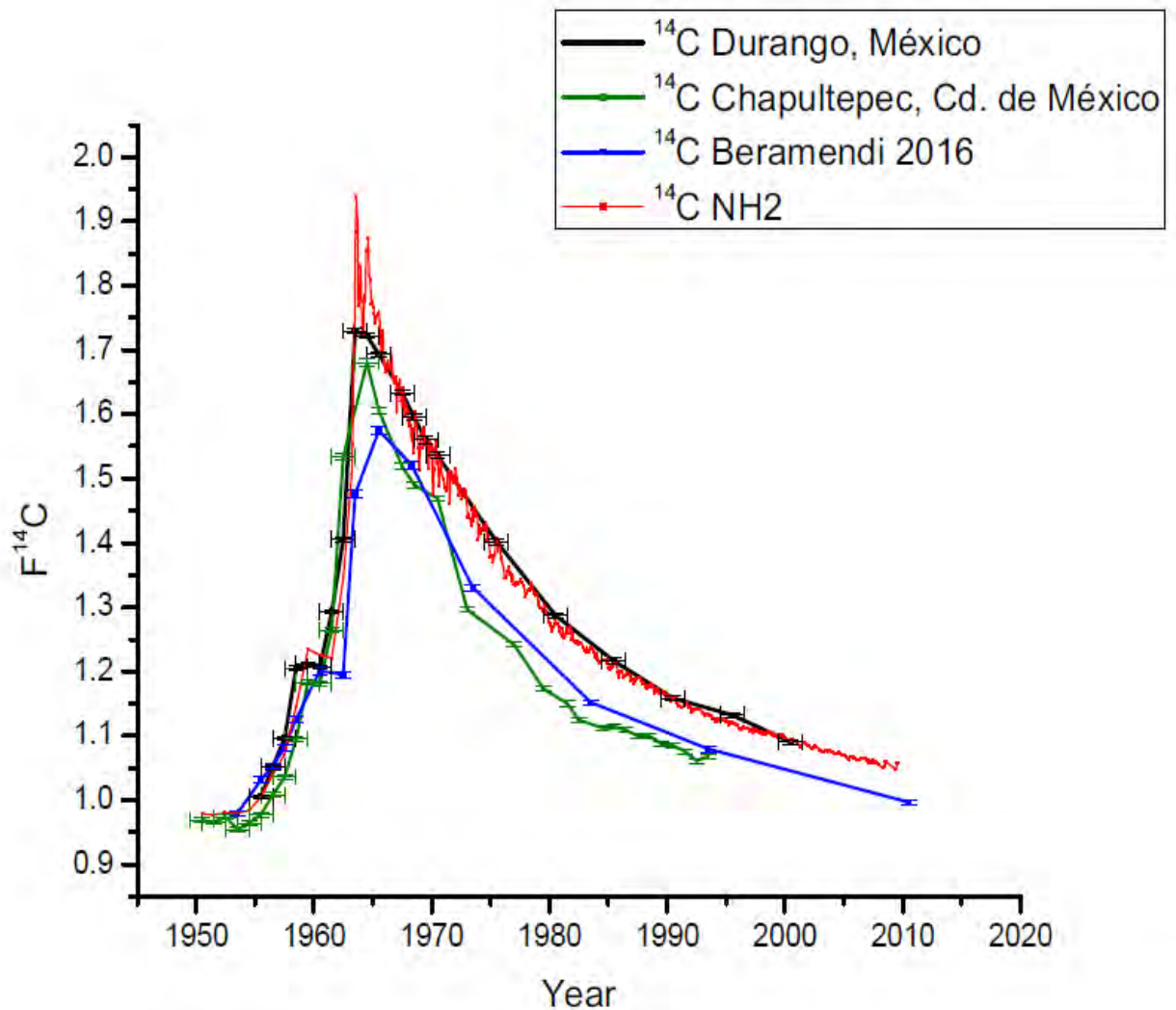


Imagen 14: Comparación de curva característica de Fracción de  $^{14}\text{C}$  corrigiendo el desfase con la curva obtenida para la ciudad de México en LEMA (verde) con la obtenida en Sevilla (azul) .

Debido a los pocos datos que se tenían para la curva antecedente, es difícil realizar un análisis más detallado, sin embargo, el objetivo principal se cumplió, al observar que los valores para ambas curvas coinciden dentro del rango de sus respectivas

incertidumbres, con la única diferencia en el valor de la concentración en su valor máximo, para el año de 1963.

Una vez realizada la corrección adecuada, fue evidente que la concentración de  $^{14}\text{C}$  en la Cd. De México era menor que la concentración obtenida para el sitio Sierra del Nayar en Durango y la acurva característica para el hemisferio Norte Zona 2.



**Imagen 15 :** Comparación de curvas características de Fracción moderna de  $^{14}\text{C}$ , donde la correspondiente al Bosque de Chapultepec fue corregida.

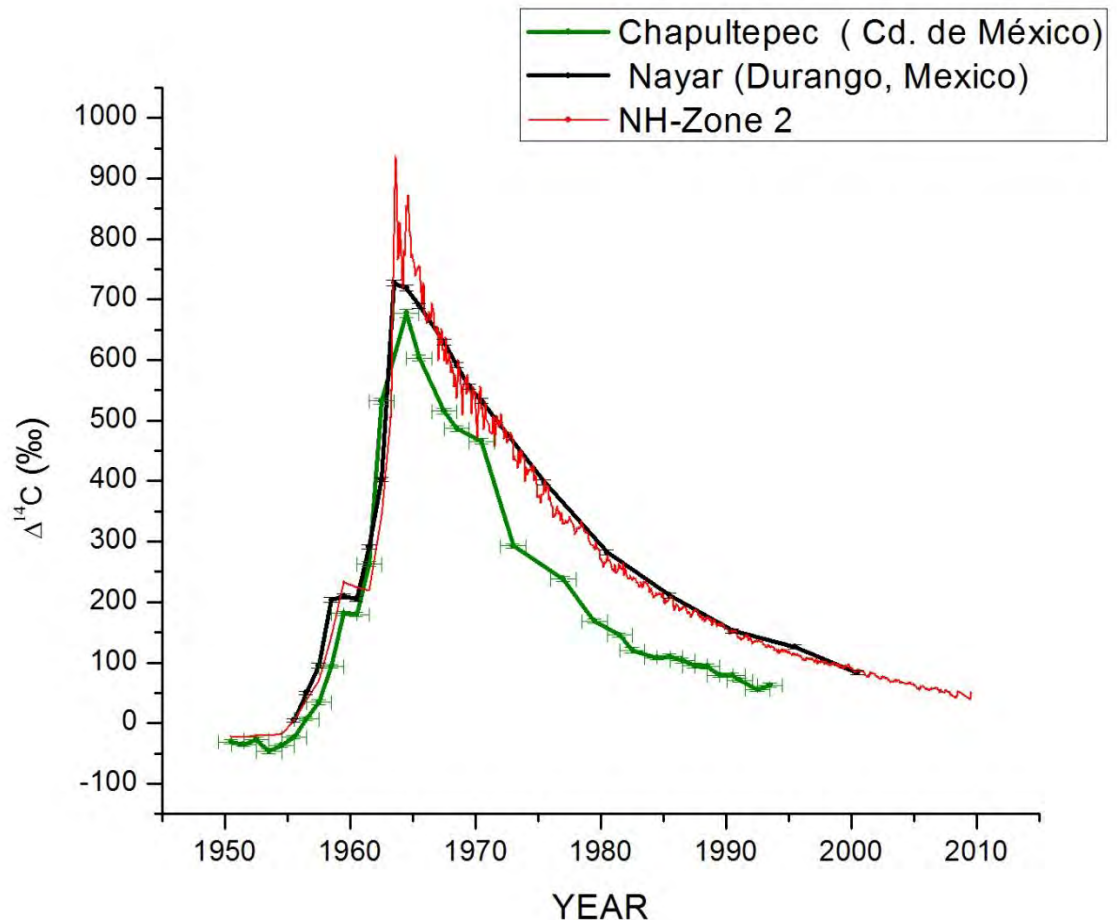
La diferencia entre la curva que obtenida para la Cd. De México y la característica del Hemisferio Norte Zona 2 (NH2), es del 4.81 %. De lo anterior, resulta difícil adjudicar la diferencia a consecuencia del efecto Vries o Suess, ya que además puede existir un

error sistemático causado por la diferencia entre el lapso de tiempo, de recolección de la muestra hasta el momento de su análisis. La corrección a este error se conoce como  $\Delta^{14}\text{C}$ , (ver tabla2). El valor  $\Delta^{14}\text{C}$  se define como la diferencia relativa entre la norma internacional absoluta, que es el año 1950 y la actividad de la muestra corregida para la fecha de colección.

$$\Delta^{14}\text{C} = (F_m * e^{\lambda(1950-Y_c)} - 1) * 100 \dots \dots \dots (28)$$

Donde  $Y_c$  es el año de recolección de la muestra

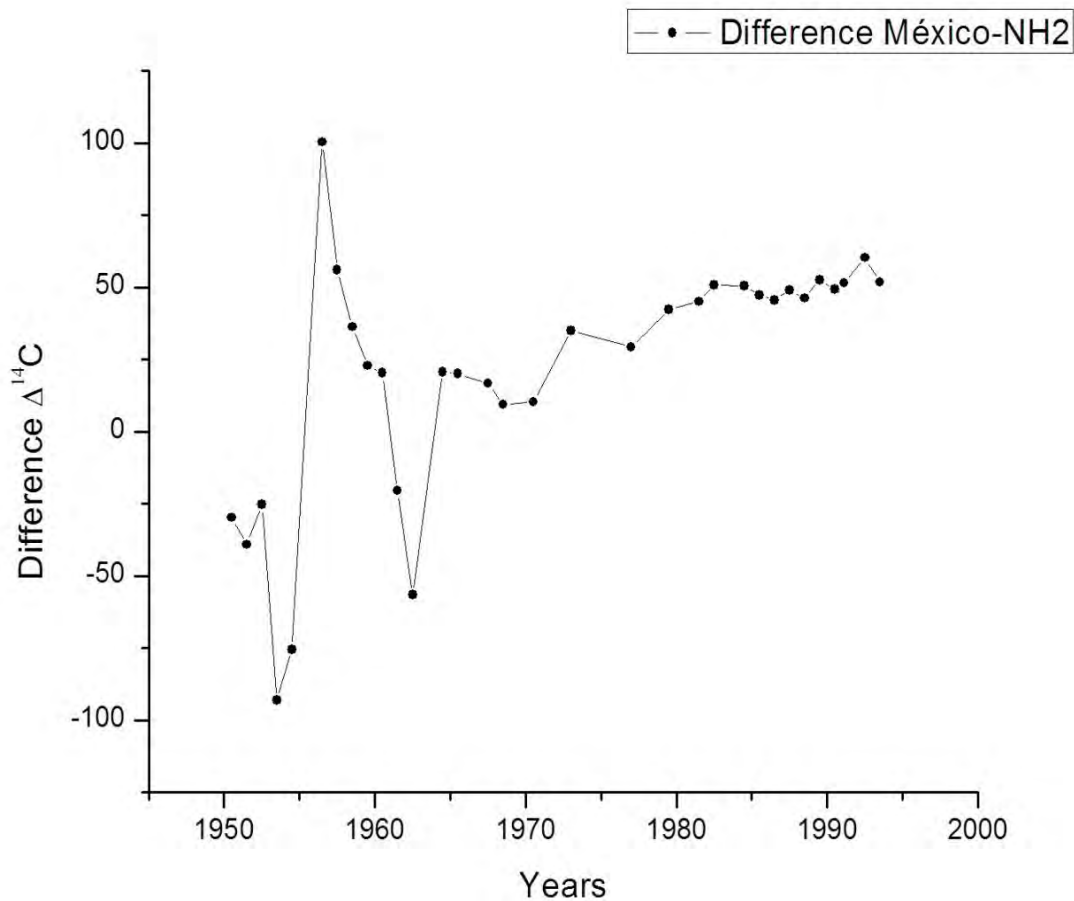
$$y \lambda = \frac{1}{\text{vida media del Radiocarbono}} = \frac{1}{8267} = 0.0001207$$



**Imagen 16:** Comparación de curva característica de  $\Delta^{14}\text{C}$  para el hemisferio norte zona 2 (rojo), con la curva obtenida para Sierra del Nayar, Durango (negro) y la curva obtenida para la Cd. De México (verde).



Debido a la relación existente entre la concentración de  $\text{CO}_2$  Y  $^{14}\text{C}$ , es conveniente realizar una comparación entre la curva característica del hemisferio Norte Zona 2 y la concentración del radioisótopo para la Cd. De México, realizado en LEMA. De esta manera, para cada año, se obtiene la diferencia en los valores de  $\Delta^{14}\text{C}$  para  $\text{NH}_2$  Y Cd. De México; pudiendo visualizar como cambia esta diferencia en función del tiempo.



**Imagen 17 :** Grafico que representa la disminución de  $^{14}\text{C}$  en México como función del tiempo.

Desde el supuesto que nuestro factor reductor sea el  $\text{CO}_2$ , el componente fósil, se podría calcular[32][33], sin embargo es necesario tener los datos de la concentración de  $\text{CO}_2$  de fondo, y la concentración de radiocarbono en aire limpio, la segunda condición fue accesible, pero no la la primera.

Considerando sólo el análisis de la diferencia de concentración entre la curva característica y la concentración de  $^{14}\text{C}$  de una región, se comparó contra la concentración en otros países de la misma zona, Nagoya-Japon[16], y Valladolid-España[34].

Determinando las curvas características para Nagoya y México

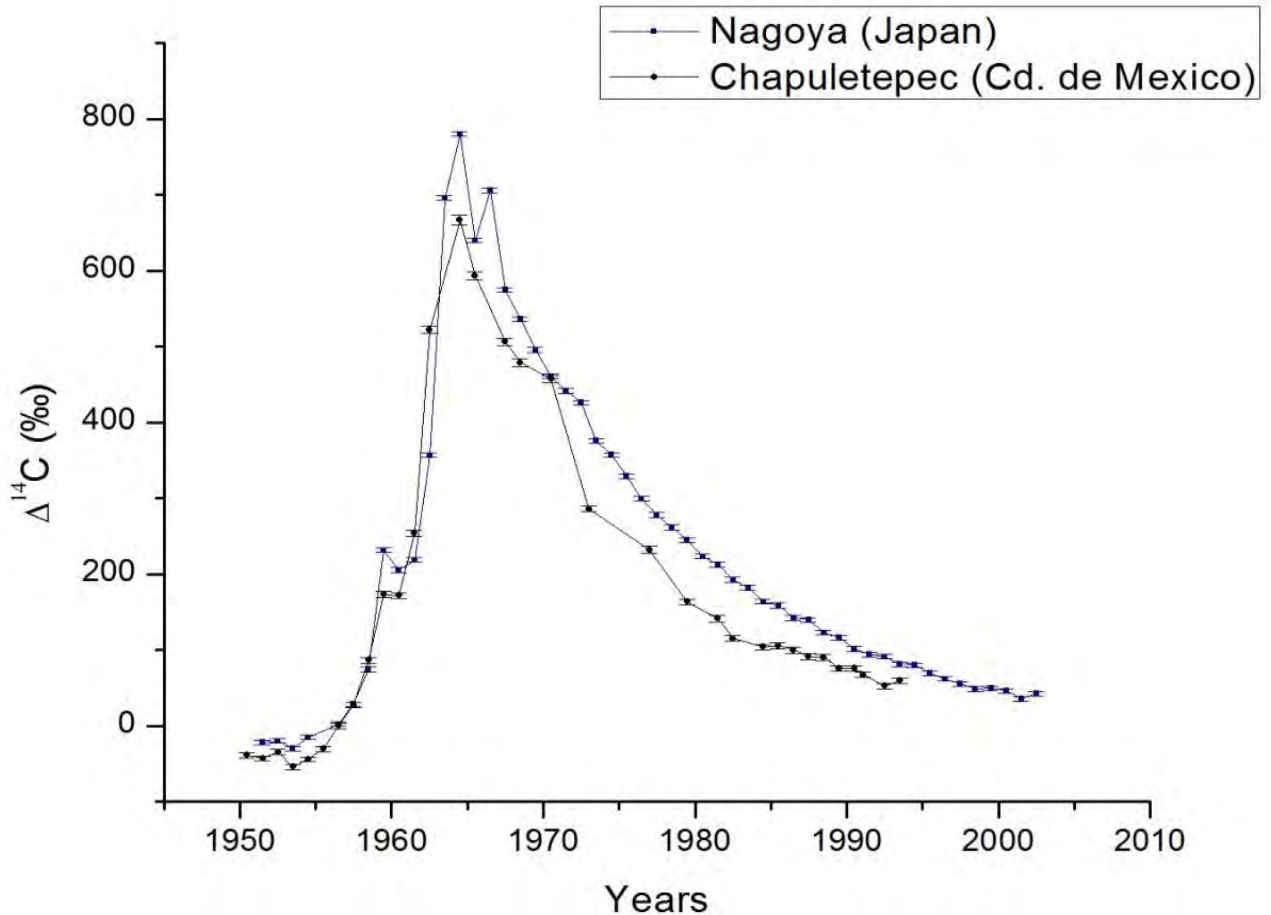
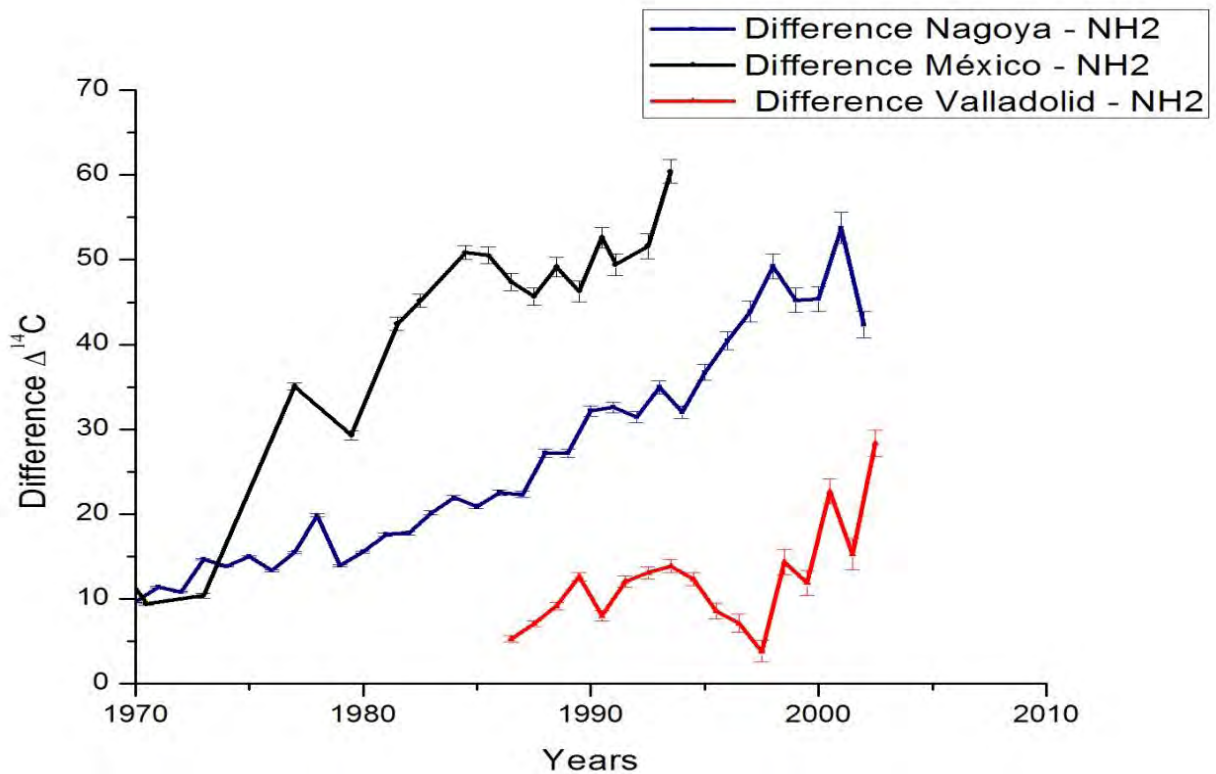


Imagen 18: Comparación de curva característica de  $\Delta^{14}\text{C}$  para la Cd. De México y Nagoya, Japón

La imagen 18 representa el comportamiento de dos curvas características para las ciudades de Nagoya, Japón y la Ciudad de México, pertenecientes ambas al hemisferio Norte Zona 2.

De haber una influencia de contaminación, como lo sugiere la quema de combustibles fósiles que ha ido en aumento, también debería de existir un incremento en el déficit de concentración de  $^{14}\text{C}$ , es decir, que la diferencia entre la curva característica con la concentración para determinada zona contaminada, debería de ir en aumento.



**Imagen 19 : Grafico que representa la disminución de  $^{14}\text{C}$  en función al tiempo para Nagoya, Valladolid y Cd. De México.**

En primer instancia es fácil constatar las diferencias existentes para cada ciudad, donde la Ciudad de México es la que tiene el mayor aumento en el déficit de  $^{14}\text{C}$ , mientras que Valladolid, tiene la mínima diferencia, comparando estas dos ciudades con relación al déficit con la propagación  $\text{CO}_2$ , Valladolid representa el 20.07 % con respecto a la de la Cd. De México; mientras que Nagoya respecto a México es 57.02%. La ciudad de México duplica la contaminación que se encuentra en Nagoya y sobrepasa por cinco a Valladolid.

## IV. Conclusiones

Las concentraciones de  $^{14}\text{C}$  en anillos de árboles de la Cd. De México para los últimos 40 años han sido cuantitativamente inferiores a los determinados en la zona con aire limpio, que en este caso fue el sitio Sierra del Nayar, Durango, México. Esta diferencia, en apariencia se debe al impacto antropogénico, principalmente a consecuencia de las emisiones de  $\text{CO}_2$ , derivado del uso desmedido de combustibles fósiles.

Queda de manifiesto, además, la veracidad del efecto Suess, ya que la diferencia existente entre la ciudad de Nagoya y la de la ciudad de México con respecto a la concentración de  $^{14}\text{C}$ , está estrictamente ligada a la concentración de  $\text{CO}_2$ , la cual está en aumento considerable y por tanto, la diferencia del radioisótopo entre una zona limpia y una contaminada también lo está.

El estudio de la variación en la concentración de  $^{14}\text{C}$  en anillos de crecimiento de especies arbóreas, resulta deseable para entender la evolución temporal y espacial de  $\text{CO}_2$ , lo que permite visualizar un panorama completo de la contaminación, incluso antes de que los programas gubernamentales empezasen a tomar en cuenta dicha concentración.

## V. Trabajo futuro y mejora del protocolo.

Para poder dar veracidad a que el factor antropogénico sea el causante del déficit de  $^{14}\text{C}$  es necesario:

- 1: Promover una extensa campaña de muestreos, que permita disponer de núcleos de crecimiento de anillos de árboles perfectamente fechados al año de su formación y que se extiendan hasta la actualidad, para diversas zonas geográficas y en gradientes elevacionales que posean diversos grados de contaminación.
2. Disponibilidad de series dendrocronológicas actualizadas, donde análisis de este tipo, disminuyan la probabilidad de errores, como los que se pueden integrar en análisis de muestras almacenadas por varios años..
3. Mejorar el proceso de extracción de la celulosa, la cual, para su obtención se deberá ajustar fielmente a protocolos establecidos como se indica en apéndice 1, salvo en el caso de procesar la madera temprana y tardía.
4. Elaboración de un software que facilite el tratamiento estadístico para procesar un número considerable de muestras derivado del el análisis de madera temprana y tardía. El análisis tradicional hace muy complicado el trabajar con un número considerable de muestras.
5. Acceder a una base de datos regional de  $\text{CO}_2$ , para comparar los datos obtenidos con las concentraciones reales de  $\text{CO}_2$ .
6. Elaboración de una curva teórica de las concentraciones de  $\text{CO}_2$  para años en los que no se tenía dicha información y así mismo, determinar la presencia de aerosoles en lugares sin contaminación.

## **VI. Apéndice**

### **VI.1 Protocolo de extracción de Celulosa**

#### I Limpieza de tubos

Enjuagar tubos de pyrex con tapa de rosca, con agua destilada.

Mantener la mufla a 550°C por una hora.

#### II Limpieza de muestras

Seleccionar 50-70 mg de muestra de madera. Cortar en lamelas delgadas con bisturí sobre placa de aluminio.

Introducir en tubo Ruth de 15 ml.

Lavar en baño ultrasónico por 15 minutos. Decantar (centrifugar si es necesario). Repetir varias veces hasta que el agua salga clara.

#### III Preparación de soluciones

NaOH al 4%: 4g de NaOH aforado a 100 ml con agua desionizada. Preparar al momento de utilizar

HCl al 4%: 54 ml de HCl a 37% aforado a 500 ml con agua desionizada.

NaClO<sub>2</sub> al 5%: 31.5 g de NaClO<sub>2</sub> aforado a 500 ml con agua desionizada. Preparar al momento de utilizar.

#### IV Extracción de celulosa

##### PROCEDIMIENTO

Base: 5 ml de NaOH 4% a 75°C con agitación.

Tiempo: Toda la noche.

Al día siguiente, decantar el NaOH (centrifugar si es necesario)

Enjuagar con agua desionizada, hasta llegar a pH=5-6

Ácido: 5 ml HCl 4% a 75°C con agitación.

Tiempo: 1 hora.

Enjuagar con agua desionizada, hasta llegar a pH=5-6

Base: 5 ml de NaOH 4% a 75°C con agitación.

Tiempo: 1.5 horas.

Enjuagar con agua dionizada, hasta llegar a pH=5-6

5 ml NaClO<sub>2</sub> 5% + 7 gotas de HCl 4% (llegar a pH=2) a 75°C con agitación.

Tiempo: 2h 20 minutos

en baño de ultrasonido a 25°C

Decantar (centrifugar lo necesario). Enjuagar 3 veces con agua desionizada o hasta llegar a pH=4. La celulosa debe ser color blanco si no es así, repetir el paso del NaClO<sub>2</sub> Congelar y Liofilizar

## VI.2 Tablas de diferencia Fracción moderna de $^{14}\text{C}$ y $\Delta^{14}\text{C}$

**Tabla 3: Diferencia en la concentración de  $\text{Fm}^{14}\text{C}$  para anillos anuales de Durango con respecto a los datos del Hemisferio Norte Zona 2**

AÑOS	<i>Fm Durango</i>	<i>Fm NH2</i>	<i>Diferencia</i>	<i>Diferencia %</i>
1955.5	1.005	1.005	0	0
1956.5	1.051	1.0396	-0.011	-1.096
1957.5	1.096	1.0708	-0.025	-2.353
1958.5	1.205	1.1446	-0.060	-5.276
1959.5	1.211	1.2346	0.023	1.911
1960.5	1.207	1.2255	0.018	1.509
1961.5	1.293	1.221	-0.072	-5.896
1962.5	1.405	1.3442	-0.060	-4.523
1963.5	1.73	1.8562	0.126	6.798
1964.5	1.722	1.7378	0.015	0.909
1965.5	1.693	1.756	0.063	3.587
1967.5	1.633	1.6208	-0.012	-0.752
1968.5	1.595	1.5402	-0.054	-3.557
1969.5	1.56	1.5523	-0.007	-0.496
1970.5	1.536	1.5224	-0.013	-0.893
1975.5	1.402	1.3981	-0.003	-0.278
1980.5	1.287	1.2747	-0.012	-0.964
1985.5	1.216	1.2103	-0.005	-0.471
1990.5	1.158	1.1587	0.001	0.061
1995.5	1.132	1.1186	-0.013	-1.197
2000.5	1.09	1.0928	0.002	0.256



**Tabla 4: Diferencia en la concentración de  $Fm^{14}C$  para anillos anuales de Cd. De México respecto a los datos del Hemisferio Norte Zona 2**

<i>Año</i>	<i>Fm Cd. De México</i>	<i>Fm NH2</i>	<i>Diferencia</i>	<i>Diferencia %</i>
1950.5	0.968	0.977	0.009	0.913
1951.5	0.964	0.977	0.012	1.236
1952.5	0.973	0.980	0.007	0.710
1953.5	0.954	0.980	0.026	2.649
1954.5	0.964	0.983	0.019	1.937
1955.5	0.977	1.005	0.028	2.768
1956.5	1.008	1.040	0.032	3.058
1957.5	1.036	1.071	0.035	3.295
1958.5	1.095	1.145	0.050	4.334
1959.5	1.183	1.235	0.052	4.191
1960.5	1.181	1.226	0.044	3.606
1961.5	1.265	1.221	-0.044	-3.565
1962.5	1.534	1.344	-0.190	-14.153
1964.5	1.680	1.856	0.176	9.480
1965.5	1.606	1.756	0.150	8.539
1967.5	1.519	1.621	0.102	6.310
1968.5	1.490	1.540	0.050	3.234
1970.5	1.469	1.522	0.053	3.498
1973	1.296	1.452	0.155	10.704
1977	1.242	1.339	0.097	7.234
1979.5	1.124	1.295	0.170	13.156
1981.5	1.173	1.268	0.095	7.470
1982.5	1.151	1.244	0.094	7.523
1984.5	1.113	1.219	0.107	8.752
1985.5	1.115	1.210	0.096	7.913
1986.5	1.109	1.193	0.084	7.078
1987.5	1.100	1.189	0.089	7.473
1988.5	1.099	1.178	0.079	6.669
1989.5	1.084	1.169	0.085	7.240
1990.5	1.084	1.159	0.074	6.423
1991.1	1.076	1.148	0.072	6.302
1992.5	1.061	1.142	0.081	7.077
1993.5	1.068	1.133	0.065	5.731

**Tabla 5: Diferencia en la concentración de  $\Delta^{14}\text{C}$  para anillos anuales de Cd. De México con respecto a los datos del Hemisferio Norte Zona 2**

YEAR	$\Delta^{14}\text{C CDMX}$	$\Delta^{14}\text{C NH2}$	Diferencia	Diferencia %	Error $\Delta^{14}\text{C}$	error %
1950.5	- 29.761	- 38.740	8.979	- 30.171	3.053	3.095
1951.5	- 30.654	- 42.752	12.098	- 39.466	3.077	3.962
1952.5	- 27.281	- 34.300	7.019	- 25.731	3.138	2.959
1953.5	- 27.677	- 53.550	25.872	- 93.478	3.537	11.946
1954.5	- 24.999	- 43.999	19.001	-76.007	3.353	10.195
1956.5	31.456	- 0.209	31.664	100.663	3.216	10.291
1957.5	62.411	27.281	35.130	56.288	3.614	3.259
1958.5	135.633	86.283	49.350	36.385	3.344	0.897
1959.5	224.928	173.450	51.478	22.887	3.676	0.374
1960.5	215.899	171.915	43.984	20.372	3.658	0.345
1961.5	211.435	254.465	- 43.030	- 20.351	4.106	- 0.395
1962.5	333.669	522.241	- 188.572	- 56.515	4.603	- 0.780
1964.5	841.658	666.872	174.786	20.767	6.563	0.162
1965.5	742.243	593.289	148.955	20.068	5.018	0.136
1967.5	608.102	506.455	101.647	16.716	4.823	0.133
1968.5	528.134	478.530	49.604	9.392	4.630	0.082
1970.5	510.473	457.466	53.007	10.384	4.659	0.095
1973	440.228	285.912	154.316	35.054	3.942	0.314
1977	328.609	232.352	96.257	29.292	4.388	0.391
1979.5	284.359	163.676	120.682	42.440	3.616	0.540
1981.5	257.769	141.354	116.414	45.162	4.537	0.795
1982.5	234.354	115.249	119.105	50.823	3.655	0.793
1984.5	209.847	103.826	106.021	50.523	3.423	0.824
1985.5	200.818	105.669	95.149	47.381	4.277	1.009
1986.5	183.753	99.831	83.922	45.671	4.028	1.001
1987.5	179.586	91.307	88.279	49.157	3.756	1.028
1988.5	168.672	90.600	78.072	46.286	4.142	1.137
1989.5	159.743	75.651	84.091	52.642	3.744	1.234
1990.5	149.623	75.651	73.971	49.438	3.655	1.208
1991.1	139.403	67.463	71.940	51.606	3.409	1.262
1992.5	132.855	52.559	80.296	60.439	3.294	1.498
1993.5	124.223	59.664	64.559	51.970	3.355	1.404
1993.5	124.223	59.664	64.559	51.970	3.355	1.404

## VII. Referencias

- [1] J. R. Arnold and W. F. Libbf, "Radiocarbon from Pile Graphite; Chemical Methods for Its Concentrations," *US At. Energy Com.*, p. 26, 1947.
- [2] J. F. V. G. Javier A. Otaola, *Los Rayos C3smicos : Mensajeros de las Estrellas*, Primera Ed. M3xico. D.F: Fondo de Cultura Econ3mica, 1992.
- [3] Q. Hua, "Radiocarbon: A chronological tool for the recent past," *Quat. Geochronol.*, vol. 4, no. 5, pp. 378–390, 2009.
- [4] M. Villalobos and A. M. Hansen, "Editorial Guest Editors : Jaime Vite-Torres Rafael Villalobos-Pietrini," vol. 26, pp. 1–4, 2006.
- [5] U. C. S. Diego, "Electronic Theses and Dissertations," 2014.
- [6] I. Levin, "A novel approach for independent budgeting of fossil fuel CO<sub>2</sub> over Europe by 14 CO<sub>2</sub> observations," *Geophys. Res. Lett.*, vol. 30, no. 23, p. 2194, 2003.
- [7] Q. Hua, M. Barbetti, and a Z. Rakowski, "Atmospheric radiocarbon for the period 1950-2010," *Radiocarbon*, vol. 55, no. 4, pp. 2059–2072, 2013.
- [8] L. E. Beramendi-Orosco, G. Gonzales-Hernandez, A. Martinez-Jurado, J. Villanueva-Diaz, A. Martinez-Reyes, A. Garcia-Samano, F. J. Santos-Arevalo, I. Gomez-Martinez, and O. Amador-Mu3noz, "TEMPORAL AND SPATIAL VARIATIONS OF ATMOSPHERIC RADIOCARBON IN THE MEXICO CITY METROPOLITAN AREA," *Radiocarbon*, vol. 57, no. 2, pp. 217–235, 2015.
- [9] Q. Hua and M. Barbetti, "Review of tropospheric bomb (super 14) C data for carbon cycle modeling and age calibration purposes.," *Radiocarbon*, vol. 46, no. 3, pp. 1273–1298, 2004.
- [10] I. Levin, K. Munnich, and W. Weiss, "On the distribution of 14C in the atmosphere," *Radiocarbon*, vol. 22, no. 2, pp. 379–391, 1980.
- [11] E. P. Carril, "Fotos3ntesis : Aspectos B3sicos," vol. 2, no. 3, pp. 1–47, 2009.
- [12] H. E. Suess, "Radiocarbon Concentration in Modern Wood," *Reports Lett.*, no. 1, pp. 17–19, 1955.
- [13] H. D. Graven, T. P. Guilderson, and R. F. Keeling, "Observations of radiocarbon in CO<sub>2</sub> at seven global sampling sites in the Scripps flask network: Analysis of spatial gradients and seasonal cycles," *J. Geophys. Res. Atmos.*, vol. 117, no. 2, pp. 1–16, 2012.

- [14] I. Levin and C. Rödenbeck, "Can the envisaged reductions of fossil fuel CO<sub>2</sub> emissions be detected by atmospheric observations?," *Naturwissenschaften*, vol. 95, no. 3, pp. 203–208, 2008.
- [15] A. Co and A. Ocean, "Marcos Vázquez Rodríguez On the Anthropogenic," 2009.
- [16] A. Z. Rakowski, T. Nakamura, and A. Pazdur, "Variations of anthropogenic CO<sub>2</sub> in urban area deduced by radiocarbon concentration in modern tree rings," *J. Environ. Radioact.*, vol. 99, no. 10, pp. 1558–1565, 2008.
- [17] L. E. C. Zumaeta, *Dendrocronología en árboles de Tornillo*. Loreto- Peru, 2009.
- [18] E. R. Trobajo, "La dendrocronología y el Carbono 14 en la Datación de bienes culturales," in *Boletín de Informacion Tecnica*, Primera Ed., centro de I. Forestal, Ed. Laboratorio de dendrodatación, 1997, pp. 54–57.
- [19] M. K. Cleaveland, D. W. Stahle, and B. Therrell, Matthew D, Villanueva Diaz, Jose, Burns, "Tree-ring reconstructed winter precipitation and tropical teleconnections in durango, mexico," pp. 369–388.
- [20] D. Matthew, J. Santiago, J. J. Cabrera, E. Cornejo, A. Jose, M. Gonzales, S. Bernal, W. Vazquez, Jose Villanueva, and M. G. Elizondo, "A Cool Season Precipitation Reconstruction for Saltillo," 2016.
- [21] J. V. Díaz, P. Z. Fulé, J. C. Paredes, J. Estrada, and I. Sánchez, "Reconstrucción de la precipitación Estacional de la sierra madre occidental con anillos de crecimiento pseudotsuga menziessi," *Cienc. For. en México*, vol. 34, no. 105, pp. 39–70, 2009.
- [22] M. Stuiver and H. A. Polach, "Radiocarbon," vol. 19, no. 3, 1999.
- [23] B. A. Inc, "Determinacion de Radiocarbono por el metodo de espectrometria de acelerador de." London Bioscience Innovation Centre, Miami, Florida, p. 16, 1990.
- [24] K. E. Stenström, G. Skog, E. Georgiadou, J. Genberg, and A. Johansson, "A guide to radiocarbon units and calculations," *Lunfd*, vol. 6, no. October, pp. 0–17, 2011.
- [25] C. Tuniz, "Accelerator mass spectrometry : ultra-sensitive analysis for global science," vol. 61, pp. 317–322, 2001.
- [26] Laboratory of Ion Beam Physics, "AGE user manual v3.0pre," 2013.
- [27] A. M. S. Settings, A. Base, and A. Aba, "Facility preaparation samples- combustion Protocol," *UCI KCCAMS*, p. 10, 2011.
- [28] E. A. Gmbh, "CHNOS Elemental Analyzer vario MICRO Operating instructions,"

- 2009.
- [29] C. Solís, M. E. Ortiz, A. Huerta, E. Andrade, and E. Barrios, “Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B A new AMS facility in Mexico,” vol. 331, pp. 233–237, 2014.
- [30] R. Aryaeinejad, E. L. Reber, D. F. Spencer, R. Aryaeinejad, and E. L. Reber, “Using the Cockroft-Walton Voltage Multiplier Design in Handheld Devices.” 2001.
- [31] L. E. Beramendi-Orosco, G. Gonzalez-Hernandez, J. Villanueva-Diaz, F. J. Santos-Arevalo, I. Gomez-Martinez, E. Cienfuegos-Alvarado, P. Morales-Puente, and J. Urruita-Fucugauchi, “Modern Radiocarbon Levels for Northwestern Mexico Derived From Tree Rings : a Comparison With Northern Hemisphere Zones 2 and 3 curves,” *Radiocarbon*, vol. 52, no. 2–3, pp. 907–914, 2010.
- [32] I. Levin, J. Schuchard, B. Kromer, and K. Münnich, “The Continental European Suess Effect,” *Radiocarbon*, vol. 31, no. 3, pp. 431–440, 1989.
- [33] I. Levin and V. Hesshaimer, “Radiocarbon – a Unique Tracer of Global Carbon Cycle Dynamics,” *Radiocarbon*, vol. 42, no. 1, pp. 69–80, 2000.
- [34] A. Z. Rakowski, T. Nakamura, A. Pazdur, E. Charro, J. L. G. Villanueva, and N. Piotrowska, “Radiocarbon concentration in modern tree rings from Valladolid, Spain,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 268, no. 7–8, pp. 1110–1112, 2010.