



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

DATACIÓN CON ^{14}C DE CARBONO INORGÁNICO DISUELTO EN
AGUAS SUBTERRÁNEAS MEDIANTE EMA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICA

P R E S E N T A :

IRIS ITZEL TAPIA URZÚA

DIRECTOR DE TESIS:

DRA. CORINA SOLÍS ROSALES



Ciudad Universitaria, CD. MX.

Febrero, 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

1. Datos del alumno

Tapia

Urzúa

Iris Itzel

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Física

413096021

2. Datos del tutor

Dra.

Corina

Solís

Rosales

3. Datos del sinodal 1

Dr.

Miguel Ángel

Martínez

Carrillo

4. Datos del sinodal 2

Dr.

Oscar Arnaldo

Escolero

Fuentes

5. Datos del sinodal 3

Dra.

Carmen Grisel

Méndez

García

6. Datos del sinodal 4

Dra.

Rocío

García

Martínez

7. Datos del trabajo escrito

Datación con ^{14}C de Carbono Inorgánico Disuelto en Aguas Subterráneas mediante EMA.

81 p

Febrero, 2023

AGRADECIMIENTOS:

A la Universidad Nacional Autónoma de México por haberme permitido ser parte de ella y llevar con orgullo su nombre a todos lados.

A la Facultad de Ciencias por convertirse en mi casa por tantos años, por ayudarme a moldear mi pensamiento científico, dejarme conocer el mundo a través de formas tan distintas de pensar y concederme amigos para toda la vida.

Al Instituto de Física por mostrarme como se hace la ciencia y por todo el apoyo en el desarrollo del presente trabajo de investigación.

A la Dra. Corina Solís Rosales por recibirme en el laboratorio, y darme un proyecto que me permitió conocer y aprender de diferentes pasos en la Investigación. Muchas gracias por su dirección, paciencia y apoyo en este trabajo, así como sus consejos y los momentos en que me motivó a continuar.

A mis sinodales, el Dr. Miguel Ángel Martínez Carrillo, el Dr. Oscar Arnoldo Escolero Fuentes, la Dra. Carmen Grisel Méndez García y la Dra. Rocío García Martínez; por su tiempo para enseñarme nuevos conceptos y orientarme en la realización de este trabajo, así como por tomarse el tiempo para leer y corregirlo.

A la Dra. María Rodríguez Ceja, Fis. Arcadio Huerta Hernández, Sergio Martínez González, Dra. María Esther Ortiz y Salazar y al Dr. Efraín Rafael Chávez Lomelí por su apoyo para el montaje de la técnica: en la realización de los experimentos, la obtención de datos, así como su disposición para resolver mis dudas y sus comentarios en la realización de este trabajo.

Al Fis. Héctor de Jesús Cruz-Manjarrez Flores-Alonso por la fabricación de accesorios y su apoyo en la adaptación de materiales para realizar la transferencia de aguas.

Al Fis. Daniel Alberto García Calderón por su apoyo técnico en los primeros pasos para el procesamiento de muestras de agua con el CHS.

A Santiago y Malvis por ser buenos compañeros de laboratorio, por las charlas, los consejos, las risas y brindarme su amistad.

Agradezco a la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) por la beca que me otorgó en el marco del proyecto PAPIIT IG100216. Agradezco también al CONACyT por la beca y los recursos otorgados a través del proyecto 294537 para equipamiento y consolidación del LEMA.

También a los que forman parte de mi vida y me ayudaron de una forma u otra a llegar hasta este punto:

A mis papás por confiar en mí, por todo el apoyo que me han dado, por quererme tanto y alentarme en mis sueños y metas.

A mis hermanos Gustavin, Rube y Aylín por estar ahí cuando los necesito, por los buenos momentos en el depa y por contar siempre con ustedes.

A Hachi y Lucca por su amor incondicional.

A papá Rubén por estar al pendiente de mí cuando estaba sola, por siempre preguntarme cómo me iba, por las pláticas que teníamos sobre el cielo, la ciencia y el campo; por darme consejos y guiarme cuando yo veía todo oscuro.

A mis profesores y a mi tutor de carrera el Fis. Andrés Valentín Porta Contreras por sus consejos tanto académicos como para mi vida personal, por ser como un segundo abuelo y enseñarme que siempre hay un camino y es mejor intentarlo.

A mis compañeros y amigos especialmente a Efrén Hernández, Abril Salas, Michelle Reyes y Maureen Galindo por las pláticas en el Prometeo, las reuniones en la Biblioteca, las desveladas haciendo tarea, las salidas, las bromas, los consejos y brindarme su amistad.

A Gilberto Amaro por ser mi primer amigo en la Facultad, así como por su paciencia y ayudarme siempre a resolver mis problemas matemáticos.

A Dios, por permitirme llegar hasta aquí.

Índice

Resumen	1
1. INTRODUCCIÓN	2
2. ANTECEDENTES	3
2.1 Carbono	3
2.1.1 Carbono-14.....	3
2.2 Datación	5
Algunas suposiciones generales para la datación con radiocarbono	6
Convenciones y unidades importantes para reportar la edad:	6
Fraccionamiento Isotópico.....	6
Porcentaje de carbono moderno.....	7
2.3 Espectrometría de masas con aceleradores (EMA)	8
2.3.1 Funcionamiento del equipo	9
Baja energía	9
Acelerador	10
Alta Energía.....	11
2.4 Efectos ambientales y antropogénicos en la datación	11
Efecto reservorio.....	11
Efecto de Suess o industrial.....	12
Efecto de las pruebas atómicas.....	12
2.5 Datación de Aguas Subterráneas	13
Significado de edad del agua.....	14
Importancia de conocer la edad del agua subterránea.....	14
Justificación de usar la datación con ¹⁴ C en aguas subterráneas	15
3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	17
4. OBJETIVOS	17
4.1 Objetivo General	17
4.2. Objetivos Particulares	17
5. HIPÓTESIS	17
6. MATERIALES Y MÉTODOS	18
6.1 Obtención de muestras y registro	18
6.2 Muestras utilizadas	19
Ubicación de las zonas de obtención de las muestras de los pozos de la Cuenca de México	21
6.3 Preparación de muestras	21
6.3.1 Transferencia y llenado.....	21
a) Método para muestras en botella con tapa de rosca.....	21
b) Método para muestras en botella de suero.....	22
Limpieza de material:	23
Tubo en "U" (Tubing).....	23

c) Preparación de muestras de agua (estándares artificiales) con C1 y C2	24
6.3.2 Descomposición de los compuestos de Carbono.....	25
Baño termostático de cuentas metálicas.....	26
Diseño de una base para botellas de 120 mL para muestreo en el CHS	26
6.3.3 Grafitización.....	29
Casos con trampa de cobre	31
Tiempo de muestreo.....	32
Hidrólisis a pH < 1.....	32
6.3.4 Prensado.....	32
6.4 Análisis de Radiocarbono por EMA	33
6.5 Consideraciones para la determinación de la edad de muestras de agua	33
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35
7.1 Obtención de grafito	35
7.2 Condiciones finales para el empleo de la técnica.....	44
7.3 Obtención de edades y otros parámetros	44
Muestra estándar medida en LEMA comparada con los resultados en Beta Analytics.....	44
Para C1 y C2: Recuperación y sesgo	45
Muestras de agua subterránea	46
8. CONCLUSIONES.....	49
9. PERSPECTIVAS.....	50
10. REFERENCIAS.....	51
11. BIBLIOGRAFÍA.....	53
12. ANEXOS.....	54
12.1 Graficas de la obtención de grafito y tablas de datos de las muestras utilizadas en todos los experimentos realizados en el LEMA para el montaje de la técnica	54
12.2 ¿Qué significado tienen los números de las muestras?	70
12.3 Cambios de variables en el CHS	70

Índice de tablas

2-1. Algunos isótopos usados en datación y su vida media	15
6-1. Identificación de agua usada como estándar	19
6-2. Identificación de preparaciones de agua desionizada con C1 y C2	19
6-3. Identificación de agua subterránea de diferentes pozos	20
7-1. Resultados de muestras de agua de edad conocida	44
7-2. Resultados de muestras preparadas con C1 y C2 para estándares de referencia ..	45
7-3. Resultados de las muestras de agua subterránea de diferentes pozos (1)	46
7-4. Resultados de las muestras de agua subterránea de diferentes pozos (2)	47

Índice de figuras

2-1. Formación y distribución del ^{14}C	5
2-2. Esquema del separador isotópico.....	9
2-3. Esquema de un acelerador tipo Cockroft-Walton.....	10
2-4. Separador Isotópico del LEMA.....	11
2-5. Esquema del efecto reservorio en un cuerpo de agua dulce.....	12
2-6. Pico de la bomba de ^{14}C y efecto Suess. La medición de concentración de ^{14}C en la atmósfera fue hecha por Hua y Barbetti en 2004.....	13
2-7. Diagrama del recorrido del agua subterránea.....	14
2-8. Diagrama del decaimiento del carbono-14.....	16
6-1. Pozo de Agua.....	18
6-2. Recolección de agua de pozo.....	18
6-3. Mapa de la Ciudad de México donde se encuentran coloreadas las delegaciones en las que se obtuvieron las muestras de la Cuenca de México usadas en este trabajo.....	21
6-4. Esquema de transferencia de agua.....	23
6-5. Transferencia de agua con tubo en “u”.....	23
6-6. Tubo en “u”.....	24
6-7. Acidificación de la muestra de agua con H_3PO_4	25
6-8. Ácido ortofosfórico.....	26
6-9 y 6-10. Baño termostático.....	26
6-11. Esquema de posiciones en la base original.....	27
6-12. Foto base original del CHS para viales de 12ml.....	28
6-13. Diseño de base para el CHS.....	28
6-14. Base final para el CHS.....	29
6-15. Hierro en tubos para colocar en el AGEIII.....	29
6-16. Equipo de manejo de carbonatos CHS.....	30
6-17. Equipo de grafitización automatizado AGEIII.....	31
6-18. Trampa de cobre.....	31
6-19. Prensa neumática.....	32
6-20 y 6-21. Cátodo de aluminio con muestra (derecha). Cátodo de aluminio con muestra montada en portacátodo (derecha).....	33

6-22. Botellas con agua subterránea tomada de diferentes pozos de la Cuenca de México.....	34
7-1. Corrida 20180308.....	35
7-2. Corrida 20180313.....	36
7-3. Corrida 20180426.....	36
7-4. Corrida 20180516.....	37
7-5. Corrida 20180517.....	37
7-6. Corrida 20181024.....	38
7-7. Corrida 20181030.....	38
7-8. Corrida 20181107.....	39
7-9. Corrida 20190117.....	39
7-10. Corrida 20190123.....	40
7-11. Gráfica obtenida de recolección de CO ₂ inicial contra tiempo de muestreo (en el CHS) de muestras de agua de 1121 y 1122 (sin trampa).....	42
7-12. Gráfica de la obtención de CO ₂ inicial para muestras de agua de 1121, 1122, 1124, 1125 y 1126, con trampa y sin trampa. Y 1123 con trampa y estimado sin trampa.....	43
7-13. Gráfica de C2 recuperado (pMC) en muestras con C2 en porcentajes de 0, 25, 50 y 100% mezclado con C1.....	45

Abreviaturas

- .A.D: año actual
 - AGE III: Automated Graphitization System
 - AMS: EMA
 - CHS: Carbonate Handling System
 - CID: Carbono Inorgánico Disuelto
 - °C: grados Celsius
 - EMA: Espectrometría de Masas con Aceleradores
 - L: litros
 - mL: mililitros
 - LEMA: Laboratorio de Espectrometría de Masas con Aceleradores
 - m: masa
 - mg: miligramos
 - mbar: milibar
 - NIIST: Instituto Nacional de Patrones y Tecnología
-
- Ar: Argón
 - ³⁷Ar: Isótopo Argón-37
 - ³⁹Ar: Isótopo Argón-39
 - C: Carbono
 - C1: Estándar
 - C2: Estándar
 - ¹²C: Carbono-12
 - ¹³C: Carbono-13
 - ¹⁴C: Carbono-14
 - ³⁶Cl: Cloro-36
 - CO₂: Dióxido de Carbono
 - CO₃: Trióxido de Carbono
 - H: Hidrógeno
 - ³H: Tritio
 - HCO₃: Bicarbonato
 - H₂O: Agua
 - H₃PO₄: Ácido ortofosfórico
 - He: Helio
 - ¹²⁹I: Yodo-129
 - ⁸⁵K: Potasio-85
 - ⁸¹Kr: Kriptón-81
 - N: Nitrógeno
 - ²²²Rn: Radón-222

Resumen

La determinación de la edad del agua subterránea (llamado también tiempo de residencia en un acuífero), es muy importante en la gestión de este recurso hídrico. Muchas zonas de México dependen de esta fuente y en el caso particular de la Ciudad de México, más del 60% proviene de mantos acuíferos.

En este trabajo, se implementó la técnica para la datación de agua subterránea mediante la determinación del carbono-14 (^{14}C) por Espectrometría de Masas con Aceleradores (EMA).

Se recopiló la información necesaria para el montaje de esta técnica considerando la infraestructura con que cuenta el Laboratorio de Espectrometría de Masas con Aceleradores (LEMA) del Instituto de Física de la UNAM (IFUNAM). Además, se reunió el material de laboratorio necesario para adaptar este nuevo procedimiento a las rutinas de preparación de muestras. El LEMA cuenta con un equipo de muestreo automatizado (CHS) para la extracción y conversión del carbono del CO_2 a partir del Carbono Inorgánico Disuelto (CID) y su conversión a grafito en viales de 12 mL. Para poder analizar agua subterránea, se diseñó un porta-muestras para botellas de suero de 120 mL. Se estableció un método de recolección y llenado de botellas en los pozos de agua subterránea, así como su almacenamiento en el laboratorio. El análisis de ^{14}C de muestras de agua fue reproducible para volúmenes de 30 a 60 mL de agua. La técnica se validó y se aplicó en la determinación de la edad de las aguas colectadas en pozos profundos (de 299 a 2020 ± 0.5 m) de la Cuenca del Valle de México, en la CDMX y los estados de México e Hidalgo. Las edades de los pozos estudiados mediante el ^{14}C varían en un rango de 7,695 a más de 45,000 años; lo cual sitúa a la datación por esta técnica como óptima para estos pozos, al encontrarse dentro del límite práctico de operatividad del radiocarbono.

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los recursos más valiosos que posee nuestro planeta es el agua, sin ella el desarrollo de la vida en él habría sido imposible.

La estandarización y puesta en marcha de la datación de aguas subterráneas es un proyecto de gran impacto y relevancia social dada la importancia que representa el suministro de agua para una mejor calidad de vida de los habitantes de la Ciudad de México (CDMX).

La CDMX es una de las grandes megalópolis del mundo que sufre de escasez de agua y graves problemas para el suministro de la misma; y ha sido colocada en la lista de las ciudades que podrían quedarse sin agua a mediano plazo. Actualmente, la Cuenca del Lerma es una de las principales fuentes para el abastecimiento de ésta. Sin embargo, esta fuente de agua potable es insuficiente para abastecer a toda la CDMX. Es por eso que la extracción del agua de pozo es una fuente alternativa de suministro. Pero su explotación y uso requiere diferentes estudios que permitan garantizar una explotación racional y sustentable de ellos.

La datación de agua subterránea permite conocer la edad o tiempo en otras palabras, que el agua ha estado fluyendo a través del subsuelo, y de forma indirecta conocer si el pozo puede considerarse una fuente de suministro renovable y/o si el pozo presenta una zona de recarga (zonas donde ocurre infiltración de precipitación en el suelo). Es necesario llevar a cabo un estudio del agua de cada pozo; esto ayudaría a conocer mejor la situación de nuestras fuentes de abastecimiento.

Al conocer esto podemos saber cuáles serían los pozos efectivos o mejores zonas de extracción de agua y dónde se encuentran los lugares pertinentes para llevar a cabo su extracción para que se presente como un recurso renovable. La datación con carbono 14 (^{14}C) podrá ayudar también a la búsqueda de nuevos suministros sustentables de agua. Por lo tanto, podrá mejorar la calidad de vida de los habitantes. Al contar actualmente con la medida en aguas subterráneas promoverá la investigación en esta área de la ciencia en México.

2. ANTECEDENTES

2.1 Carbono

El carbono es un elemento químico representado por el símbolo C, de número atómico 6 y de masa atómica 12. Es el 15° elemento más abundante de la corteza terrestre, forma parte de todos los seres vivos, siendo así que en el ser humano es el segundo elemento más abundante; además es el 4° elemento más abundante en el universo (en masa). Naturalmente se producen 3 isótopos del carbono, carbono-12 (^{12}C) y carbono-13 (^{13}C) que son estables y el carbono-14 (^{14}C) o radiocarbono que es inestable y radioactivo. Su abundancia en la naturaleza para el primero es del 98.9%, para el segundo del 1.1% y para el ^{14}C de $<10^{-10}\%$ (Nier, 1950).

Los radioisótopos o isótopos radioactivo son elementos inestables debido a un exceso de energía nuclear que reacciona de 3 formas: al ser transferida liberando uno de sus electrones, al ser emitida como radiación gamma, o al crear y emitir una nueva partícula desde el núcleo. Estos radioisótopos son de origen natural o se producen artificialmente en aceleradores de partículas, reactores nucleares, ciclotrones o generadores de radioisótopos [2].

Los radioisótopos que ocurren naturalmente, se dividen en 3 categorías:

- Primigenios: Son producidos en explosiones de supernovas y en nucleosíntesis estelar. La mayoría se desintegran rápidamente, pero existen algunos con vidas medias tan largas como la edad del universo; estos radioisótopos son muy importantes en la comprensión de eventos astronómicos.
- Secundarios: Son isótopos radiogénicos productos de la desintegración de los radioisótopos primigenios, teniendo así una vida más corta que ellos.
- Cosmogénicos: Dentro de esta categoría encontramos al ^{14}C , estos isótopos se están formando continuamente en la atmósfera debido a los rayos cósmicos.

2.1.1 Carbono-14

Los rayos cósmicos, (llamada también radiación cósmica), son partículas subatómicas (protones, núcleos de He, neutrones en su mayoría) de alta energía procedentes del espacio exterior que viajan a gran velocidad, cercana a la de la luz. Se descubrieron al realizar experimentos donde se observó que la conductividad eléctrica de la atmósfera terrestre se debe a ionización causada por radiaciones de alta energía [1].

Los rayos cósmicos entran en la atmósfera, entre la multitud de partículas que generan en la atmósfera, se producen neutrones. Cuando uno de esos neutrones choca contra un átomo de nitrógeno-14 puede desplazar y sustituir en su núcleo a un protón, y de esta manera el átomo se convierte en carbono-14 (espalación de neutrones), que es radioactivo

e inestable, y debido a su inestabilidad se irá convirtiendo poco a poco en nitrógeno hasta desaparecer [2].

La formación de ^{14}C depende del flujo de rayos cósmicos, de la actividad solar y la fuerza del campo magnético terrestre que cambia a lo largo del tiempo.

Existe un equilibrio entre el ^{14}C que se encuentra en la atmósfera y el que está en el interior de plantas y animales (todos los seres vivos) al tener vida. La forma en que las plantas lo incorporan a su organismo es en el proceso de la fotosíntesis y los animales lo incorporan al ingerir las plantas; al morir cesa este intercambio y dejan de incorporar más ^{14}C por lo que el contenido en su organismo va disminuyendo gradualmente pasando a ser nitrógeno y luego desaparecer debido al decaimiento radioactivo (Figura 2-1)

El carbono puede quedar almacenado durante largos periodos de tiempo en la atmósfera, en los cuerpos de agua líquida, en los sedimentos oceánicos, en el suelo, en las rocas, en los combustibles fósiles y en el interior de la Tierra. El dióxido de carbono atmosférico se disuelve en agua y reacciona con las moléculas de agua liberando carbonato CO_3 y éste a su vez se combina con los iones Ca^{2+} para formar carbonato de calcio CaCO_3 , componente de conchas marinas.

Cuando los organismos mueren, sus restos se hunden y finalmente se convierten en parte del sedimento del suelo oceánico. A lo largo del tiempo geológico, el sedimento se convierte en piedra caliza, que es la reserva de carbono más grande de la Tierra. En la tierra, el carbono se almacena en el suelo en forma de carbono orgánico proveniente de la descomposición de los organismos o como carbono inorgánico producto de la meteorización de las rocas y los minerales [29].



Figura 2-1: Formación y distribución del ^{14}C [2].

La relación entre el carbono presente en la naturaleza es constante, pero existen ciertos efectos que modifican esa relación, los cuales se describen en el apartado 2.4.

2.2 Datación

El químico estadounidense Willard F. Libby dio a conocer en 1946 el mecanismo de formación de ^{14}C en la atmósfera, a partir del cual, desarrolló la técnica por datación por radiocarbono la cual consiste en establecer la edad del objeto estudiado usando la vida media o la tasa de decaimiento del isótopo. En 1949 junto con James Arnold publicó el primer artículo sobre datación con muestras de edades conocidas, y en 1951 publicó el primer artículo con la datación de muestras con edades desconocidas. Actualmente la datación por ^{14}C se aplica para conocer la edad de materiales orgánicos en disciplinas como: la arqueología, la geología, la paleontología, la paleoclimatología, la vulcanología, entre otras.

El método de datación de carbono se puede dividir en tres etapas:

- Pretratamiento: Se elimina el carbono exógeno de la muestra por medios físicos y químicos.

- Preparación de las muestras: Se transforma la muestra que se desea datar a una forma en la que pueda ser analizada, combustión o hidrólisis y grafitización por EMA o síntesis de benceno para centelleo líquido.
- Datación por centelleo líquido o EMA: Medición de la cantidad de carbono por decaimiento o EMA.

Algunas suposiciones generales para la datación con radiocarbono

Para considerar que una edad radiocarbono es equivalente a un año calendario actual, se parte de las siguientes suposiciones o principios:

- La concentración de ^{14}C en cada reservorio de carbono se mantiene esencialmente constante y es conocida.
- El ^{14}C constituye una mezcla homogénea que se reparte y homogeneiza rápidamente en cada reservorio de carbono.
- Los organismos dejan de intercambiar ^{14}C al momento de su muerte.
- Las proporciones de isótopos de carbono en una muestra no se alteran, por excepción del decaimiento de ^{14}C .
- La técnica de radiocarbono al igual que otras de datación, no dan como resultado un año en específico, sino un periodo probable.

Convenciones y unidades importantes para reportar la edad:

Las edades calculadas con la técnica de ^{14}C son expresadas en términos de un conjunto de parámetros que han sido aceptados por la comunidad científica. Entre las convenciones se encuentran [6]:

- El uso del valor de vida media de Libby (5568 años), aun cuando la más exacta es cercana a 5730 años.
- El uso de estándares de Ácido Oxálico distribuido por el Instituto Nacional de Patrones y Tecnología (NIST) como un estándar contemporáneo para definir una concentración inicial de ^{14}C en la biósfera.
- Se define el año 1950 A.D. como el tiempo igual a cero.
- Se normaliza en todo tipo de muestras a un valor aceptado de $\delta^{13}\text{C}$, para tomar en cuenta el fraccionamiento isotópico.

Fraccionamiento Isotópico

Los isótopos estables del carbono, el Carbono-13 (^{13}C) y Carbono-12 (^{12}C) presentan un fenómeno llamado fraccionamiento isotópico. Esto se refiere a las variaciones en las razones de isótopos de carbono como resultado de los procesos bioquímicos naturales y evidentes en su masa atómica, cabe mencionar que estos cambios no se relacionan con el

tiempo y decaimiento radioactivo natural. El proceso de fraccionamiento isotópico ocurre naturalmente en el ciclo del carbono.

Al analizar una muestra el resultado se ve modificado por las variaciones de concentración de los isótopos, por lo que se realiza la corrección de la actividad de radiocarbono con el fraccionamiento de muestras, las edades resultantes son “normalizadas”, esto es, la actividad de la muestra se modifica con relación a $C=-25\%$ (la actividad que se obtendría si fuera madera) con respecto al estándar VPDP (Vienna Pee Dee Belemnite) [7].

La unidad de medida es “ $\delta^{13}C$ ”, y consiste en la corrección realizada para eliminar el error provocado por el fraccionamiento isotópico entre el material estándar y el material muestra, usando los isótopos ^{13}C y ^{12}C .

$$\delta^{13}C (\text{‰}) = \left[\frac{\left(\frac{^{13}C}{^{12}C}\right) - \left(\frac{^{13}C}{^{12}C}\right)_{VPDP}}{\left(\frac{^{13}C}{^{12}C}\right)_{VPDP}} \right] 1000 \quad (2-2)$$

La magnitud del fraccionamiento isotópico puede dar lugar a errores de hasta 1% en el valor de la relación isotópica determinada [8], para valores de $\delta^{13}C$ entre -35 y 3‰.

Usando la concentración o actividad de una muestra estándar A_{0N} de ^{14}C contemporáneo y una muestra A_{SN} de edad desconocida, se puede definir el valor de $\delta^{14}C$:

$$\delta^{14}C (\text{‰}) = \left[\left(\frac{A_{SN}}{A_{0N}}\right) - 1 \right] 1000 \quad (2-3)$$

Para normalizar el valor de $\delta^{14}C$ en una escala común de $\delta^{13}C$ normalizada a -25‰, se calcula el valor de $D^{14}C$ y usando las expresiones anteriores, así se obtiene:

$$D^{14}C (\text{‰}) = \delta^{14}C - 2 \left(\delta^{13}C + 25 \right) \left(1 + \frac{\delta^{14}C}{1000} \right) \quad (2-4)$$

Porcentaje de carbono moderno

El porcentaje de carbono moderno (pMC) representa el porcentaje de la cantidad de ^{14}C obtenida de una muestra en comparación con la que se tenía en la atmósfera hipotética de 1950, esto es [19]:

$$pMC = \frac{A_{SN}}{A_{abs}} 100\% \quad (2-5)$$

Donde A_{abs} se le asocia como la actividad absoluta, que es la actividad hipotética que se tiene del carbón atmosférico para el año 1950, así normalizando con $\delta^{13}C=-25\%$ (por lo que ha decaído hasta el presente):

$$A_{abs} = A_{1950[-25]} e^{\lambda_c (y-1950)} \quad (2-6)$$

Donde y corresponde al año actual o de medición, y λ_c al valor de vida media 5730 ± 40 años.

Se define también el parámetro de Fracción moderna (F_m), que es lo mismo que el PMC/100, obtenido cuando se tienen diferentes valores, se representa:

$$F_m = \frac{A_{SN}}{A_{0N}} = e^{-\lambda t} \quad \text{con} \quad A_{0N} = A_{1950[-25]} \quad (2-7)$$

Para definir la edad radiocarbono, se toma el año 1950 A.D. como 0 B.P (antes del presente), así con (2-3) y (2-7) se puede escribir como:

$$\text{Edad radiocarbono} = -\frac{1}{\lambda_L} \ln \left(\frac{A_{SN}}{A_{0N}} \right) = -8033 \ln F_m \quad (2-8)$$

con $\lambda_L = 5568$ años.

*L: usa la vida media medida por W. Libby

2.3 Espectrometría de masas con aceleradores (EMA)

El primer uso experimental de un acelerador para identificación de isótopos tuvo lugar en 1939 por Alvarez y Cornog, usando un ciclotrón para la detección de ^3He diferenciándolo de su isóbaro ^3H , pero fue hasta 1977 cuando Muller propuso el uso de un ciclotrón para la medida directa de átomo de ^{14}C . En ese mismo año Nelson y Korteling reportaron la medida directa del ^{14}C contenido en un árbol usando un acelerador Tandem Van der Graaf, también en ese año Bennett demostró que el ^{14}C podía separarse de su isóbaro el ^{14}N usando una fuente de iones negativos aprovechando que éste último no forma iones negativos estables [9].

El proceso de datación con radiocarbono por espectrometría de masa con aceleradores se puede dividir en dos partes:

- La primera, donde se aceleran los iones a energías cinéticas muy altas.
- Y la segunda, el análisis de las masas.

Los sistemas de aceleradores más populares en la datación con radiocarbono y EMA son: el ciclotrón, y el acelerador electrostático en tándem.

La datación por EMA presenta ciertas ventajas y desventajas, que se enlistan a continuación [10].

Ventajas:

- No necesita muestras demasiado grandes, siendo menores a 1.0g (basta con obtener 1 mg de carbono de la muestra); esto a su vez hace que los objetos o materiales no se vean dañados.
- No es necesario mucho tiempo para obtener resultados, una vez preparada la muestra para el acelerador es cuestión de minutos a horas para obtener su edad.
- Las mediciones suelen tener mayor precisión además de que los espectrómetros poseen gran sensibilidad.

Desventajas:

- El espectrómetro de masas con acelerador, así como su mantenimiento es muy costoso.
- Al utilizar muestras pequeñas también se incrementan las posibilidades de que las muestras se contaminen y alteren las fechas.

2.3.1 Funcionamiento del equipo

El equipo de espectrometría de masas con aceleradores (EMA) o AMS (del inglés *Accelerator Mass Spectrometry*) del LEMA, consiste en un separador isotópico formado por tres partes: un espectrómetro de baja energía y un espectrómetro de masas de alta energía, acoplados por un acelerador electrostático tipo tándem [16] (Figura 2-2).

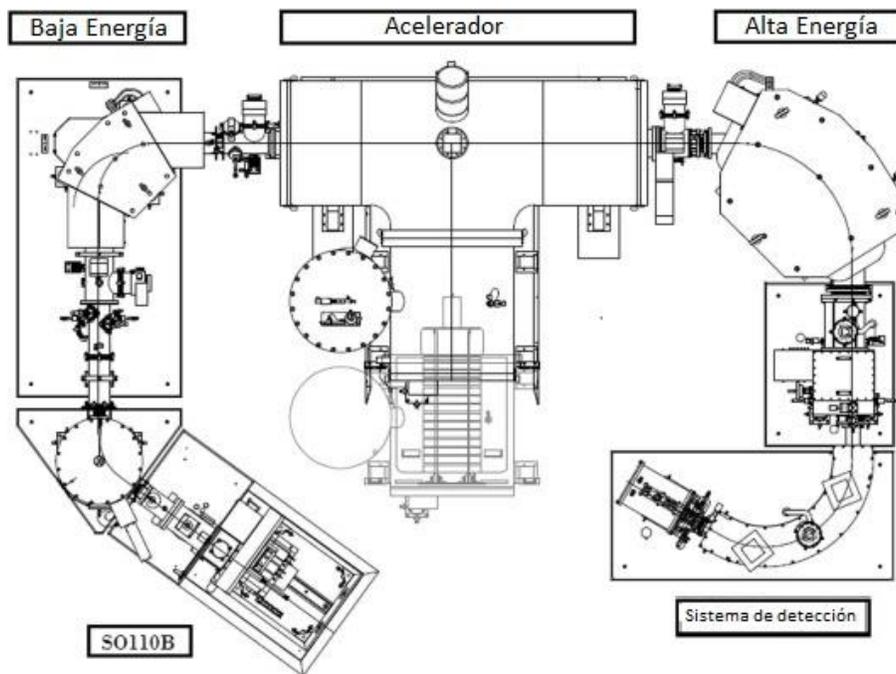


Figura 2-2: Esquema del separador isotópico [20].

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; ésta tiene una capacidad de 50 cátodos, se colocan en un carrusel giratorio y son introducidos a la zona de *sputtering* de la fuente de iones de uno en uno por medio de una bayoneta [19].

A esta sección pertenece también el sistema de inyección, compuesto por el imán selector de masas que como su nombre lo dice, realiza una primera selección de masas; y por el deflector electrostático que transporta el haz hasta la entrada del acelerador.

Acelerador

El separador isotópico de LEMA está basado en un acelerador de 1MV tipo Tandetrón (High Voltage Europa Engineering). En su interior se produce la aceleración de iones del haz que han superado los filtros cinemáticos de la zona de baja energía y el proceso de intercambio de carga, por el cual se eliminan las moléculas [16].

El LEMA cuenta con un generador de alta energía que, de acuerdo con el diseño del sistema de carga, corresponde a un tipo Cockroft-Walton (Figura 2-3).

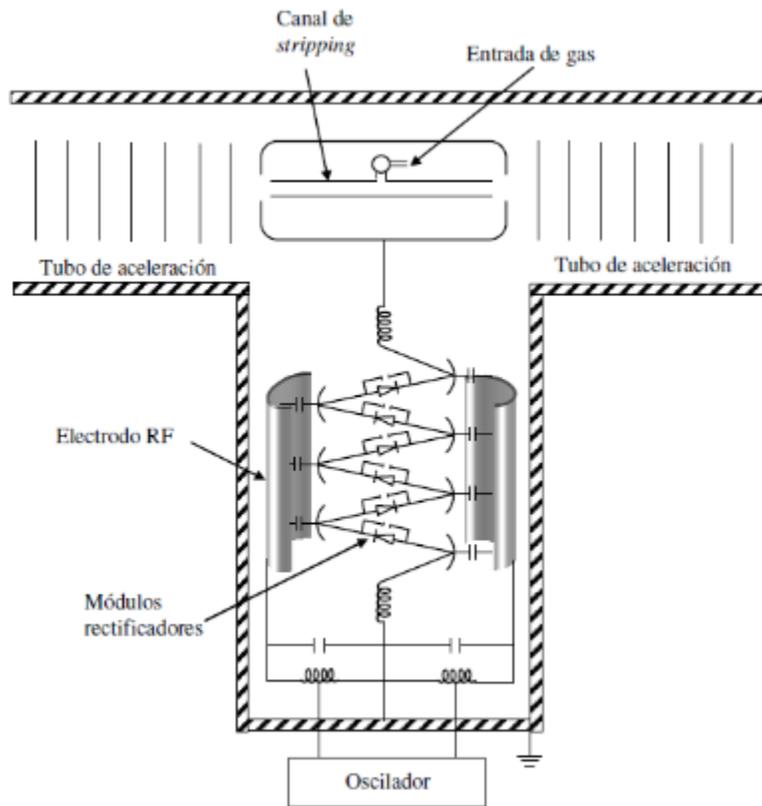


Figura 2-3: Esquema de un acelerador tipo Cockroft-Walton [21].

El voltaje positivo de 1 MV de la terminal está conectado a tierra a través de una cadena de resistencias en serie que conectan platos (placas) equipotenciales. La diferencia de potencial entre platos es del orden de decenas de kV. Estas placas electrostáticas forman un campo que acelera el haz de partículas y lo dirigen hacia la zona de la terminal con un canal lleno de argón, donde ocurre un intercambio de carga en el que los iones negativos

pierden parte de sus electrones (stripping) y sufren una segunda aceleración. Un aspecto muy importante es que, en el canal de argón, los iones moleculares son destruidos por el choque con los átomos de argón. Esta destrucción se da fácilmente dada la debilidad de las energías de enlace molecular (<10 eV) en comparación con la energía de las colisiones.

Alta Energía

Al igual que en la zona de baja energía, en el espectrómetro de alta energía se usa un deflector magnético seguido de un deflector electrostático esférico y entre estos dos a la salida del imán de alta energía, se cuentan los isótopos estables como el ^{12}C y el ^{13}C , por medio de dos cajas de Faraday que en lugar de contarlos individualmente mide su corriente eléctrica.

Para medir los isótopos raros como el ^{14}C , el haz se somete a un segundo deflector electrostático, el cual dirige el haz hacia una cámara de ionización con gas isobutano, donde el gas frena las partículas, al mismo tiempo que se ioniza y colecta los iones en dos electrodos en el interior de la cámara. Mediante este poder de frenado es posible diferenciar la masa y el número de la partícula de ^{14}C . El sistema EMA de LEMA se muestra en la Figura 2-4.



Figura 2-4: Separador Isotópico del LEMA [22].

2.4 Efectos ambientales y antropogénicos en la datación

El radiocarbono (^{14}C) al formarse continuamente en la naturaleza supondría que su concentración en la atmósfera es la mismo en todos lados incluyendo el océano, marea y lagos. Sin embargo, esto no ocurre; debido a los siguientes efectos:

Efecto reservorio

Se define como el resultado de la diferente actividad radiocarbónica que presentan los reservorios marino y atmosférico, así como los organismos en equilibrio con ellos, y se expresa con una edad aparente que tiende a envejecer a los organismos marinos respecto a los continentales (Favier Dubois, 2009), una diferencia promedio de 400 años en edad

radiocarbono. La constante del efecto reservorio no es la misma para todos los lugares o zonas porque va a depender de las condiciones climáticas, topográficas, mezcla, entre otras.

En el caso del agua dulce, éste fenómeno se produce cuando el sistema de agua dulce se alimenta de agua antigua proveniente de manantiales, y se conoce como “efecto del agua dura” cuando el sistema de agua fluye en piedra caliza y se tiene una edad más antigua debido al CID antiguo de la piedra caliza (Figura 2-5).

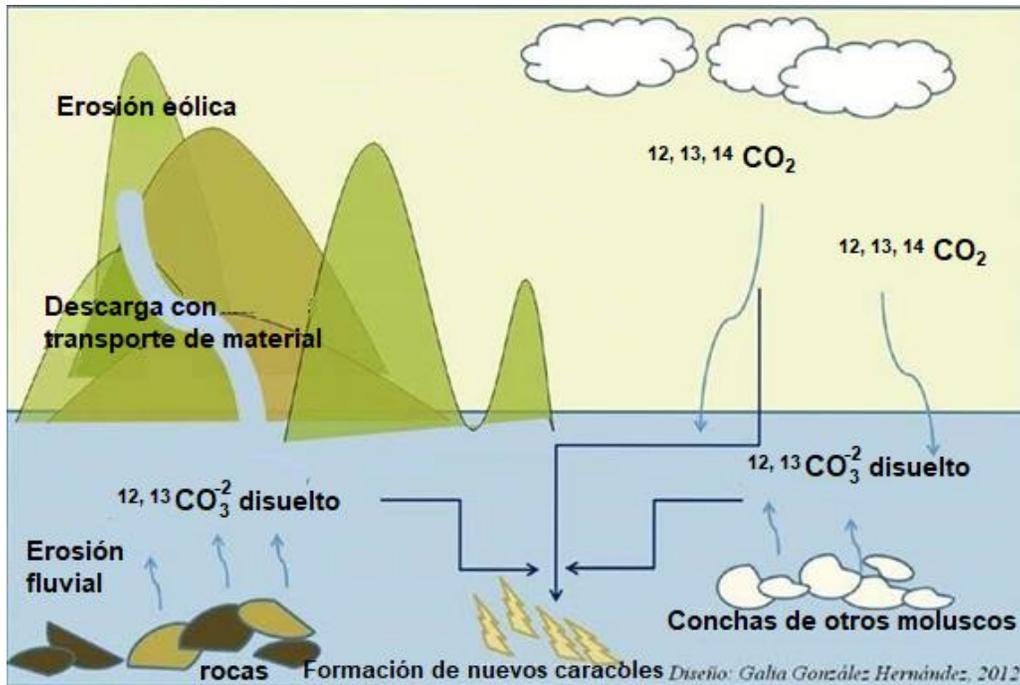


Figura 2-5: Esquema del efecto reservorio en un cuerpo de agua dulce [3].

Efecto de Suess o industrial

A partir de la Revolución Industrial se propagó el uso extendido de los combustibles fósiles cuyo origen supera los 60,000 años de edad tales como el petróleo, el gas natural y el carbón. Su uso aumentó la concentración de carbono-12 en la atmósfera, modificando la proporción entre los isótopos ^{14}C / ^{12}C . Al aumentar la concentración de ^{12}C , las muestras datadas presentan un error, resultado del envejecimiento del material orgánico que por su mayor contenido de ^{12}C , parece tener una edad mayor a la real.

Efecto de las pruebas atómicas

Entre los años 1950 y 1963 debido a las bombas atómicas lanzadas en la Segunda Guerra Mundial, así como todas las pruebas de armas nucleares que se siguieron, se produjo radiocarbono de origen antropogénico en la atmósfera provocando que el contenido de ^{14}C

atmosférico alcanzara casi el doble de sus niveles normales. En el hemisferio norte este nivel alcanzó su punto máximo en 1963 y en el hemisferio sur en 1965.

Los resultados que arrojan las muestras datadas en estas condiciones es que al aumentar la concentración de radiocarbono también cambia la proporción entre isótopos, provocando que el material orgánico datado rejuvenezca o exhiba una edad menor a la real.

Como respuesta a esto, el ácido oxálico (*Oxa II*) almacenado por el U.S. National Bureau of Standards ha sido adoptado como estándar para datación por radiocarbono. Su contenido de radiocarbono en teoría era el mismo que el de una muestra de madera cultivada en AD 1950, el punto cero en la escala de tiempo de radiocarbono utilizada en la cita de resultados de datación por carbono [4].

Para todos estos efectos existen curvas de calibración, sin embargo, siempre existirá un error asociado a la forma de calibrar, así como el error que ya se asocia al conteo de isótopos de ^{14}C y por las proporciones de un isótopo a otro.

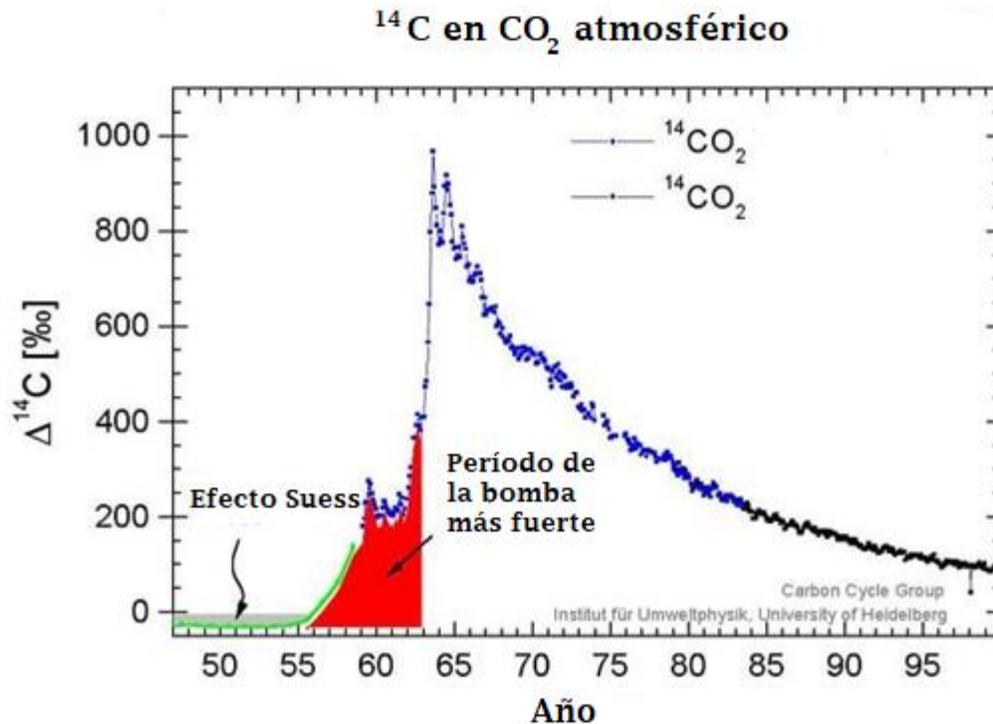


Figura 2-6: Pico de la bomba de ^{14}C y efecto Suess. La medición de concentración de ^{14}C en la atmósfera fue hecha por Hua y Barbetti en 2004 [5].

2.5 Datación de Aguas Subterráneas

Estudios previos realizados han mostrado la posibilidad de conocer la edad de los cuerpos de agua subterránea mediante la determinación del contenido de ^{14}C en el Carbono Inorgánico Disuelto (CID) del agua [25].

El método de datación de agua subterránea con ^{14}C fue propuesto por primera vez por Münnich (1957). Parte del ciclo del carbono nos ayuda a explicar el carbono inorgánico contenido en agua subterránea [26].

La dirección del flujo y la velocidad del agua subterránea pueden ser deducidas de las diferencias de edades dentro del acuífero (métodos geológicos). Las edades son calculadas después de definir la superior, supuestamente con una muestra reciente de edad cero:

$$T = -8270 \ln \frac{^{14}\text{A}_m}{^{14}\text{A}_0}$$

(A_m =Agua intermedia, A_0 =Agua reciente)

Ésta de hecho, resulta ser la manera más cuidadosa de manejar la datación con ^{14}C de aguas subterráneas.

Significado de edad del agua

La edad de aguas subterráneas en la datación, es un indicativo de momento en que el agua dejó de intercambiar CO_2 con la atmósfera en la superficie, es decir, cuando pasó a ser subterránea o el tiempo en que dichas aguas han estado recorriendo el subsuelo.

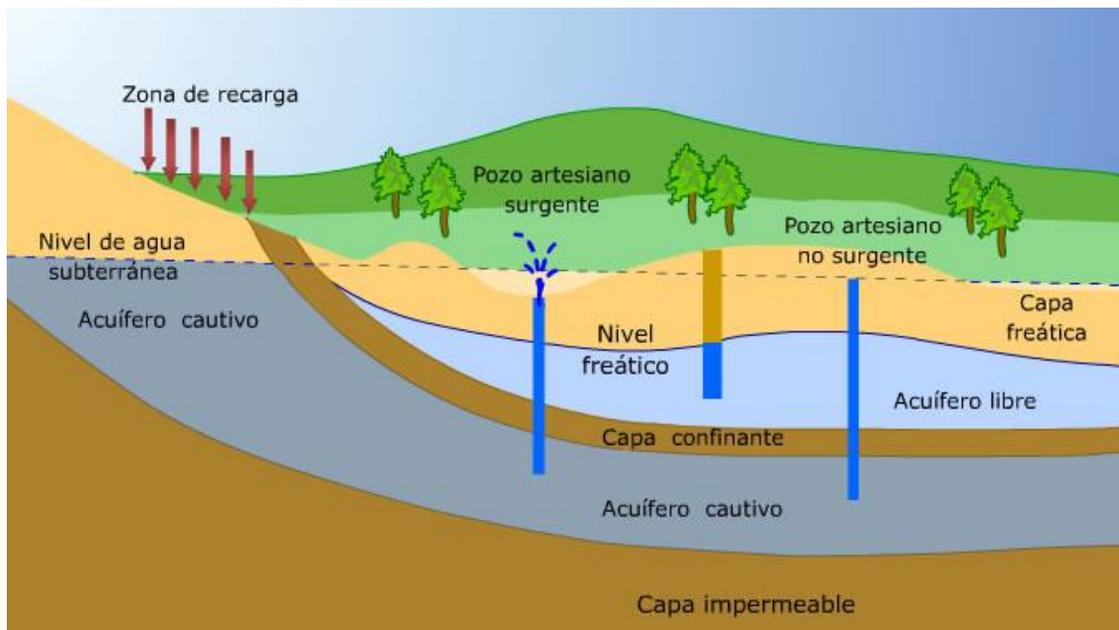


Figura 2-7: Diagrama del recorrido del agua subterránea [11].

Importancia de conocer la edad del agua subterránea

La importancia de la datación con radiocarbono para el análisis de aguas subterráneas radica en que, a partir de los resultados, es posible establecer la velocidad de recarga de un acuífero. De esta manera sería posible prevenir su contaminación (entrar en contacto

con otras vertientes tanto naturales como artificiales) o sobreexplotación. Así mismo, permite gestionar el proceso de recuperación de pozos.

Para que este análisis sea completo es necesario que la datación por radiocarbono de aguas subterráneas se utilice en conjunto con mediciones hidrológicas, químicas y fisicoquímicas estándar. Se obtienen mejores resultados en la datación por radiocarbono tomando en cuenta dos casos:

Cuando se realizan múltiples mediciones, es decir, al realizar la comparación de las edades aparentes de diferentes pozos que se encuentran a diferentes distancias del afloramiento del acuífero; aquí al obtener variaciones en las edades podría ser un indicativo de la velocidad del flujo para determinar un bombeo excesivo.

Y en la recolección de muestras de manera secuencial, esto es que para un cierto pozo se obtiene la muestra cada cierto periodo (6 meses o 1 año), y determinar cualquier cambio en la edad aparente del agua respecto del tiempo; en el caso de que se presentase más joven, se estaría hablando de una posible reducción en las capas más superficiales del agua o contaminación debido a la infiltración del suelo.

Justificación de usar la datación con ^{14}C en aguas subterráneas

En la Tabla 2-1 se enlistan algunos de los isótopos que podrían estar presentes en aguas subterráneas y sus tiempos de vida media.

Tabla 2-1: Algunos isótopos usados en datación y su vida media.

Elemento	Vida media
^{222}Rn	3.82 días
^{37}Ar	34.8 días
^{85}Kr	10.72 años
^3H	12.32 años
^{39}Ar	269 años
^{14}C	5,730 años
^{81}Kr	210,000 años
^{36}Cl	301,000 años
^{129}I	1.57×10^7 años

Los isótopos óptimos para datación se seleccionan en base a las características que presenta el elemento a datar, para los primeros isótopos a pesar de que podrían considerarse buenos en la datación de aguas recientes, hay que tomar en cuenta que muchas veces la muestra se almacena por algún periodo en el que podrían ya haber decaído por completo.

El tritio (^3H) es un isótopo útil en la datación de aguas “modernas” que se encuentran a unos cuantos metros de la superficie y llegaron ahí debido a la infiltración por algún descongelamiento o las lluvias.

De acuerdo con los registros, en los pozos profundos de la Cuenca de México la mayor profundidad de extracción de agua se encontraría a 2,000 metros del nivel de la superficie [12] con un promedio de 350 metros de profundidad. El ^{14}C resulta ser la mejor opción para datar de este tipo ya que su intervalo de edades va de los 60 a los 45,000 años aproximadamente (ver el decaimiento radiactivo del ^{14}C en la Figura 2-8).

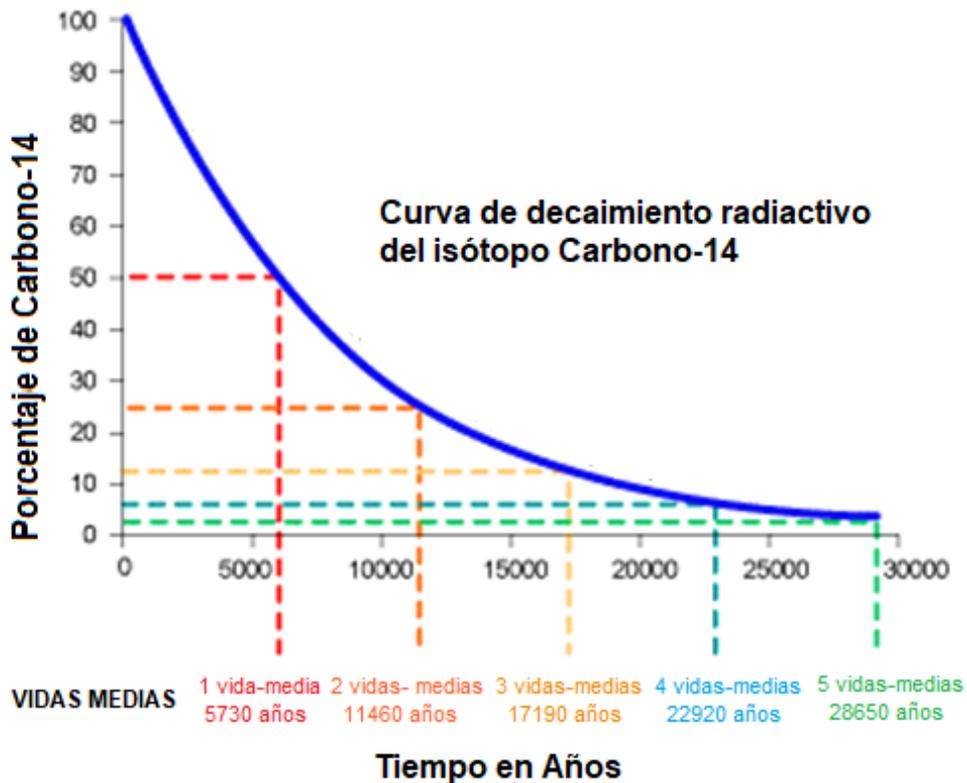


Figura 2-8: Diagrama del decaimiento del carbono-14 [5].

Para aguas más profundas se recomienda el uso del isótopo Kriptón-81, porque el intervalo de edades es de 45,000 a 300,000 años.

3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En regiones áridas, las precipitaciones están sujetas a irregularidades en cuanto a su volumen, intensidad y puntos de aparición. Por ejemplo, en algunos lugares pueden no producirse precipitaciones durante muchos años. Para evaluar los recursos hidrológicos potenciales ha de calcularse la velocidad con que se reponen las aguas subterráneas, su origen y procedencia ante el estrés hídrico vivido actualmente.

4. OBJETIVOS

4.1 Objetivo General

Diseñar y establecer un protocolo de procesamiento de muestras de agua subterránea para determinar su edad, por medio de la extracción de CID y el análisis de ^{14}C mediante Espectrometría de Masas con Aceleradores (EMA); y que permita a su vez aplicar la técnica al estudio de aguas reales.

4.2. Objetivos Particulares

- Establecer un protocolo de muestreo de aguas subterráneas para el análisis de ^{14}C .
- Determinar el contenido de ^{14}C del CID en agua subterránea de edad conocida.
- Aplicar el protocolo a muestras de agua subterránea de pozos de la Cuenca de México.
- Buscar posibles interpretaciones a los resultados en base a la edad obtenida.
- Iniciar un registro de los diferentes niveles de ^{14}C que se presentan en los acuíferos mexicanos.

5. HIPÓTESIS

El análisis de la abundancia de ^{14}C en el carbono inorgánico disuelto (CID) del agua subterránea, permite determinar su edad, y así caracterizarla como fósil o de infiltración reciente. El contar con esta técnica contribuirá a conocer mejor el fenómeno de infiltración, así como otras fuentes de recarga de un sistema freático. Conocer la edad del agua de un pozo, permitirá explorar la sostenibilidad de este.

6. MATERIALES Y MÉTODOS

6.1 Obtención de muestras y registro

Se enjuagó bien una botella (de vidrio de 120ml, color: cristalino/11, de diámetro de 51.99 mm y altura de 95.25 mm) para muestreo, fue enjuagadas (de dos a tres veces) con la misma agua del pozo/manantial a muestrear. Cada botella fue llenada hasta el borde procurando evitar la formación de burbujas de aire y/o en su caso la eliminación de ellas antes de cerrarla y, sellar con un septum y tapa metálica con pinza de sellado hasta que la tapa estuviera perfectamente sellada (Figuras 6-1 y 6-2). Las muestras fueron almacenadas en un refrigerador en condiciones frías y estables.



Figura 6-1: Pozo de Agua.



Figura 6-2: Recolección de agua de pozo.

En el laboratorio se registra cada botella de agua en el catálogo interno, donde se escriben características de la muestra, material (en nuestro caso agua), lugar de recolección, quién proporcionó la muestra y se asigna una clave de registro que permitirá llevar el control y trazabilidad de cada muestra de agua hasta su preparación y datación.

6.2 Muestras utilizadas

En las siguientes tablas se describen las muestras de agua utilizadas en este trabajo.

Proporcionada por el Doctor Óscar Escolero:

Tabla 6-1: Identificación de agua de pozo de edad conocida usada como estándar interno.

Clave Laboratorio	Clave Usuario	Material	Descripción
LEMA 980	SCT3	Agua	Agua de pozo

Preparadas en el laboratorio a partir de los estándares internacionales AIEA-C1 y AIEA-C2 (El AIEA-C1 es un estándar extraído de una losa de mármol de Carrara, en la provincia de Lucca, Italia, contiene 100% de CaCO_3 ; por su parte el AIEA-C2 travertino se obtuvo a partir de un carbonato de agua dulce depositado en una cuenca localizada en Baviera, Alemania a 50 km al norte de Múnich.):

Tabla 6-2: Identificación de preparaciones de agua desionizada con C1 y C2.

Clave Laboratorio	Material	Descripción
LEMA 913	Carbonato en agua desionizada	AIEA C1 Y AGUA
LEMA 1043	Carbonato en agua desionizada	AIEA C1+C2 Y AGUA
LEMA 1044	Carbonato en agua desionizada	AIEA C1+C2 Y AGUA
LEMA 1045	Carbonato en agua desionizada	AIEA C1+C2 Y AGUA
LEMA 914	Carbonato en agua desionizada	AIEA C2 Y AGUA

Recolectadas en diferentes pozos de la Cuenca de México en conjunto con el equipo de colaboradores del Dr. Oscar Escolero (ver Anexo 11.2 para la ubicación en el mapa).

Tabla 6-3: Identificación de agua subterránea de diferentes pozos.

Clave Laboratorio	Clave Usuario	Material	Descripción	Sitio (Delegación)
LEMA 1100	115	Agua	Pozo Sta. Catarina 3-A Lugar de procedencia: CDMX.	Tláhuac
LEMA 1101	193	Agua	Pozo Tlacotal Lugar de procedencia: CDMX.	Iztacalco
LEMA 1102	200	Agua	Manantial Peñón de los Baños Lugar de procedencia: CDMX.	Venustiano Carranza
LEMA 1114	198	Agua	Pozo Castañeda 5 Lugar de procedencia: CDMX.	Álvaro Obregón
LEMA 1115	194	Agua	Pozo Vista Alegre Lugar de procedencia: CDMX.	Iztacalco
LEMA 1116	116	Agua	Pozo Sta. Catarina 8 Lugar de procedencia: CDMX.	Iztapalapa
LEMA 1121	103	Agua	Pozo Tecómitl 18 Lugar de procedencia: CDMX.	Tláhuac
LEMA 1122	174	Agua	Pozo Purísima Democrática Lugar de procedencia: CDMX.	Iztapalapa
LEMA 1123	190	Agua	Pozo Purísima Iztapalapa Lugar de procedencia: CDMX.	Iztapalapa
LEMA 1124	108	Agua	Pozo Sta. Catarina 6 Lugar de procedencia: CDMX.	Tláhuac
LEMA 1125	109	Agua	Pozo Sta. Catarina 5 Lugar de procedencia: CDMX.	Tláhuac
LEMA 1126	197	Agua	Pozo Sta. Catarina 4 Lugar de procedencia: CDMX.	Tláhuac

Ubicación de las zonas de obtención de las muestras de los pozos de la Cuenca de México

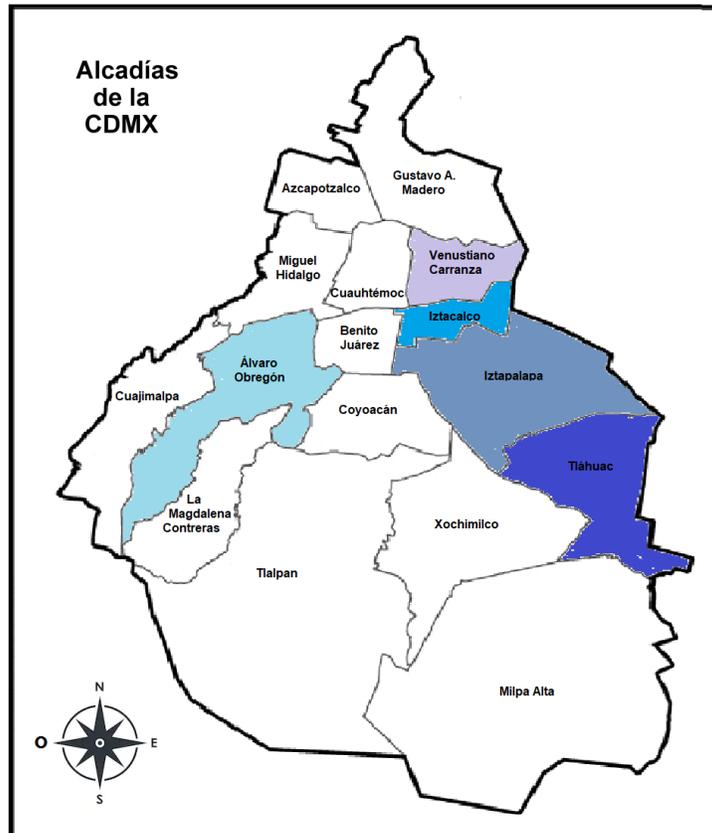


Figura 6-3: Mapa de la Ciudad de México donde se encuentran coloreadas las delegaciones en las que se obtuvieron las muestras de la Cuenca de México usadas en este trabajo.

6.3 Preparación de muestras

La preparación de muestras incluye cuatro pasos principales que son: transferencia, descomposición de los compuestos de carbono, grafitización y prensado. Estos procedimientos se realizaron como se describen enseguida:

6.3.1 Transferencia y llenado

a) Método para muestras en botella con tapa de rosca

1. Se coloca la botella que contiene el agua a analizar y los materiales dentro de la campana de flujo.
2. En la campana de flujo se esperan 10 minutos a que circule el argón (o helio), para desplazar el aire contenido en ella.

3. En un vaso de precipitado se vacía la cantidad de agua que se usará dependiendo de la cantidad de replicados (30 a 60 mL por botella).
 4. Se cierra la botella de agua (sobrante), purgando antes con argón durante 30 segundos para tener una atmósfera inerte en el interior.
 5. Se procede al llenado de botellas de suero de 120 mL con el agua muestra, colocando 60 mL en cada una usando una jeringa o vaso con la cantidad previamente medida.
 6. Se purga nuevamente por 30 segundos con argón a la botella que se le realizó la transferencia antes de colocar el septum, la tapa metálica y sellarla con las pinzas.
- *Se repite el procedimiento para cada botella (de suero de 120 mL).
7. Se cierra el argón y se quita el círculo central metálico de las tapas.

b) Método para muestras en botella de suero

1. En LEMA se emplea un flujo de He o de Ar a través de una aguja y un puente (tanque de He de alta pureza con una aguja y puente con dos agujas) para eliminar el aire de una botella vacía sellada con septum mediante inyección de He o Ar x 3 min a 180 mL/min (Figuras 6-4 a 6-6).
2. Se transfieren de 30 a 60mL de agua a la botella de 120 mL sellada a la que se le ha desalojado el aire, colocando el puente en "u" que conectará las 2 botellas atravesando el septum con las agujas, de lado de la muestra se colocará la aguja de helio y de la botella vacía (y previamente purgada) se coloca una aguja para liberar presión. Se espera hasta que se vacíe 60 mL o la cantidad deseada y se quitan las agujas.
3. Para cada botella con una muestra diferente de agua a transferir se realiza la limpieza de todo el material como se escribe en el apartado siguiente.

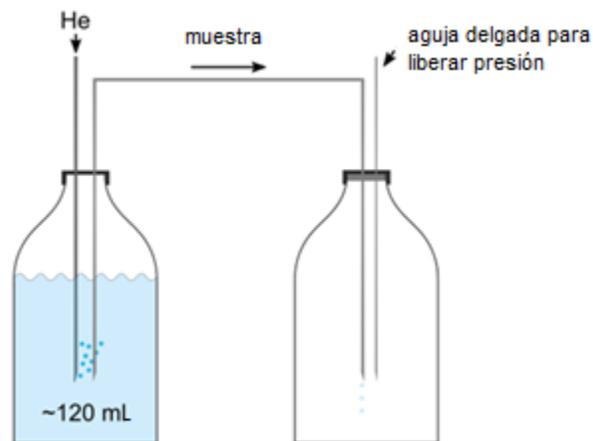


Figura 6-4: Esquema de transferencia de agua [13].



Figura 6-5: Transferencia de agua con tubo en “u”.

Limpieza de material:

1. Se limpian todas las agujas con alcohol.
2. Se coloca una aguja del tubo en “u” en una botella con agua desionizada y con ayuda del helio se hace pasar el agua a través del tubo.
3. Se limpian nuevamente las agujas con alcohol.
4. Para asegurar la limpieza y evitar contaminación de muestras, se tira un poco del agua muestra que se usará a continuación pasándola por el tubo en “u”.

Tubo en “U” (Tubing)

Consiste en un tubo delgado de silicón de 2 mm de diámetro interno y 2 agujas de acero en ambas puntas como se muestra en la Figura 6-6.

Se realizó la adaptación del tubo “U” para facilitar la transferencia de agua de una botella de suero con agua a otra botella de suero purgada con He (o Ar) que servirá para preparar la muestra a grafitizar (Figura 6-5).



Figura 6-6: Tubo en "u".

También es posible hacer esta transferencia usando una jeringa desechable con aguja, recolectando primero el agua necesaria de la botella con agua y pinchando la botella que contiene He (o Ar) para vaciarla dentro, se usa también la aguja para que desaloje el gas que será reemplazado por el agua; sin embargo, este método es más lento y complicado ya que es difícil lograr una constante en la presión que se ejerce en la jeringa y que la cantidad de líquido sea proporcional a la cantidad de gas saliente.

Para aplicar y comprender esta técnica se puede recurrir al Principio de Pascal ("La presión ejercida sobre un fluido incompresible y en equilibrio dentro de un recipiente de paredes indeformables se transmite con igual intensidad en todas las direcciones y en todos los puntos del fluido" [27]) y el Principio de Bernoulli (expresa que en un fluido ideal -sin viscosidad ni rozamiento- en régimen de circulación por un conducto cerrado, la energía que posee el fluido permanece constante a lo largo de su recorrido [28]).

c) Preparación de muestras de agua (estándares artificiales) con C1 y C2

1. Se pesan entre 9-10 mg de C1 o C2 y se coloca en la botella de suero de 120 mL.
2. Se colocan las botellas con C1 o C2 y los materiales dentro de la campana de flujo.
3. En la campana de flujo se espera 10 minutos a que circule el argón.
4. Se hierve agua desionizada, se usará 60 mL por botella (colocar 70 mL por botella en un vaso y calentar por 10 minutos / hasta la temperatura de ebullición).
5. Dentro de la campana se llena la botella que ya tiene C1 o C2 con 60 mL del agua desionizada previamente hervida en cada una usando una jeringa o vaso graduados.

6. Se purga por 30 segundos con argón a la botella llenada antes de colocar el septum, la tapa metálica y sellarla con las pinzas.

*Se repite el procedimiento para cada botella (de suero de 120 mL).

7. Se cierra el argón y se quita el círculo central metálico de las tapas.

*** En todo momento de la preparación se usa guantes, cubre bocas y bata, además de alcohol y papel para limpiar el material y área de trabajo.

**** La tapa metálica y el septum no se pueden reciclar.

6.3.2 Descomposición de los compuestos de Carbono

La muestra se procesó en un Sistema de Manejo de Carbonatos (*CHS de Ion Plus*) (Figura 6-15), llevando a cabo una reacción de hidrólisis con ácido fosfórico (H_3PO_4) al 85% de la marca Emprove a $70^\circ C$ de temperatura durante toda la noche, para convertir el contenido de carbono inorgánico en CO_2 (Figura 6-7), el proceso se describe a continuación:

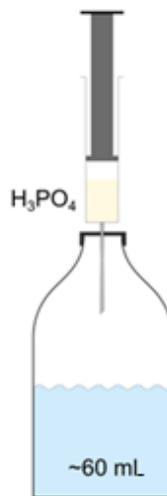


Figura 6-7: Acidificación de la muestra de agua con H_3PO_4 [13].

Después de la transferencia:

1. Se coloca 1.0 mL de ácido ortofosfórico al 85% en cada botella con una jeringa de Hamilton (a través del septum) (Figura 6-8).
2. Se deja en baño térmico a $70^\circ C$ durante toda una noche.
3. Al día siguiente, se saca del baño y se procede a la extracción del CO_2 en el CHS.

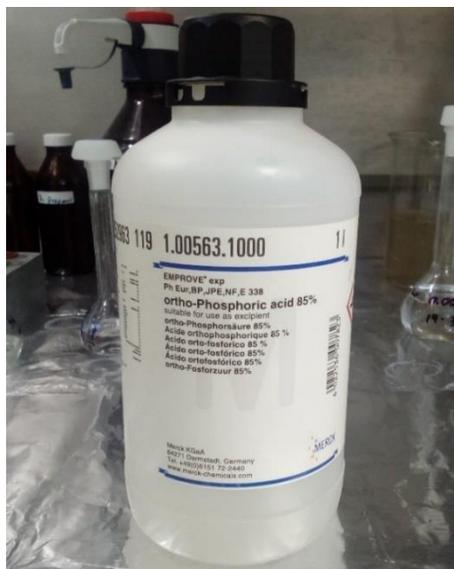
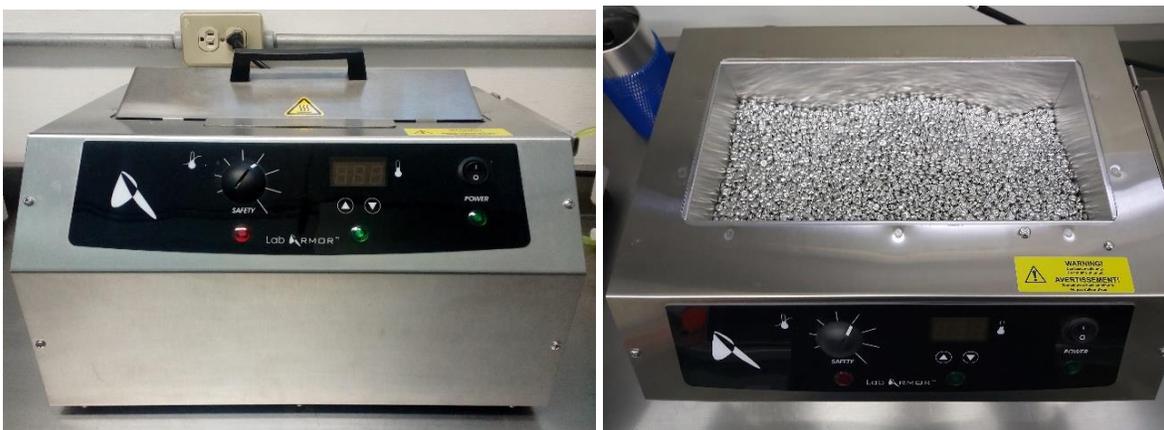


Figura 6-8: Ácido ortofosfórico.

Baño termostático de cuentas metálicas

El baño termostático de cuentas metálicas (de la marca Lab Armor™), es un equipo de laboratorio que mantiene una solución a una temperatura constante para que las mezclas de agua y ácido reaccionen completamente [14]. En esta propuesta es importante mantener la temperatura (70°C) para que se lleve a cabo la reacción (Figuras 6-9 y 6-10).



Figuras 6-9 y 6-10: Baño termostático.

Diseño de una base para botellas de 120 mL para muestreo en el CHS

El muestreador del CHS tiene una base con orificios para colocar viales de 12 mL por lo que fue necesario adaptarla para las botellas de suero de 120 mL (Figuras 6-11 y 6-12). Se tomaron las medidas de la caja original y se hicieron los cálculos para que la localización de los huecos para que la posición de las botellas coincidiera con algunas de las

coordenadas de los huecos de la base original predeterminados en el CHS por los que se mueve la aguja.

Una vez terminado el diseño con las medidas y ajustes anteriores, se llevó el dibujo y la base original al cuarto de impresiones 3D dentro del Instituto de Física, el material usado para ello fue PLA (ácido poliláctico).

Las posiciones usadas al usar la base adaptada para las botellas de suero siguiendo las coordenadas de las posiciones de la base original son: 8(B2), 11(B5), 32(F2) y 35(F5) (Figuras 6-13 y 6-14).

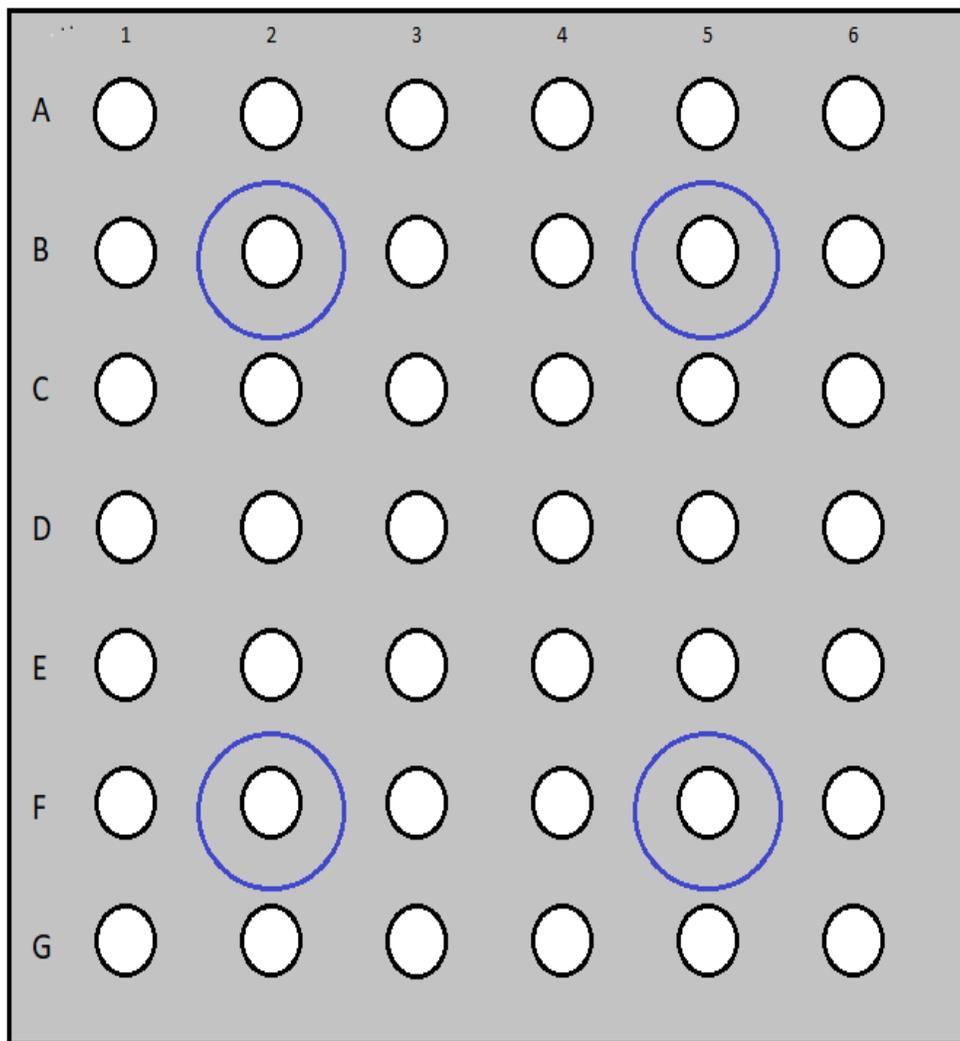


Figura 6-11: Esquema de posiciones en la base original.

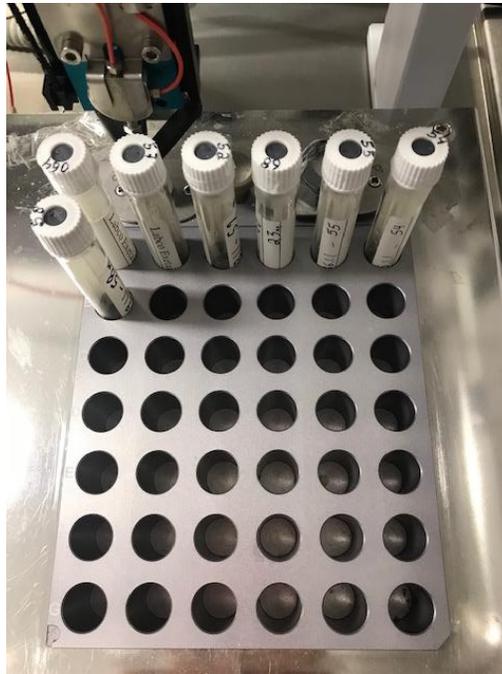


Figura 6-12: Foto base original del CHS para viales de 12 mL.

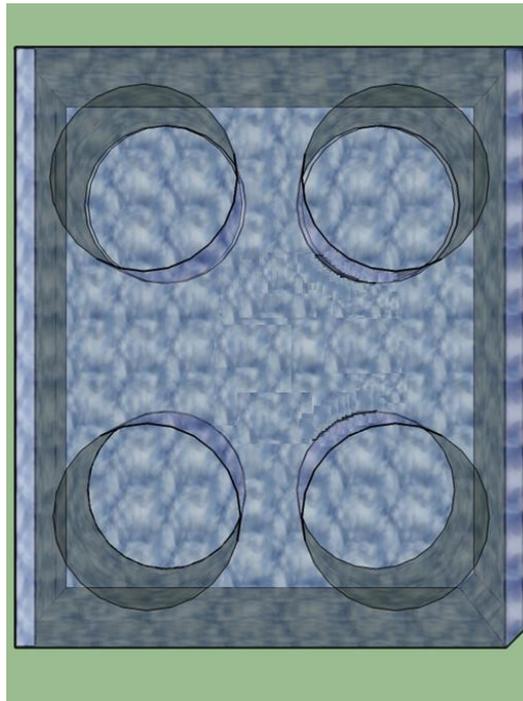


Figura 6-13: Diseño de base para el CHS.

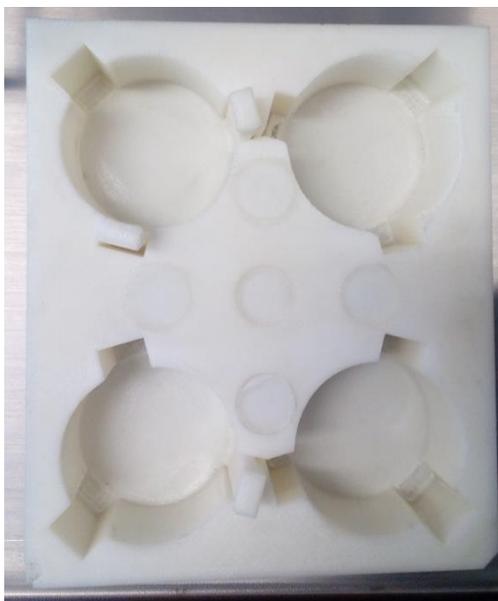


Figura 6-14: Base final para el CHS.

6.3.3 Grafitización

Previamente se pesa de 4.8 a 5.2 mg de hierro y se colocan en un tubo Pyrex de 6 mm en el AGEIII de acuerdo con la cantidad de muestras que se desea grafitizar (hasta 7 por corrida) (Figura 6-15).



Figura 6-15: Hierro en tubos para colocar en el AGEIII.

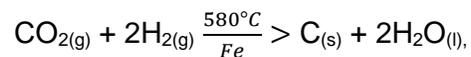
Para preparar el grafito, se colocan las botellas en la nueva base del equipo CHS (Figura 6-16).



Figura 6-16: Sistema de Manejo de Carbonatos [15].

El CO₂ producido en cada reacción es transferido secuencialmente, utilizando helio como gas acarreador, al AGEIII en donde es absorbido por una columna de zeolita. El CO₂ es desorbido y transferido a cada uno de los 7 reactores. Una vez llenos los siete reactores el CO₂ es reducido con H₂ a grafito, a 580°C con Fe en polvo como catalizador [16] (Figura 6-17).

La reacción de reducción es la siguiente:



La reacción anterior se conoce como reacción de Bosch, donde primero ocurre la reducción de CO₂ a monóxido de carbono y después una segunda reducción a carbono en forma de grafito [17].



Figura 6-17: Equipo de grafitización automatizado AGEIII [18].

Casos con trampa de cobre

En algunas muestras, la reacción de reducción a grafito en el hierro se vio retardada significativamente, tomando cerca de 10 horas para completarse. Consideramos que la causa de esta reducción en la velocidad de reacción se deba a la presencia de $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$. La presencia del azufre afecta la capacidad catalítica del hierro en la reacción de grafitización [24]. Para evitar esto, se conectó un tubo Pyrex[®] lleno de cobre entre el CHS y el AGE III, a una temperatura de 500°C para atrapar el $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ (Figura 6-18). El uso del cobre metálico fue esencial para tratar una muestra de agua de mar y otras tres muestras recolectadas en pozos.



Figura 6-18: Trampa de cobre.

Tiempo de muestreo

El tiempo de muestreo (*Sampling Time* en inglés), aparece en el programa del CHS y corresponde al tiempo en el que la aguja (doble) pincha el septum de la botella para la extracción del CO₂ de la muestra, al mismo tiempo que se le inyecta helio (manteniendo un flujo a 70 mL/min).

Hidrólisis a pH < 1

Durante la preparación de cada muestra, al agregar el ácido ortofosfórico, desciende el valor de pH. Para que se complete la reacción, el frasco es colocado en el baño térmico hasta que se complete la reacción de hidrólisis ácida de los compuestos de carbono (liberación de CO₂).

Para garantizar que la reacción se completó en las muestras de agua se comprueba que el valor del pH sea menor a 1 al final de la obtención de CO₂ en el CHS, abriendo las botellas y usando tiras reactivas de pH.

6.3.4 Prensado

El grafito obtenido de la reacción en el AGEIII por cada muestra es prensado en cátodos de aluminio por medio de una prensa neumática de la marca PSP y modelo v2.0, éstos a su vez son montados en portacátodos y colocados en el carrusel de la fuente de iones del acelerador (Figuras 6-19 a 6-21).



Figura 6-19: Prensa neumática.

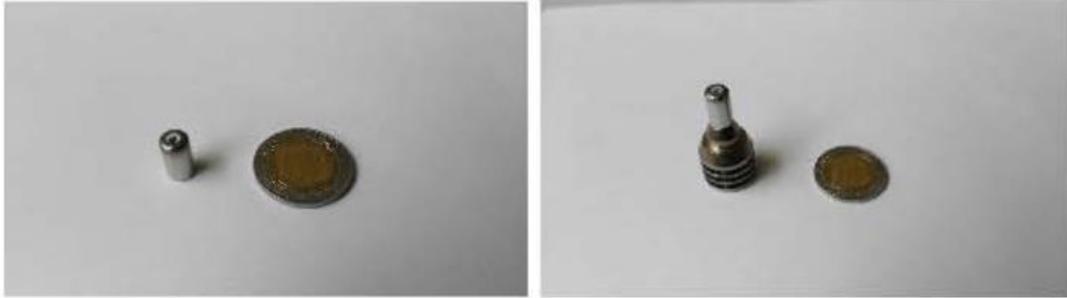


Figura 6-20 y 6-21: Cátodo de aluminio con muestra (derecha). Cátodo de aluminio con muestra montada en portacátodo (derecha) [19].

6.4 Análisis de Radiocarbono por EMA

Los análisis de radiocarbono se realizaron en el separador isotópico del LEMA. Se utilizaron muestras (de 1 mg de carbono) del estándar de ácido oxálico NIST SRM 4990C (OXAll con clave LEMA 1.2), así como de ácido ftálico (PA BL con clave LEMA 250.2), grafitizados en el equipo AGE II. Para los análisis de EMA, la medida de cada muestra consistió en 20 mediciones de 5 minutos (10 bloques de 30s) con corrientes de carbono de 15-20 μA . El análisis de los datos se realizó a partir de los cocientes obtenidos para las proporciones $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ y $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ con el programa desarrollado en LEMA utilizando al OXAll para la normalización estándar y al ácido ftálico para la sustracción del fondo. Para asegurar la calidad de las medidas, se prepararon dos tipos de materiales de referencia: estándares IAEA-C1 y AIEA-C2 disueltos en 60 mL de agua desionizada, que contenían unos 8.3 g del estándar (equivalente a 1 mg de carbono). Estas muestras de referencia se trataron como las muestras de aguas subterráneas desconocidas.

6.5 Consideraciones para la determinación de la edad de muestras de agua

La edad aparente de radiocarbono reportada no se encuentra ajustada a ningún efecto hidrogeoquímico sobre el agua meteórica¹.

Esto es, no se considera la química del agua proveniente del vapor de agua atmosférico (que puede precipitar en forma de neblina, lluvia, helada, nieve, granizo y entre otras formas), debida a los procesos y reacciones químicas que afectan la distribución y circulación de especies disueltas en aguas naturales, así como su interacción con la biosfera durante el ciclo hidrológico del agua y su relación con las rocas de la corteza terrestre.

Las aguas subterráneas presentan una dinámica química compleja, por lo que los valores obtenidos pueden presentar variaciones dentro de 1-2 pMC (porcentaje de carbono moderno) para una sola muestra de agua. Sin embargo, los resultados pueden variar

significativamente para aguas con concentración de CID muy bajos (<20 mg/L HCO_3) y aguas con química orgánica muy compleja [13].



Figura 6-22: Botellas con agua subterránea tomada de diferentes pozos de la Cuenca de México.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 Obtención de grafito

Las Figuras 7-1 a 7-10 muestran diferentes situaciones observadas durante la grafitización del CO₂. En la mayoría de los casos una muestra de 60 mL de agua fue suficiente para obtener 1 mg de grafito. En los casos donde se sospechaba que la aguja no atravesaba adecuadamente el septum se repetía la grafitización. Para algunas muestras de agua la grafitización tomó demasiado tiempo debido a la presencia de azufre y halógenos que envenenan la catálisis. Este problema se solucionó utilizando una trampa con cobre y plata metálicos para reaccionar con esos elementos antes de proceder a la grafitización.

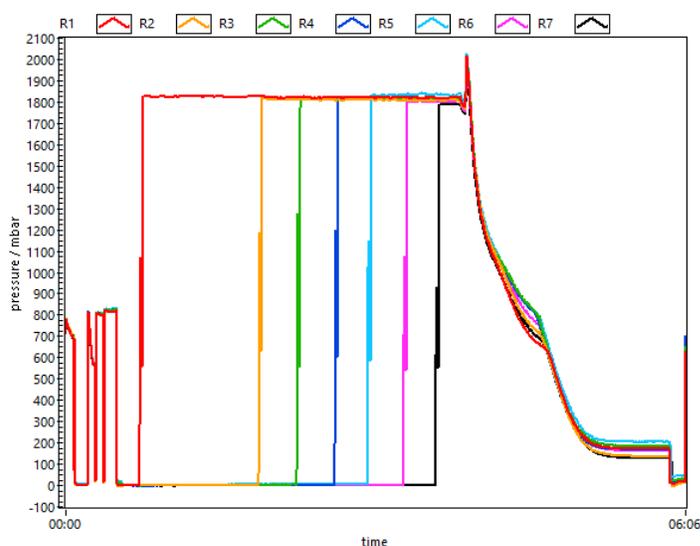


Figura 7-1: Corrida 20180308. Gráfica de presión contra el tiempo en el proceso de obtención de grafito en las muestras de agua 980.1.1 a 980.1.7. En el eje de tiempo la separación entre la primera muestra y la segunda es mayor que con el resto debido a que se varió la temperatura de enfriamiento de 20°C a 28°C (temperatura ambiente) después de cargar el 2º reactor, lo que hizo que el tiempo se redujera para pasar a la siguiente botella.

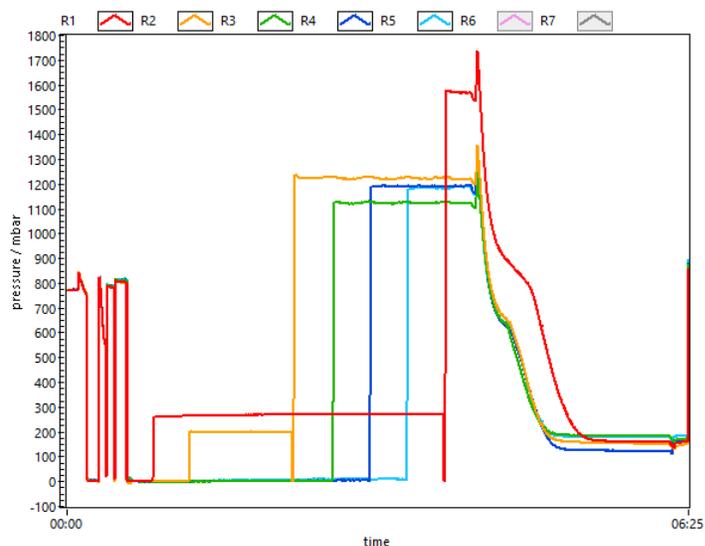


Figura 7-2: Corrida 20180313. Gráfica correspondiente a la obtención de grafito en las muestras 984.1.1 (concha), a 913 (estándar C1 en agua) y 914 (C2 en agua). El reactor R1 se cargó para la primera muestra, pero al desconocerse el resultado esperado no se notó anomalías, para la segunda muestra el CO₂ inicial también fue relativamente bajo por lo que se sospechó un problema, notando así que la aguja no había pinchado el septum, se repitió para el reactor R2, se continuó obteniendo CO₂ del resto de las botellas y al final se repitió para la primera muestra tirando y volviendo a cargar el reactor R1.

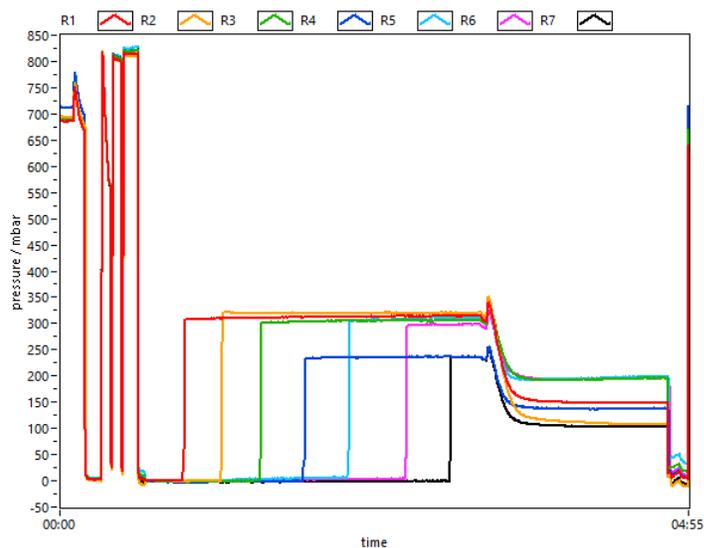


Figura 7-3: Corrida 20180426. Gráfica correspondiente a la obtención de grafito en muestras de 996 (R1 y R2) que estuvieron en baño térmico por toda la noche y (R6 y R7) otras que estuvieron por sólo 3 horas; a 913 que corresponde a estándar C1 en agua (R3 y R4) y 914 a C2 en agua (R5).

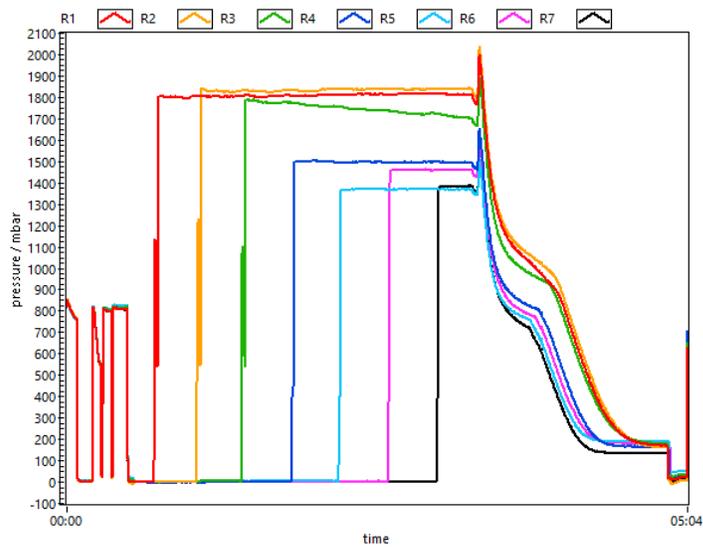


Figura 7-4: Corrida 20180516. Gráfica correspondiente a la obtención de grafito en muestras de 980 para los 3 primeros reactores, donde para R3 se observa una disminución de la presión al conseguir el grafito para las muestras restante, las cuales son 913 (R4 y R5) y 914 (R6 y R7).

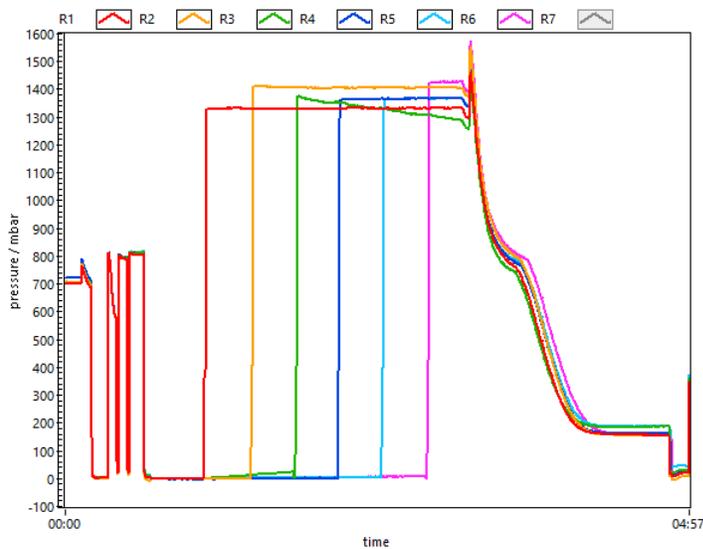


Figura 7-5: Corrida 20180517. Gráfica obtenida en el proceso de obtención de grafito en muestras de C1 mezcladas con C2 en diferentes proporciones, 1043 con C1 al 25% (R1 y R2), 1044 con C1 al 50% (R3 y R4) y 1045 con C1 al 75% (R5 y R6); y con un tiempo de recolección de 3 minutos.

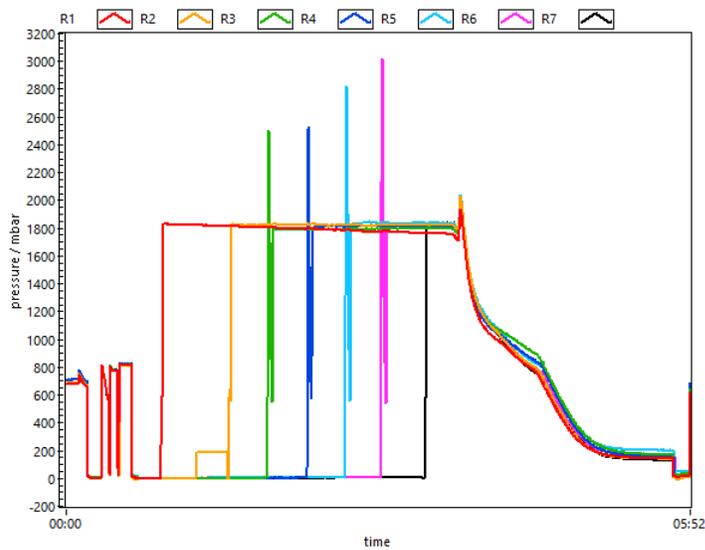


Figura 7-6: Corrida 20181024. Gráfica correspondiente a la obtención de grafito para las aguas 1114 (R1 y R2), 1116 (R3 y R4), 1115 (R5 y R6) y para el carbonato 1074 (R7). En la segunda muestra la aguja no traspasó el septum de la botella y la aguja tomó del aire, por lo que se repitió para esa muestra.



Figura 7-7: Corrida 20181030. Gráfica obtenida en el proceso de obtención de grafito en los duplicados de las muestras de agua 1121 (R1 y R2), 1122 (R3 y R4) y 1123 (R5 y R6). La curva obtenida indica un problema en la reducción de la presión al cargar los reactores, se dejó correr un tiempo esperando que bajara y luego se detuvo manualmente lo que se representa en la gráfica con una caída brusca de la presión.

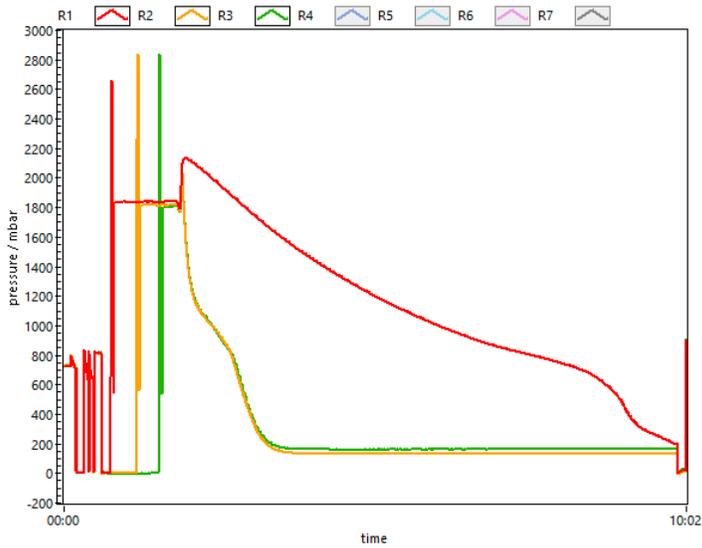


Figura 7-8: Corrida 20181107. Gráfica obtenida en el proceso de obtención de grafito de las muestras de agua 1124 (R1), 1125 (R2) y 1126 (R3). En la curva obtenida podemos observar que, para la segunda y tercera muestra, el proceso se realizó con “normalidad” y para la primera muestra se observa una curva “extendida” la cual representa que la conversión del CO_2 a grafito fue más lenta, posiblemente por la presencia de S y otros halógenos que compiten por el Fe.

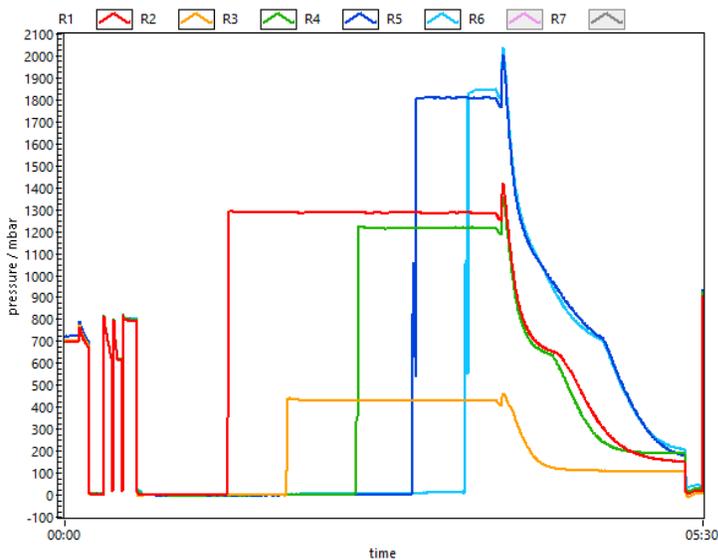


Figura 7-9: Corrida 20190117. Gráfica obtenida en el proceso de obtención de grafito de las muestras de agua 1122 (R1, R2 y R3), 1125 (R4) y 1124 (R5), con una trampa de cobre. Para el reactor R2 se usó una botella cerrada al vacío, por lo que el resultado que arroja de CO_2 inicial de 203 μg forma parte del remanente que quedó en la bomba de la muestra anterior.

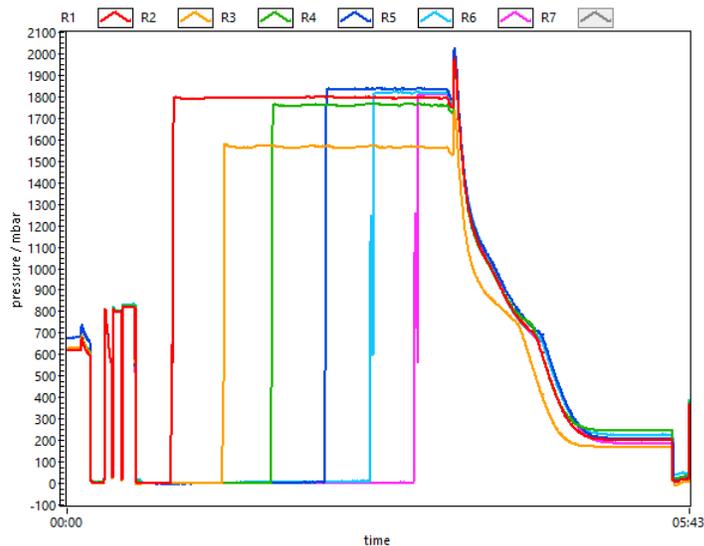


Figura 7-10: Corrida 20190123. Gráfica correspondiente a la obtención de grafito en las muestras 1121 (R1 y R2), 1123 (R3 y R4) y 1126 (R5 y R6) que ya se había realizado anteriormente en otra corrida, pero en este caso se usó una trampa de cobre. A pesar de que los dos primeros reactores corresponden a la misma agua y se usó el mismo tiempo de muestreo, se observa una presión menor para R2 (y también se recolectó menos CO₂).

De las gráficas de las Figuras 7-1 a 7-10 de obtención de grafito, debemos considerar lo siguiente:

- En la preparación de muestras de agua y durante la extracción de CO₂ con el uso del CHS, existen 5 variables a observar:
 - Tiempo de almacenamiento
 - Cantidad de agua por muestra
 - Cantidad de H₃PO₄
 - Tiempo de reacción en el baño térmico
 - Tiempo de recolección de CO₂ inicial (*Sampling Time*)

A continuación, se discuten cada una de estas variables.

TIEMPO DE ALMACENAMIENTO

Para la corrida 20180516, en el caso de la muestra 980.1.10 el agua se traspasó y se dejó almacenada en el refrigerador por 2 meses (se mantuvo sellada con parafilm) y se hizo reaccionar con el resto de las muestras de la corrida con 0.6 mL de H₃PO₄.

Comparada con las muestras 980.1.8 y 980.1.9 no se mostró alguna reducción o aumento en la cantidad de CO₂ recolectado, indicando que su almacenamiento no modificó el valor de radiocarbono.

CANTIDAD DE AGUA POR MUESTRA

La cantidad de agua por muestra en las botellas (de 120 mL) varió de los 60 mL hasta los 30 mL. La cantidad de 60 mL de agua considerando la capacidad de 120 mL de las botellas y la altura de éstas, así como el tamaño de la aguja que atraviesa el septum en el CHS, para la colecta del CO₂, resulta la cantidad máxima conveniente para que la aguja no toque el agua, y una cantidad mínima a 30 mL exigiría mayor tiempo de muestreo.

En la corrida 20190117 se observan variaciones de 40, 35 y 30 mL, pero para diferentes registros de agua, sin mostrar inconveniente en la recolección del CO₂.

Y en la corrida 20190123, se trató la muestra 1126.1.2 con 40 mL y la muestra 1126.2.1 con 30 mL, sin presentar gran cambio en la cantidad de CO₂ recolectado.

CANTIDAD DE H₃PO₄

Las muestras de la corrida 20190117 fueron acidificadas con 2 mL de H₃PO₄ x 50 mL de agua. En la corrida 20190123 se acidificó de la misma forma para las muestras 1121.2.1, 1123.2.1 y 1126.2.1; y las muestras restantes (1121.1.3, 1123.1.3 y 1126.1.2) se acidificaron de forma regular (1 mL de H₃PO₄ x 50 mL de agua). Comparando entre duplicados no se observó variación en la obtención de CO₂ inicial, por lo que se concluyó que 1 mL es suficiente para obtener una hidrólisis completa.

TIEMPO DE REACCIÓN EN EL BAÑO TÉRMICO

Las muestras de agua se hicieron reaccionar a una temperatura entre 60°C y 70°C. El tiempo de reacción fue “durante toda la noche (overnight)”, que significa que para todas las muestras el promedio de reacción fue de 12 horas (, el tiempo mínimo de reacción efectivo usado fue de 8 horas y el máximo de 16 horas).

En la corrida 20180426 se realizó la recolección de CO₂ para las muestras 996.1.1 y 996.1.2 que estuvieron en reacción por toda la noche. También se recolectó el CO₂ de las muestras 996.1.3 y 996.1.4 que solo tuvieron un tiempo de reacción de 3 horas. Se observó una reducción de CO₂ obtenido en el segundo duplicado, y también se observó un efecto en la edad obtenida, ya que las muestras que reaccionaron durante 3 horas mostraron edades “aparentemente más jóvenes”.

Por lo que el tiempo de reacción mínimo es mayor a 3 horas y como la reacción de las sustancias no es lineal, hacen falta más experimentos para determinar un mínimo de duración para la reacción.

TIEMPO DE RECOLECCIÓN DE CO₂ INICIAL (*SAMPLING TIME*)

El tiempo de recolección de CO₂ mínimo necesario, depende de la muestra que se está grafitizando. Por ejemplo, en la corrida 20181024 para la muestra 1115.1.1 se utilizó un tiempo de 3:00 min y en 1115.1.2 un tiempo de 1:30 min sin variación en el CO₂ recolectado.

Sin embargo, en la corrida 20181030 en la muestra 1121.1.1 se usó 3:00 min y en la 1121.1.2 se usó 1:00 min, con una pequeña variación de CO₂ obtenido. Para la muestra 1122.1.1 se usó 1:00 min y para la 1122.1.2 se usó 0:30 min provocando una reducción de más del 75% de CO₂. Para las muestras 1123.1.1 y 1123.1.2 se usó un tiempo de 0:30 min en ambos, con solo una pequeña variación en el CO₂ obtenido.

Al parecer, el tiempo de recolección mínimo para convertir el total de carbono en CO₂, varía con la composición química. Sin embargo, existe un máximo de CO₂ que se puede recolectar para cada registro de muestra de agua como se observa en las gráficas de la Figura 7-11.

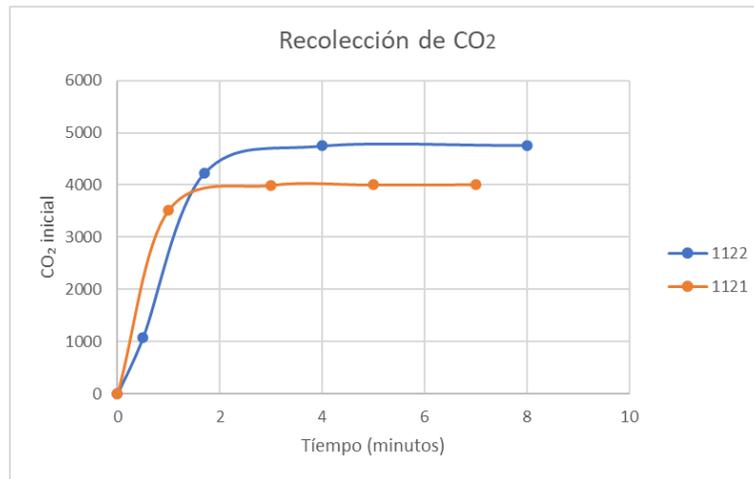


Figura 7-11: Gráfica obtenida de recolección de CO₂ contra tiempo de muestreo (en el CHS) de muestras de agua de 1121 y 1122 (sin trampa).

Por lo que el tiempo mínimo recomendado sin el uso de la trampa, es de 3:00 minutos. Puede hacerse variación a un tiempo menor si se ha trabajado anteriormente con ese registro de agua o se recolectó una muestra antes en la corrida que se está realizando.

Con la trampa, observando el CO₂ inicial en las corridas 20190117 y 20190123, se sugiere un tiempo de muestreo mínimo entre 7-10 minutos.

- CO₂ obtenido con trampa y sin trampa de cobre

Las muestras que se compararon con y sin el uso de la trampa de cobre corresponden a las corridas 20181030 y 20181107 (sin trampa) con 20190117 y 20190123 (con trampa).

En la Figura 7-12 la gráfica muestra cómo varía la cantidad de CO₂ para las muestras del registro de agua: 1121, 1122, 1123, 1124, 1125 y 1126, con trampa y sin ella; tomando en cuenta las cantidades de CO₂ inicial obtenido con tiempos de recolección a partir del cual se llega a un máximo, para 1123, no se tiene el máximo de CO₂ inicial posible sin el uso de

la trampa, pero se tiene para un tiempo de recolección menor, por lo que se pone un punto a un estimado observando muestras similares.

De esta forma es posible estimar los resultados o variaciones que tendrían las muestras al realizar el proceso de recolección con trampa y sin ella (sí se tiene el valor de alguno de ellos).

La cantidad de CO₂ inicial obtenida con la trampa fue de 15 a 45% de la obtenida sin ella (Figura 7-12).

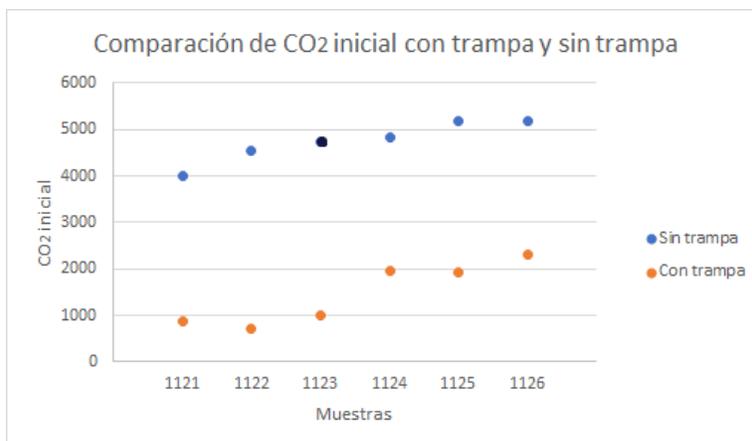


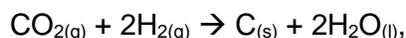
Figura 7-12: Gráfica de la obtención de CO₂ inicial para muestras de agua de 1121, 1122, 1124, 1125 y 1126, con trampa y sin trampa. Y 1123 con trampa y estimado sin trampa.

CO₂ remanente

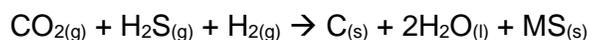
En la corrida 20190117, la muestra 1122.3.1 se trató de una botella purgada con He sin muestra. El CO₂ se colectó después de haber obtenido el CO₂ de la muestra 1122.2.1 para verificar si quedaba algún residuo de la muestra anterior en la trampa. Se obtuvo un CO₂ inicial de 203 mg, por lo que al momento fue evidente que no se tomó del “aire” y al obtener su edad fue igual al duplicado de 1122, lo que indica que en la trampa puede quedar CO₂ atrapado y es necesario hacer una limpieza entre muestras de agua de registro diferente, pues de no hacerse el resultado de la edad se verá afectado.

El CO₂ inicial obtenido con el uso de la trampa de cobre y plata disminuye en comparación con el CO₂ obtenido sin el uso de ella, como ya se vio en las gráficas anteriores, esto se debe a que la trampa actúa como un filtro en general y no solo del H₂S; además en el proceso sin trampa el H₂S y el H₂ al interactuar con el CO₂, se obtendría en la reacción mayor cantidad de C por menor cantidad de H suministrado (Véase sección 6.3.3).

De:



Con H₂S se obtiene:



Dónde MS representa a los sulfuros metálicos con Ag o Cu formados.

7.2 Condiciones finales para el empleo de la técnica

En la preparación de muestras se estableció que la cantidad de agua recomendada en las botellas de suero es de 30 a 60 mL. La cantidad de H_3PO_4 óptima es de 1 mL por muestra, la temperatura del baño térmico adecuada está entre los 60 a 70°C y el tiempo de reacción de al menos 8 horas. El tiempo de extracción de CO_2 en el CHS sin usar la trampa de cobre es de 3 minutos y con ella de 7-10 minutos, además de que al usar la trampa es importante realizar limpieza entre muestras de agua de diferentes registros ya que quedan residuos en ella.

En cada corrida el uso de duplicados y/o estándares, es indispensable para obtener resultados más confiables.

7.3 Obtención de edades y otros parámetros

Muestra estándar medida en LEMA comparada con los resultados en Beta Analytcs.

El valor obtenido en LEMA para la muestra anteriormente fechada en Beta Analytic (LEMA 980) da un valor reproducible y ligeramente menor al reportado por Beta. Esta variación puede deberse a que el envasado de la muestra fue posterior al análisis realizado en el laboratorio Beta Analytcs (Tabla 7-1).

Tabla 7-1: Resultados de muestras de agua de edad conocida.

Clave LEMA	Clave usuario	pMC % ± 1 sigma	Edad aparente	pMC esperado
LEMA 980.1.8	SCT3	12.2 ± 0.08	16937 ± 50	12.6 ± 0.03
LEMA 980.1.9	SCT3	12.3 ± 0.05	16864 ± 36	12.6 ± 0.03
LEMA 980.1.10	SCT3	12.3 ± 0.08	16835 ± 52	12.6 ± 0.03

Para C1 y C2: Recuperación y sesgo

En la Tabla 7-2 se presentan los resultados de estándares de carbonatos de concentración conocida combinados en diferentes proporciones, para verificar su reproducibilidad en nuestro laboratorio.

Tabla 7-2: Resultados de muestras preparadas con C1 y C2 para estándares de referencia.

Clave LEMA	Muestra	Material	pMC (%) esperado	pMC (%) medido ± 1 sigma
913.2.1	AIEA C1 Y AGUA	Carbonato en agua desionizada/ porcentaje	0	2.7 \pm 0.03
1043.1	AIEA C1+C2 Y AGUA	Carbonato en agua desionizada	10.29	10.73 \pm 0.08
1044.1	AIEA C1+C2 Y AGUA	Carbonato en agua desionizada	20.57	21.12 \pm 0.3
1045.1	AIEA C1+C2 Y AGUA	Carbonato en agua desionizada	30.9	31.16 \pm 0.6
914.2.2	AIEA C2 Y AGUA	Carbonato en agua desionizada	41.14	42.7 \pm 0.18

Los resultados de la validación con los estándares combinados C1 y C2 a diferentes concentraciones de la Tabla 7-2, muestran que los valores medidos en el LEMA concuerdan con los valores esperados. La Figura 7-13 muestra la relación entre el C2 esperado y el recuperado dando una relación cerca del uno a uno y con un coeficiente de correlación de 0.998.

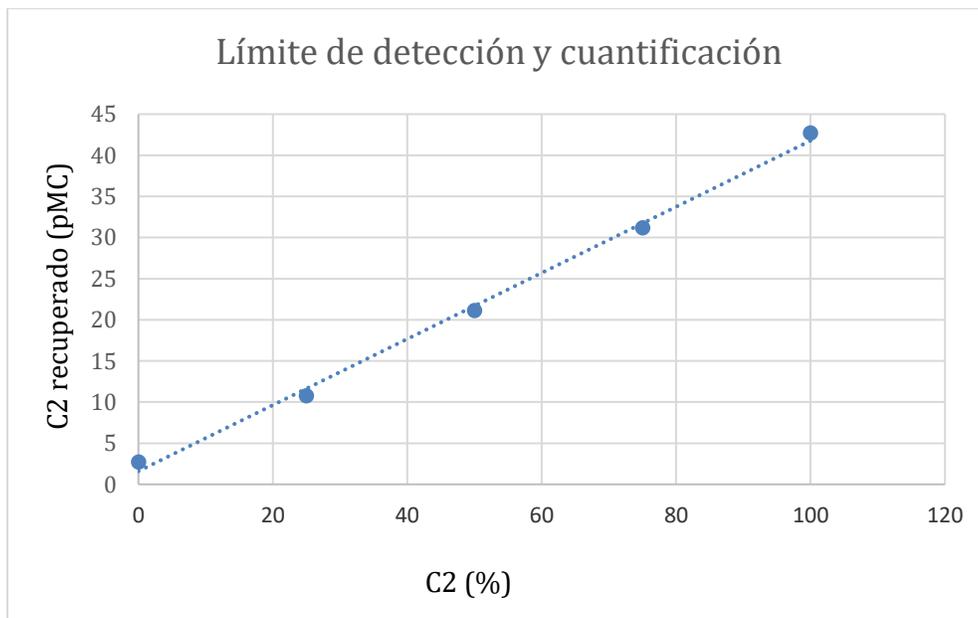


Figura 7-13: Gráfica de C2 recuperado (pMC) en muestras con C2 en porcentajes de 0, 25, 50 y 100% mezclado con C1.

Muestras de agua subterránea

En las Tablas 7-3 y 7-4 se presentan los resultados de las muestras de pozos datadas. Los resultados indican que las edades de las muestras proporcionadas presentan valores reproducibles con edades aparentes fiables. Estas edades varían entre 7695 ± 33 a más de 45,000 años.

Tabla 7-3. Resultados de las muestras de agua subterránea de diferentes pozos (1). Para las profundidades marcadas con una "x" indica que es desconocida.

Clave LEMA	Clave usuario	Profundidad (m) ± 0.5	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) ± 0.5	pMC % ± 1 sigma	Edad aparente (años)
LEMA 1100.1.1	115	2020	49.6	0.89 ± 0.03	37911 ± 280
LEMA 1100.1.2	115	2020	49.6	1.10 ± 0.03	36220 ± 243
LEMA 1101.1.1	193	349	35	2.23 ± 0.04	30564 ± 135
LEMA 1101.1.2	193	349	35	2.30 ± 0.03	30309 ± 104
LEMA 1102.1.1	200	x	45.1	1.34 ± 0.03	35457 ± 234
LEMA 1102.1.2	200	x	45.1	1.21 ± 0.03	36220 ± 243
LEMA 1114.1.1	198	1302	34.9	9.08 ± 0.08	19269 ± 69
LEMA 1114.1.2	198	1302	34.9	8.53 ± 0.09	19775 ± 85
LEMA 1115.1.1	194	x	31.8	0.06 ± 0.04	$59853 \pm \geq 45,000$
LEMA 1115.1.2	194	x	31.8	0.42 ± 0.05	43953 ± 949
LEMA 1116.1.1	116	900	20	37.94 ± 0.14	7785 ± 29
LEMA 1116.1.2	116	900	20	38.36 ± 0.16	7695 ± 33

Tabla 7-4. Resultados de las muestras de agua subterránea de diferentes pozos (2). Para las profundidades marcadas con una “x” indica que es desconocida.

Clave LEMA	Clave usuario	Profundidad (m) ± 0.5	Temperatura (°C) ± 0.5	pMC % ± 1 sigma	Edad aparente (años)
LEMA 1121.1.2	103	x	19	11.78 ± 0.13	17174 ± 91
LEMA 1121.2.1	103	x	19	11.76 ± 0.09	17188 ± 63
LEMA 1122.1.1	174	300	22.4	26.27 ± 0.24	10737 ± 75
LEMA 1122.2.2	174	300	22.4	26.73 ± 0.18	10598 ± 55
LEMA 1123.1.2	190	299	25.1	19.68 ± 0.19	13056 ± 80
LEMA 1123.2.1	190	299	25.1	19.67 ± 0.13	13061 ± 54
LEMA 1124.1.1	108	351	22	26.40 ± 0.10	10696 ± 31
LEMA 1125.1.1	109	349	21.1	16.31 ± 0.07	14562 ± 35
LEMA 1125.2.1	109	349	21.1	16.68 ± 0.12	14384 ± 61
LEMA 1126.1.1	197	449	19.3	20.99 ± 0.08	12540 ± 30
LEMA 1126.1.2	197	449	19.3	20.99 ± 0.12	12538 ± 47

*El valor de la incertidumbre para la edad aparente de la muestra LEMA 1115.1.1 resultó ser un valor muy grande que no fue posible medir.

Las muestras proporcionadas que se analizaron en duplicados arrojaron valores reproducibles. Para la muestra LEMA 1115 se presentaron valores con una edad e incertidumbre muy grande, concluyendo que la edad aparente para esta muestra está fuera del límite permitido para ^{14}C y se recomienda usar otro método. Para la muestra LEMA 1124 sólo se presenta un valor con una edad e incertidumbre bastante aceptables en relación con el valor del pMC obtenido de la misma; ésta muestra se realizó junto con uno de los duplicados de LEMA 1125 y uno de LEMA 1126, por lo que la edad aparente para esta muestra es confiable.

Uno de los principales problemas que se presentaron al grafitizar muestras de agua de pozos de la cuenca del Valle de México, fue el envenenamiento con S del Fe que se usa para catalizar la reacción de grafitización. Esto hizo que la presión del CO_2 tardara mucho en bajar. La conversión del CO_2 finalizaba hasta después de 5 horas más de lo esperado (ver Figura 7-8).

Se encontró que estas muestras tenían dos cualidades en común:

1. Después de la acidificación y obtención de CO_2 , al destapar las botellas se percibía un olor fétido como a huevo podrido.
2. Las muestras mostraban un color amarillento.

Estos dos factores indican la presencia de sulfuro de hidrógeno (H_2S). Debido a que el olor se detecta en las muestras después de la reacción de hidrólisis, corresponde a un producto de la reacción con el H_2PO_4 y algún compuesto de S en el agua.

Cuando no se conoce la química del agua, estas observaciones pueden ser usadas para saber que muestras requerirán el uso de la trampa de cobre, y así ahorrar tiempo además de proteger la trama de zeolita del el CHS.

8. CONCLUSIONES

Se diseñó y estableció un protocolo de procesamiento de muestras de agua subterránea, para la extracción de CID y análisis del ^{14}C por medio de EMA para determinar su edad.

Al realizar el muestreo de agua en pozos de la Cuenca de México, se estableció un protocolo para la recolección y llenado de botellas con el agua.

Se determinó el contenido de ^{14}C en agua subterránea de una muestra de edad conocida, que funcionó como estándar interno en el proceso de datación de las muestras de la Cuenca, ya que los estándares preparados con ella arrojaron valores de pMC reproducibles.

Se realizaron pruebas de los estándares AEIA C1 y C2 disueltos en agua desionizada, que permitieron verificar la reproducibilidad del método para obtener CID en agua y la extracción del CO_2 en ella en el sistema CHS + AGE. Al mismo tiempo se demostró que la edad de los estándares no se alteró al estar disueltos en el agua.

Con las primeras muestras de agua subterránea de pozos profundos, se inició un registro de las edades de las aguas subterráneas de algunos pozos de la Cuenca del Valle de México. Estas varían entre 7695 a más de 45,000 años.

Es importante recordar que la edad en la datación por radiocarbono de aguas subterránea no significa literalmente que el agua posee edad, esto representa el tiempo transcurrido desde que el agua dejó de estar en intercambio con la atmósfera en la superficie, es decir cuánto tiempo lleva recorriendo el subsuelo. Además, la edad obtenida para el agua de cierto pozo o fuente de agua no será un número fijo, esto debido a que puede haber vertientes de agua obtenida en lluvia, ríos o incluso de otros manantiales o ríos subterráneos.

Por lo que un monitoreo anual (o dependiendo el uso que se le dé) ayudará a saber si ese pozo continuará en funcionamiento por algún tiempo, y a conocer cómo se conecta el agua subterránea con varios pozos a su vez para poder aprovecharla y darle un mejor uso.

9. PERSPECTIVAS

- Hacen falta más experimentos para conocer si el tiempo de reacción mínima de 8 horas se puede reducir; ya que las pruebas realizadas en un par de muestras sólo con 3 horas demostraron que no era tiempo suficiente y no se tienen experimentos para el intervalo mayor a 3 horas y menor a 8.
- El uso de la trampa de cobre y plata además de eliminar el S y evitar el envenenamiento del catalizador de Fe, ayuda al cuidado del equipo (ya que protege la trampa de zeolita del AGEIII). Sin embargo, al tener que realizar limpieza para cada registro se hace más lento el proceso, por lo que sería deseable incorporar un método de detección que permita saber qué muestras la requieren y cuáles no.
- En el caso de que la muestra no pueda analizarse en un lapso corto de tiempo después del muestreo, sería conveniente utilizar $\text{CuCl}_2/\text{HgCl}_2$, antes de sellarla, para evitar el crecimiento de microorganismos que alteren la edad de la muestra.

10. REFERENCIAS

- [1] Cosmic rays: particles from outer space. (s/f). Home.cern. Recuperado el 26 de noviembre de 2021, de <https://home.cern/science/physics/cosmic-rays-particles-outer-space>
- [2] *Ciencias.com: El carbono 14*. (s/f). Ciencias.com. Recuperado el 24 de noviembre de 2021, de <https://ciencias.com/neutrino/2013/02/26/el-carbono-14/>
- [3] González Hernández, G., Beramendi Orozco, L., Acosta Ochoa, G., Martínez Becerril, Y. B., & Hugo y Cruz Palma Jorge Ezra, G. G. V. (2015). Precisión del efecto reservorio para un sitio arqueológico prehistórico en Chiapas a partir de materiales contemporáneos. *Revista de Investigaciones Arqueométricas*, 2(3), 1–10.
- [4] *C14 datación y el carbono bomba, Beta Analytic AMS labs*. (2015, junio 2). Radiocarbon.com. Recuperado el 26 de noviembre de 2021, de <https://www.radiocarbon.com/espanol/carbono-datacion-bomba-carbono.htm>
- [5] Datación por Carbono-14 (s/f). Ehu.eus. Recuperado el 22 de noviembre de 2021, de <http://www.ehu.eus/biomoleculas/isotopos/carbono14.htm>
- [6] Taylor, Royal Ervin (1987). Radiocarbon dating: An archaeological perspective. Academic Press. Springer. 163-164.
- [7] Stenström, K., Skog, G., Georgiadou, E., Genberg, J., & Mellström, A. (2011). A guide to radiocarbon units and calculations. (LUNFD6(NFFR-3111)/1-17/(2011)). Lund University, Nuclear Physics
- [8] Dickin, A.P. (1995). Radiogenic Isotope Geology. Cambridge University Press, Cambridge. 490.
- [9] Padilla Domínguez., S. (2015). Medidas de ^{10}Be y ^{26}Al en Espectrometría de Masas con Acelerador de Baja Energía. Tesis Doctoral. Centro Nacional de Aceleradores, Sevilla. 29.
- [10] Espectrometría de masas con aceleradores AMS, C14 datación. (2015, junio 2). Radiocarbon. <https://www.radiocarbon.com/espanol/acelerador-masa-espectrometria.htm>
- [11] Fibras y Normas de Colombia S.A.S. Aguas subterráneas, Definición, importancia, formas de extracción, tipos de contaminación y recomendaciones. Última revisión el 26 de noviembre de 2021, de <https://blog.fibrasynormasdecolombia.com/aguas-subterraneas-definicion-importancia-formas-de-extraccion-tipos-de-contaminacion-y-recomendaciones/>
- [12] Lezama-Campos José L, Morales-Casique Eric, Castrejón-Pineda Ricardo, Arce José L, Escolero Oscar A. (agosto 2016). Interpretación del registro geofísico del pozo profundo San Lorenzo Tezonco y su correlación litológica en la cuenca de México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 33(2). ISSN 2007-2902.
- [13] Adaptación de Método del ETH Zurich 2018 (Comunicación personal)

- [14] Barrera Trujillo Virginia. (2014). UF0288: Caracterización de Residuos industriales. España.
- [15] Ionplus. Carbonate Handling System CHS user manual v0.2, 2014.
- [16] Ortiz y Salazar María Esther, Solís Rosales Corina y Chávez Lomelí Efraín. (2018). Espectrometría de masas con aceleradores. Laboratorio Nacional, Ciudad de México. ISBN: 978-607-30-0594-4
- [17] Vogel, J. S., Southon, J. R., Nelson, D. E., & Brown, T. A. (1984). Performance of catalytically condensed carbon for use in accelerator mass spectrometry. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 5(2), 289-293.
- [18] ETH Zürich. AGE user manual v3. Opre, 2013.
- [19] García Calderón, Daniel Alberto (2016). Producción de blancos de grafito a partir de muestras en forma de CO₂ para análisis de radiocarbono por Espectrometría de Masas con Aceleradores. Tesis de Licenciatura en Física, Universidad Nacional Autónoma de México.
- [20] Solís C, Chávez-Lomelí E, Ortiz y Salazar ME, Huerta A, Andrade E, and Barrios E. (2014). A new AMS facility in Mexico. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 331:233-237.
- [21] Aragón Navarro., Javier. (2014). Determinación de la medida de C-14 por espectrometría de masas con aceleradores. Tesis de Licenciatura en Física, Universidad Nacional Autónoma de México.
- [22] Taller LEMA. Unam.mx. Última consulta el 26 de noviembre de 2021, de <https://www.fisica.unam.mx/personales/4otallerlema/index.html>
- [23] Knoll, G. F. (2000). Radiation Detection and Measurement: Stopping Power. John Wiley & Sons, Ltd. 31-40
- [24] Arabczyk W, Moszynski D, Narkiewicz U, Pelka R, Podsiadły M. Poisoning of iron catalyst by sulfur. Catalysis Today 124 (2007) 43–48.
- [25] Lukas Wacker, Mihály Molnár, Irka Hajdas, Róbert Janovics, László Rinyu, Hans-Arno Synal. C-14 analysis of groundwater down to the millilitre level. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 294 (2013) 573–576
- [26] Casacuberta, N., Castrillejo, M., Wefing, A.-M., Bollhalder, S., & Wacker, L. (2020). High precision 14C analysis in small seawater samples. Radiocarbon, 62(1), 13–24.
- [27] Núñez Trejo, Héctor (2007). «Hidráulica». Física II. Un enfoque constructivista. Pearson Educación. p. 28. ISBN 9789702609094.
- [28] Clancy, L. J. (1975). Aerodynamics. Wiley. ISBN 978-0-470-15837-1.

[29] "The Slow Carbon Cycle" (El ciclo lento del carbono). NASA Earth Observatory, consultado el 22 de octubre del 2022. <http://earthobservatory.nasa.gov/Features/CarbonCycle/page2.php>

11. BIBLIOGRAFÍA

[30] Escolero Fuentes, O. A. (2018). *Sistema Regionales de flujo de agua subterránea en México*. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.

[31] López-Vera, Fernando. (2000). Avances en Estudios de Recursos Hídricos: Métodos Geoquímico - Isotópicos. En Fernández Rubio R, Fernández Sánchez J.A., López Camacho B, López Geta J.A. (Ed.), *Jornadas Técnicas sobre Aguas subterráneas y abastecimiento urbano*. (pp. 257–266). ITGE.

[32] Reimer, P. J., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J. W., Blackwell, P. G., Bronk Ramsey, C., Grootes, P. M., Guilderson, T. P., Hafliðason, H., Hajdas, I., HattĹ, C., Heaton, T. J., Hoffmann, D. L., Hogg, A. G., Hughen, K. A., Kaiser, K. F., Kromer, B., Manning, S. W., Niu, M., Reimer, R. W., Richards, D. A., Scott, E. M., Southon, J. R., Staff, R. A., Turney, C. S. M., & van der Plicht, J. (2013). IntCal13 and Marine13 Radiocarbon Age Calibration Curves 0-50,000 Years cal BP. *Radiocarbon*, 55(4).

[33] Stuiver, M. y Polach, H.A. 1977. Discussion: Reporting of 14C data. *Radiocarbon* 19; 355-63.

[34] Stuiver, M., y Reimer, P.J., 1993, Extended 14C data base and revised Calib 3.014C Age Calibration Program. *Radiocarbon*, Vol. 35, No. 1, 1993, P. 215-230.

[35] Sapolaite Justina, Ezarinskis Zilvinas, Butkus Laurynas, Garbariene Inga, Garbaras Andrius, Kurila Laurynas. Development of an online sulfur trapping system for graphitization of cremated bones with automated graphitization system AGE-3. Volume 505, 15 October 2021, Pages 17-23

12. ANEXOS

12.1 Graficas de la obtención de grafito y tablas de datos de las muestras utilizadas en todos los experimentos realizados en el LEMA para el montaje de la técnica

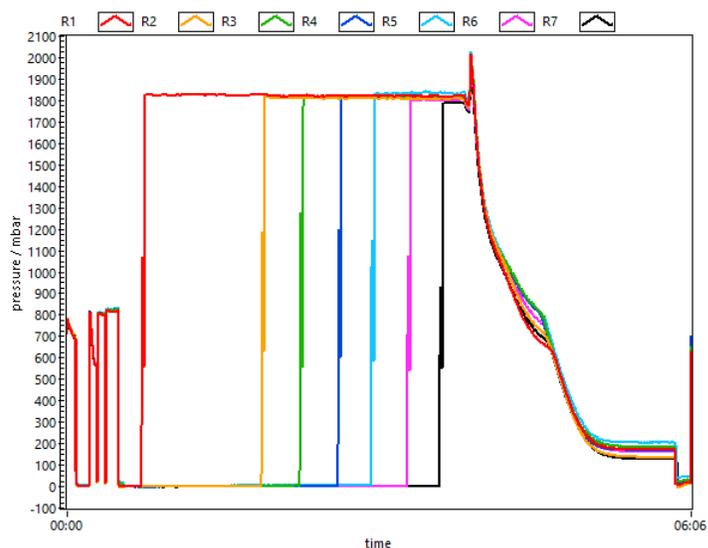


Figura 12-1: Gráfica del proceso de grafitización de la corrida 20180308.

Tabla 12-1: Valores iniciales y resultados de las muestras en la corrida 20180308.

Posición	Clave LEMA	Cantidad	Sampling Time/minutos	CO ₂ inicial/ μ g	CO ₂ final/ μ g
R1	980.1.1	60 \pm 2 mL	6:00	1944	990
R2	980.1.2	60 \pm 2 mL	6:00	2165	997
R3	980.1.3	60 \pm 2 mL	6:00	2332	993
R4	980.1.4	60 \pm 2 mL	6:00	2178	985
R5	980.1.5	60 \pm 2 mL	3:00	2096	993
R6	980.1.6	60 \pm 2 mL	3:00	1958	984
R7	980.1.7	60 \pm 2 mL	3:00	1705	984

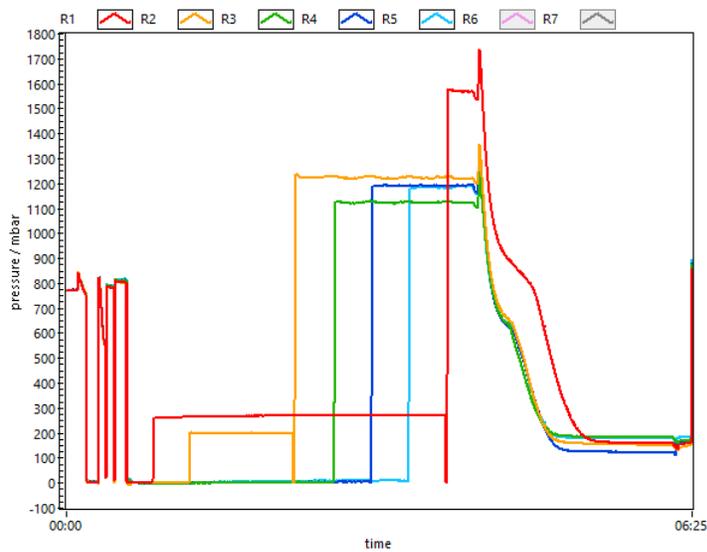


Figura 12-2: Gráfica del proceso de grafitización de la corrida 20180313.

Tabla 12-2: Valores iniciales y resultados de las muestras en la corrida 20180313.

Posición	Clave LEMA	Cantidad	Sampling Time/minutos	CO ₂ inicial/μg	CO ₂ final/μg
R1	984.1.1	8.04±0.05 g	6:00	856	858
R2	913.2.1	60±2 mL / 8.37±0.05 g	6:00	655	655
R3	913.2.2	60±2 mL / 8.13±0.05 g	4:31	592	591
R4	914.2.1	60±2 mL / 8.27±0.05 g	7:00	654	654
R5	914.2.2	60±2 mL / 8.07±0.05 g	7:00	635	634

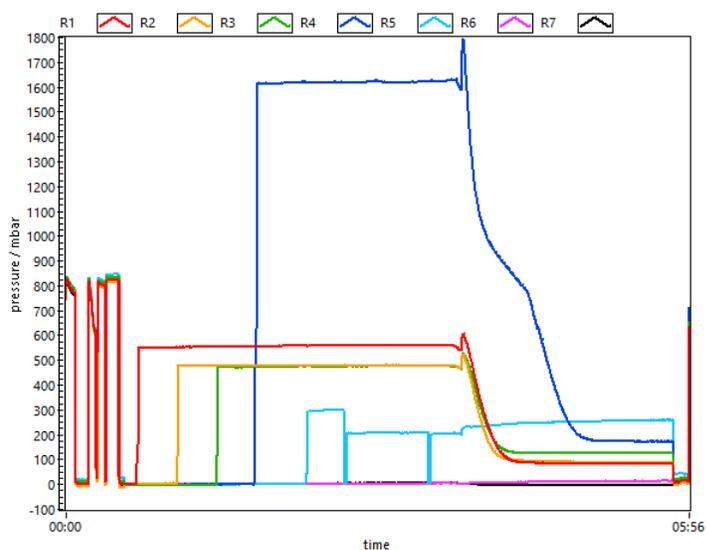


Figura 12-3: Gráfica del proceso de grafitización de la corrida 20180411. En R5 la aguja tomo del aire y para los reactores restantes no se tomó nada sin embargo aparecen con líneas rectas ya que se encontraba encendidos en el proceso. Se detectó un problema en la aguja interna del CHS.

Tabla 12-3: Valores iniciales y resultados de las muestras en la corrida 20180411.

Posición	Clave LEMA	Cantidad	Sampling Time/minutos	CO ₂ inicial/μg	CO ₂ final/μg
R1	987.1.1	60±2 mL	3:00	291	291
R2	987.1.2	60±2 mL	3:00	242	242
R3	987.1.3	60±2 mL	5:00	224	224
R4	991.1.1	60±2 mL	3:00	873	873
R5	---	---	3:00	16	15

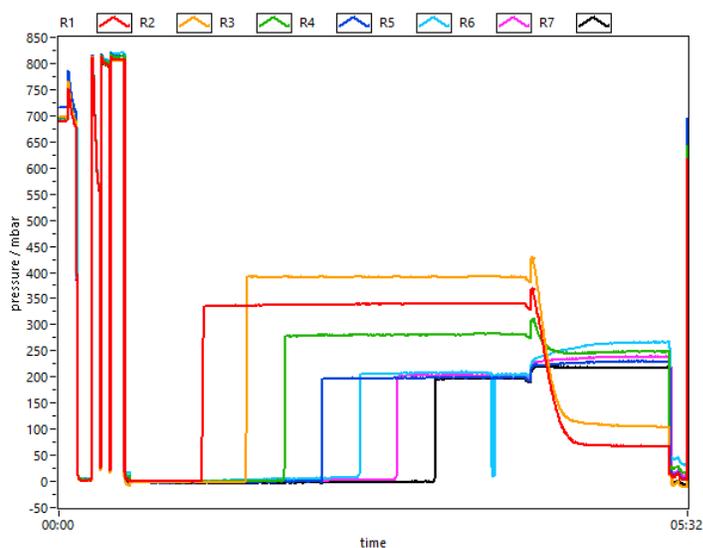


Figura 12-4: Gráfica del proceso de grafitización de la corrida 20180412. Todos los valores a partir de R4 representa CO₂ tomado del aire. Y se verificó que había un problema en la aguja interna del CHS.

Tabla 12-4: Valores iniciales y resultados de las muestras en la corrida 20180412.

Posición	Clave LEMA	Cantidad	Sampling Time/minutos	CO ₂ inicial/ μ g	CO ₂ final/ μ g
R1	991.1.2	60 \pm 2 mL	3:00	172	172
R2	991.1.3	60 \pm 2 mL	3:00	173	173
R3	913.2.4	60 \pm 2 mL / 7.0 \pm 0.05 g	3:00	45	43
R4	---	---	3:00	4	3
R5	---	---	3:00	25	24
R6	---	---	3:00	17	17
R7	---	---	3:00	8	7

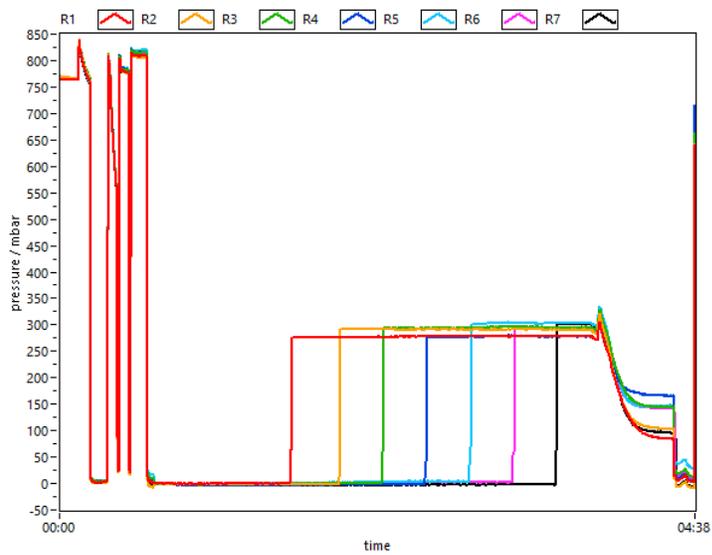


Figura 12-5: Gráfica del proceso de grafitización de la corrida 20180413. Carbonatos preparados en el CHS y en reacción por 1 hora.

Tabla 12-5: Valores iniciales y resultados de las muestras en la corrida 20180413.

Posición	Clave LEMA	Cantidad	Sampling Time/minutos	CO ₂ inicial/ μ g	CO ₂ final/ μ g
R1	997.1.1	8.0 \pm 0.05 g	3:00	121	120
R2	998.1.1	8.0 \pm 0.05 g	3:00	112	112
R3	999.1.1	8.0 \pm 0.05 g	3:00	109	108
R4	1000.1.1	8.0 \pm 0.05 g	3:00	75	77
R5	1001.1.1	8.0 \pm 0.05 g	3:00	125	125
R6	1002.1.1	8.0 \pm 0.05 g	3:00	106	106
R7	1003.1.1	8.0 \pm 0.05 g	3:00	123	123

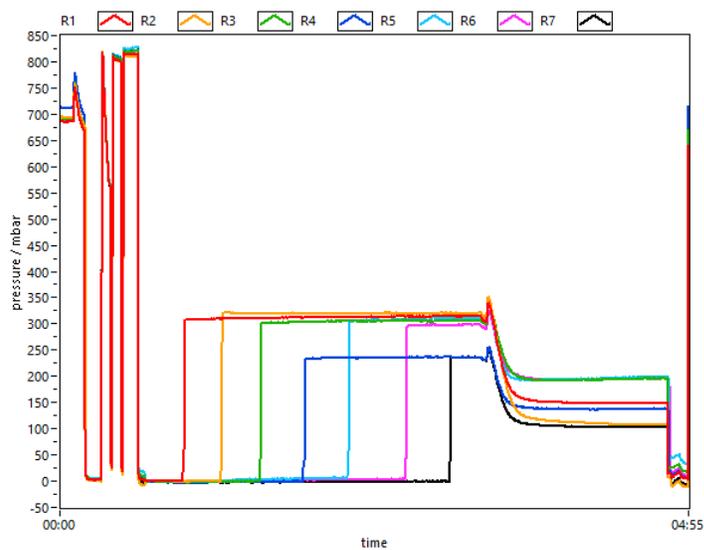


Figura 12-6: Gráfica del proceso de grafitización de la corrida 20180426.

Tabla 12-6: Valores iniciales y resultados de las muestras en la corrida 20180426.

Posición	Clave LEMA	Cantidad	Sampling Time/minutos	CO ₂ inicial/ μ g	CO ₂ final/ μ g
R1	996.1.1	60 \pm 2 mL	3:00	108	108
R2	996.1.2	60 \pm 2 mL	3:00	129	129
R3	913.2.6	60 \pm 2 mL /9.07 \pm 0.05 g	3:00	90	90
R4	913.2.7	60 \pm 2 mL /9.0 \pm 0.05 g	6:00	69	70
R5	914.2.3	60 \pm 2 mL /9.01 \pm 0.05 g	6:00	102	102
R6	996.1.3	60 \pm 2 mL	6:00	80	80
R7	996.1.4	60 \pm 2 mL	6:00	79	81

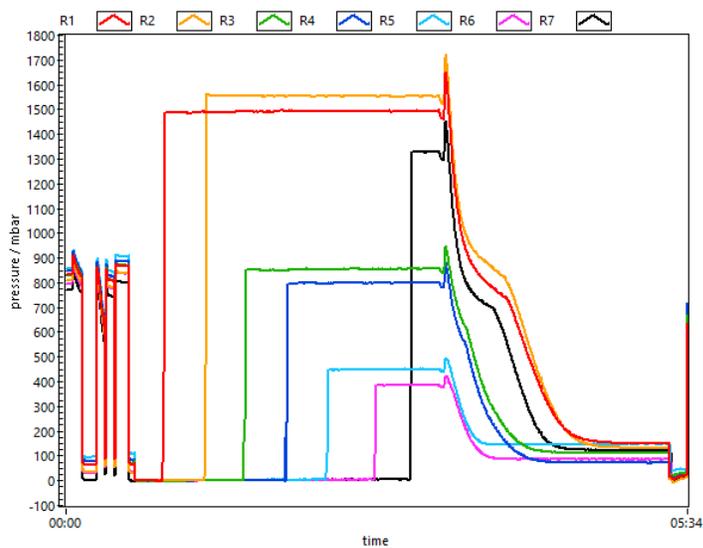


Figura 12-7: Gráfica del proceso de grafitización de la corrida 20180515. Se corrigió el problema de la aguja que se presentó desde 20180411.

Tabla 12-7: Valores iniciales y resultados de las muestras en la corrida 20180515.

Posición	Clave LEMA	Cantidad	Sampling Time/minutos	CO ₂ inicial/μg	CO ₂ final/μg
R1	995.1.1	60±2 mL	5:00	800	800
R2	995.1.2	60±2 mL	5:00	849	850
R3	987.1.4	60±2 mL	5:00	453	454
R4	987.1.5	60±2 mL	6:00	436	436
R5	988.1.1	60±2 mL	5:00	208	208
R6	988.1.2	60±2 mL	7:00	190	191
R7	998.2.1	25.1±0.05 g	3:00	718	718

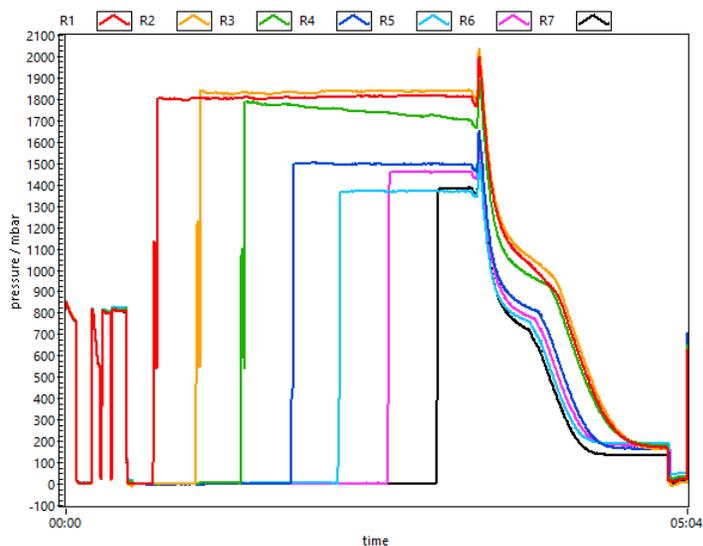


Figura 12-8: Gráfica del proceso de grafitización de la corrida 20180516. La muestra 980.1.10 se envasó 2 meses antes de su preparación.

Tabla 12-8: Valores iniciales y resultados de las muestras en la corrida 20180516.

Posición	Clave LEMA	Cantidad	Sampling Time/minutos	CO ₂ inicial/ μ g	CO ₂ final/ μ g
R1	980.1.8	60 \pm 2 mL	6:00	2082	982
R2	980.1.9	60 \pm 2 mL	3:00	2243	998
R3	980.1.10	68 \pm 2 mL	3:00	2007	979
R4	913.2.9	60 \pm 2 mL / 9.91 \pm 0.05 g	6:00	810	810
R5	913.2.10	60 \pm 2 mL / 9.94 \pm 0.05 g	6:00	737	737
R6	914.2.5	60 \pm 2 mL / 9.83 \pm 0.05 g	6:00	780	780
R7	914.2.6	60 \pm 2 mL / 9.92 \pm 0.05 g	6:00	748	748

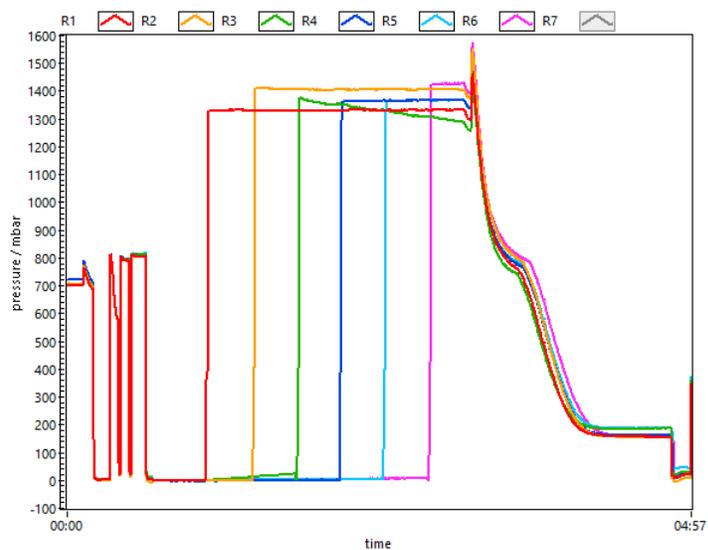


Figura 12-9: Gráfica del proceso de grafitización de la corrida 20180517.

Tabla 12-9: Valores iniciales y resultados de las muestras en la corrida 20180517.

Posición	Clave LEMA	Cantidad	Sampling Time/minutos	CO ₂ inicial/ μ g	CO ₂ final/ μ g
R1	1043.1.1 C1(25%)+C2(75%)	60 \pm 2 mL / 8.1 \pm 0.1 g	3:00	713	714
R2	1043.1.2 C1(25%)+C2(75%)	60 \pm 2 mL / 8.1 \pm 0.1 g	3:00	753	753
R3	1044.1.1 C1(50%)+C2(50%)	60 \pm 2 mL / 8.1 \pm 0.1 g	3:00	736	737
R4	1044.1.2 C1(50%)+C2(50%)	60 \pm 2 mL / 8.1 \pm 0.1 g	3:00	727	729
R5	1045.1.1 C1(75%)+C2(25%)	60 \pm 2 mL / 8.1 \pm 0.1 g	3:00	734	734
R6	1045.1.2 C1(75%)+C2(25%)	60 \pm 2 mL / 8.1 \pm 0.1 g	3:00	772	772

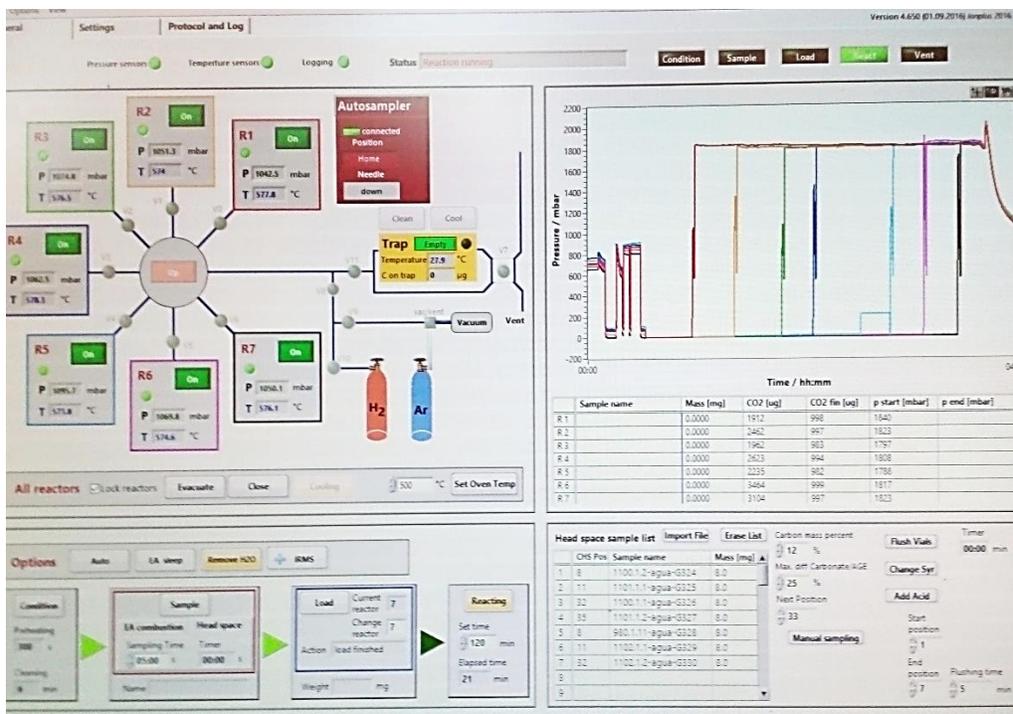


Figura 12-10: Imagen donde se muestra el proceso de grafitización de la corrida 20181002, usando el programa del CHS.

Tabla 12-10: Valores iniciales y resultados de las muestras en la corrida 20181002.

Posición	Clave LEMA	Cantidad	Sampling Time/minutos	CO ₂ inicial/µg	CO ₂ final/µg
R1	1114.1.1	60±2 mL	3:00	1081	998
R2	1114.1.2	60±2 mL	3:00	1169	998
R3	1116.1.1	60±2 mL	3:00	4562	980
R4	1116.1.2	60±2 mL	3:00	4600	981
R5	1115.1.1	60±2 mL	3:00	5141	997
R6	1115.1.2	60±2 mL	1:30	5510	985
R7	1074.2.1	100±1 mg	3:00	1067	999

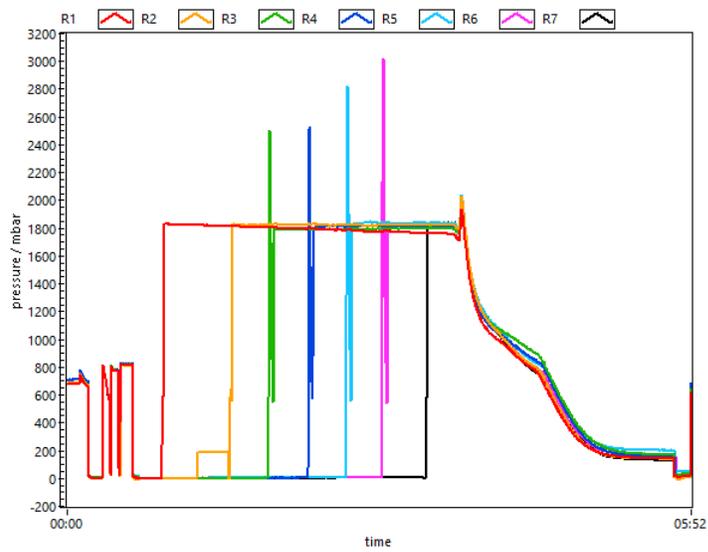


Figura 12-11: Gráfica del proceso de grafitización de la corrida 20181024.

Tabla 12-11: Valores iniciales y resultados de las muestras en la corrida 20181024.

Posición	Clave LEMA	Cantidad	Sampling Time/minutos	CO ₂ inicial/ μ g	CO ₂ final/ μ g
R1	1100.1.2	60 \pm 2 mL	5:00	1912	998
R2	1101.1.1	60 \pm 2 mL	5:00	2462	997
R3	1100.1.1	60 \pm 2 mL	5:00	1962	983
R4	1101.1.2	60 \pm 2 mL	5:00	2623	994
R5	980.1.11	60 \pm 2 mL	5:00	2235	982
R6	1102.1.1	60 \pm 2 mL	5:00	3464	999
R7	1102.1.2	60 \pm 2 mL	5:00	3104	997



Figura 12-12: Gráfica del proceso de grafitización de la corrida 20181030. Durante la reacción la presión no baja, al no haber CO₂, por lo que se dejó correr 50 min y después la reacción se detuvo manualmente.

Tabla 12-12: Valores iniciales y resultados de las muestras en la corrida 20181030.

Posición	Clave LEMA	Cantidad	Sampling Time/minutos	CO ₂ inicial/ μ g	CO ₂ final/ μ g
R1	1121.1.1	60 \pm 2 mL	3:00	3997	980
R2	1121.1.2	60 \pm 2 mL	1:00	3520	993
R3	1122.1.1	60 \pm 2 mL	2:00	4530	999
R4	1122.1.2	60 \pm 2 mL	0:30	1080	998
R5	1123.1.1	60 \pm 2 mL	0:30	1448	991
R6	1123.1.2	60 \pm 2 mL	0:30	1083	981

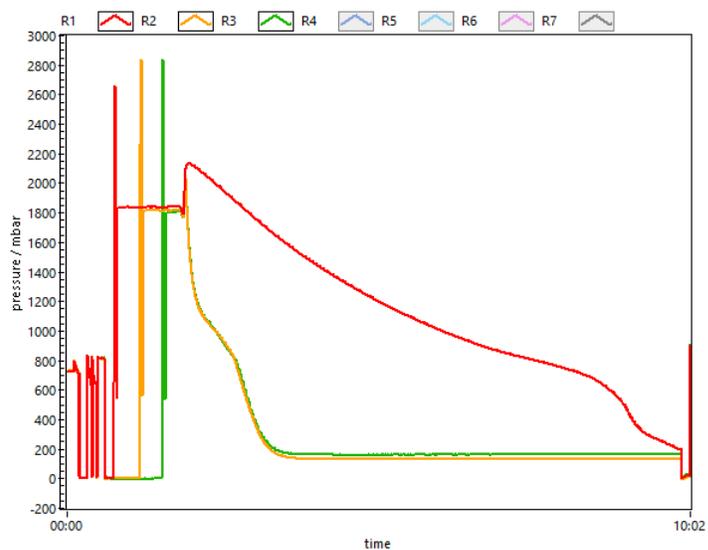


Figura 12-13: Gráfica del proceso de grafitización de la corrida 20181107.

Tabla 12-13: Valores iniciales y resultados de las muestras en la corrida 20181107.

Posición	Clave LEMA	Cantidad	Sampling Time/minutos	CO ₂ inicial/μg	CO ₂ final/μg
R1	1124.1.1	60±2 mL	3:00	4841	997
R2	1125.1.1	60±2 mL	3:00	5177	982
R3	1126.1.1	60±2 mL	3:00	5173	982

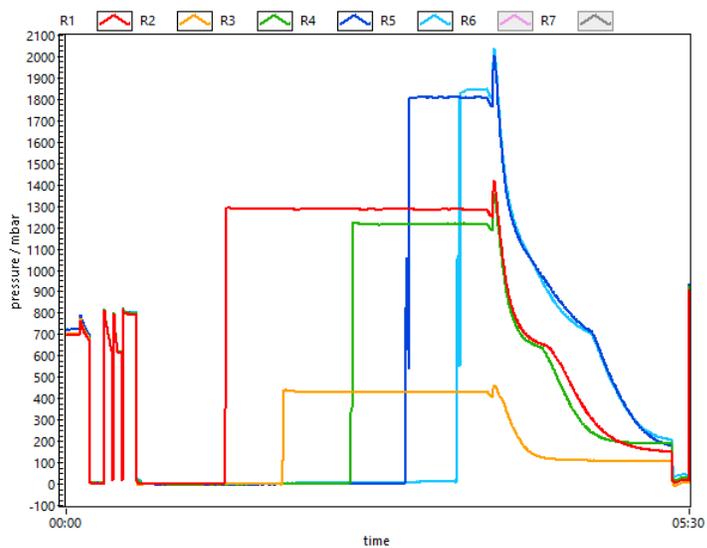


Figura 12-14: Gráfica del proceso de grafitización de la corrida 20190117. Uso de trampa de cobre.

Tabla 12-14: Valores iniciales y resultados de las muestras en la corrida 20190117.

Posición	Clave LEMA	Cantidad	Sampling Time/minutos	CO ₂ inicial/μg	CO ₂ final/μg
R1	1122.2.1	40±2 mL	15:00	699	701
R2	1122.3.1*	0	15:00	203	202
R3	1122.2.2	40±2 mL	20:00	653	653
R4	1125.2.1	35±2 mL	10:00	1923	980
R5	1124.2.1	30±2 mL	10:00	1945	999

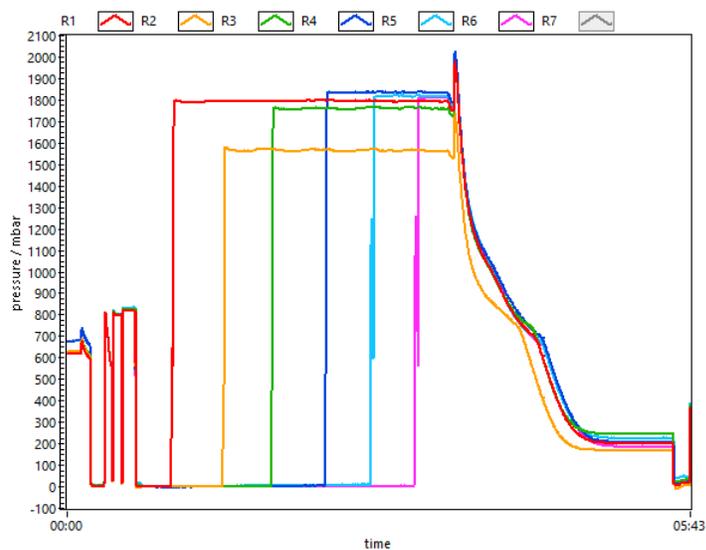


Figura 12-15: Gráfica del proceso de grafitización de la corrida 20190123. Uso de trampa de cobre.

Tabla 12-15: Valores iniciales y resultados de las muestras en la corrida 20190123.

Posición	Clave LEMA	Cantidad	Sampling Time/minutos	CO ₂ inicial/ μ g	CO ₂ final/ μ g
R1	1121.1.3	40 \pm 2 mL	10:00	1176	980
R2	1121.2.1	40 \pm 2 mL	10:00	863	863
R3	1123.1.3	40 \pm 2 mL	10:00	953	955
R4	1123.2.1	40 \pm 2 mL	10:00	999	998
R5	1126.1.2	40 \pm 2 mL	7:00	2267	982
R6	1126.2.1	30 \pm 2 mL	7:00	2321	983

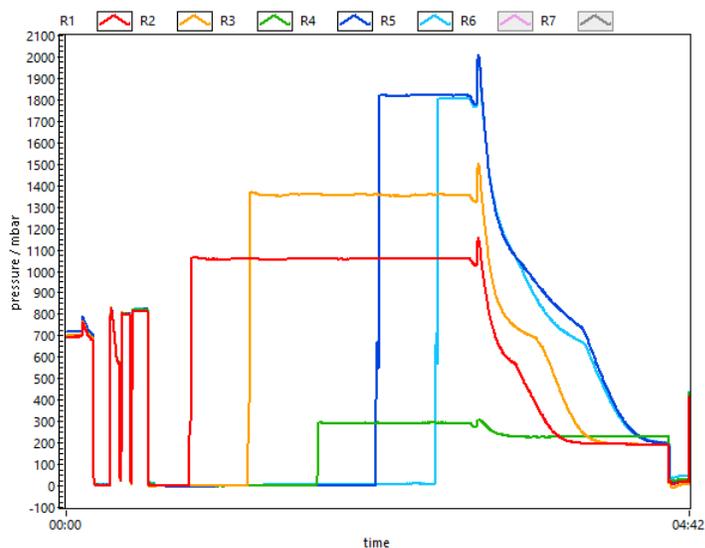


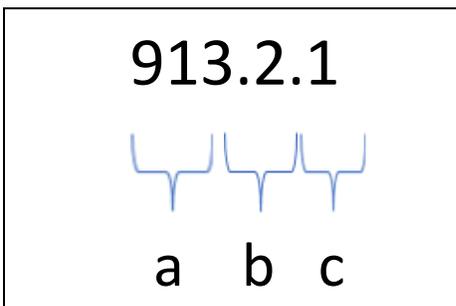
Figura 12-16: Gráfica del proceso de grafitización de la corrida 20190124. Se trataban de 2 tipos de agua diferente: salada (1155) y dulce (1156). Para la muestra en R3 se usó una botella al vacío para tratar de recuperar el remanente sí existía comprobando así que éste queda en la trampa de cobre.

Tabla 12-16: Valores iniciales y resultados de las muestras en la corrida 20190124.

Posición	Clave LEMA	Cantidad	Sampling Time/minutos	CO ₂ inicial/μg	CO ₂ final/μg
R1	1155.1.1	60±2 mL	10:00	552	553
R2	1155.1.2	60±2 mL	10:00	734	734
R3	-G399	0	10:00	83	82
R4	1156.1.1	60±2 mL	10:00	1229	992
R5	1156.1.2	60±2 mL	10:00	1299	992

12.2 ¿Qué significado tienen los números de las muestras?

Para responder esta pregunta usaremos un ejemplo:



- Número de registro (interno en el LEMA) del elemento al cual se le tomó una muestra.
- Indica el procedimiento realizado a la muestra, 1 se considerará estándar o primero en realizar, y 2 se refiere a un procedimiento diferente para ese elemento, un cambio de alguna variante en el proceso original.
- Se refiere al número de muestras que se han realizado con a y b.

12.3 Cambios de variables en el CHS

Al iniciar el CHS se revisan los valores del manual, se verifica que la presión para la carga de los reactores esté indicada para 550 mbar, de no ser así se cambia el valor a ésta.

Una vez que cada reactor es llenado con CO₂ de la muestra correspondiente, la trampa se enfría y limpia para cargar el CO₂ de la siguiente muestra en el siguiente reactor; este proceso será un poco más rápido si se ajusta ("trap cooling" en el CHS) la temperatura final a temperatura ambiente, para nuestro caso a: 28-30 °C.

*Se modificó el orden de las muestras debido a que algunas botellas eran de mayor circunferencia y sólo la posición 11 está condicionada para ellas.

Se detuvo el movimiento de la aguja al querer la posición 11 para el reactor 5 (R5), se repitió llenando en el mismo reactor (R5), y en la gráfica el primer cambio indica que había tomado del aire 25 µg de CO₂.

(Para evitar este congelamiento de cambio de posición de la aguja: Cambiar NEXT POSITION y escribir manualmente la posición antes de que termine de cargar la última muestra en el reactor, justo después de que se haya cambiado automáticamente).