



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE CIENCIAS

TÍTULO

*Determinación del Efecto Reservorio en Conchas Marinas  
Mediante el Análisis de  $^{14}\text{C}$*

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**FÍSICO**

PRESENTA:

**Antonio Romero Téllez**

TUTORA DE TESIS:

Dra. Corina Solís Rosales



Ciudad Universitaria, CD. MX., 2023



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



Hoja de datos del jurado	
1. Datos del alumno	
Apellido paterno:	Romero
Apellido materno:	Téllez
Nombre(s):	Antonio
Teléfono:	5561710427
Universidad:	Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad:	Ciencias
Carrera:	Física
Número de cuenta:	311080625
2. Datos del tutor	
Grado:	Doctora
Nombre(s):	Corina
Apellido paterno:	Solís
Apellido materno:	Rosales
3. Datos del sinodal 1	
Grado:	Físico
Nombre(s):	Arcadio
Apellido paterno:	Huerta
Apellido materno:	Hernández
4. Datos del sinodal 2	
Grado:	Doctor
Nombre(s):	Juan
Apellido paterno:	López
Apellido materno:	Patiño
5. Datos del sinodal 3	
Grado:	Doctora
Nombre(s):	María Guadalupe
Apellido paterno:	Rodríguez
Apellido materno:	Ceja
6. Datos del sinodal 4	
Grado:	Doctor
Nombre(s):	Efraín
Apellido paterno:	Chávez
Apellido materno:	Lomelf
7. Datos del trabajo escrito	
Título:	Determinación del Efecto Reservorio en Conchas Marinas mediante el Análisis de <sup>14</sup> C.
Subtítulo:	93
Número de páginas:	2023
Año:	

*A mis padres Norma y Antonio.  
A mi hermano Sebastián.*

*“Un átomo de hidrógeno que está asentado dentro de una célula en la punta de mi nariz, perteneció, en alguna ocasión, a la trompa de un elefante.”*

*Jostein Gaarder,  
El mundo de Sofía.*

## Agradecimientos institucionales

*“Nada en la vida está para ser temido, es sólo para ser comprendido. Ahora es el momento de entender más, de modo que podamos temer menos” -*

*Maria Salomea Curie.*

.....  
Quiero agradecer a la Universidad Nacional Autónoma de México, por darme la oportunidad de estudiar en ella desde la educación media superior, hasta ahora, por asentarme desde el semillero de campeones de polo acuático de la UNAM hasta la cúspide del conocimiento científico de la Física, en el mejor instituto de la investigación científica.

A la Facultad de Ciencias, que forja con firmeza a las y los mejores profesionistas de México. Cada sinsabor es una lección, al igual que cada triunfo.

Al Instituto de Física y a la Dra. Corina Solís, por abrirme las puertas para un mejor entendimiento de la física nuclear y sus aplicaciones. Por abrazar mi conocimiento y perfeccionarlo, por la paciencia y la exigencia. Gracias por tanto.

Otorgo un agradecimiento al PAPIIT por el apoyo económico que se me brindó para la conclusión de mis estudios de licenciatura. Agradezco al CONACyT Laboratorios Nacionales, y al proyecto DGAPA-IN112023, por las becas otorgadas para la realización de esta tesis de licenciatura, así como al IFUNAM, que también concedió financiamiento económico para esto con la beca PRI-DIF22. También agradezco a Coordinación de la Investigación Científica de la UNAM proyecto: Laboratorios Nacionales.

A mis padres, por abrirme los ojos y enseñarme el panorama, cuando mi visión se cerraba a un único camino.

A mi hermano, por siempre ser un estuche de monerías, especialmente las que nos contrastan. Siempre me entretienes, Sebas.

A Matilda, Allegra, Mía, Fabrizio, Maribel y Mauricia, por el pelaje en mis apuntes, su lealtad y compañía.

A Mágina y Estela, por apoyar a mi familia.

A Itzel, a Ivonne y a Diana, a Roberto, a Pablo y a Álvaro, a mis amigas y

amigos, a mis compañeros y compañeras. Cada noche velando por entender la ciencia nos hicieron familia.

Asimismo, agradezco a la Dra. María Rodríguez Ceja, por el entusiasmo y la comprensión. A Sergio Martínez González, por invitarme a perder el miedo al Laboratorio de Pretratamiento de Muestras. Al Fís. Arcadio Huerta Hernández, por la amabilidad y disposición. Al Dr. Juan López Patiño, por siempre tener un lugar para mi en su laboratorio. Al Dr. Efraín Chávez Lomelí, por la crítica, la diligencia y por compartir su gran conocimiento conmigo. A todo el profesorado que me guió en la carrera, por la paciencia y dedicación a formarme. Nada fue fácil, pero pude llegar a este punto.

Gracias a todo el abanico de educadores y ayudantes. Han sido una luz entre toda la oscuridad que cubría los misterios de la física.

Gracias infinitas.

# Índice general

<b>Índice de figuras</b>	<b>9</b>
<b>Índice de cuadros</b>	<b>14</b>
<b>Resumen</b>	<b>I</b>
<b>1. Marco Teórico</b>	<b>1</b>
1.1. Formación del $^{14}\text{C}$ . . . . .	1
1.2. Ciclo del Carbono . . . . .	2
1.3. Materiales Fechables . . . . .	12
1.4. Fraccionamiento Isotópico . . . . .	13
1.5. El empleo de aceleradores de partículas para datar . . . . .	14
1.6. Edad $^{14}\text{C}$ . . . . .	16
1.7. Cantidades y unidades del $^{14}\text{C}$ . . . . .	17
1.8. Porcentaje de carbono moderno y fracción de carbono moderno	18
1.9. Curvas de Calibración . . . . .	20
<b>2. Antecedentes</b>	<b>26</b>
2.1. El Pico de la Bomba y el Efecto Suess . . . . .	26
2.2. Efecto Reservorio . . . . .	27
2.3. Analizando el Efecto Reservorio . . . . .	28
<b>3. Procedimiento Experimental</b>	<b>35</b>
3.1. Pretratamiento . . . . .	37
3.2. Sistema de manejo de carbonatos . . . . .	38
3.3. AGE 3 . . . . .	39



3.4. El separador isotópico del LEMA . . . . .	40
3.5. Registro de la cantidad de isótopos y correcciones . . . . .	46
<b>4. Análisis de las Conchas</b>	<b>49</b>
4.1. Validación del Análisis de Conchas . . . . .	49
4.2. Ejercicio de intercomparación entre los laboratorios LACCUF y LEMA . . . . .	50
4.3. Comparación de los valores de $\Delta R$ obtenidos para las conchas de Cuba, usando las curvas de calibración Marine 13 y Marine 20 . . . . .	52
4.4. Efecto reservorio en conchas mexicanas de la Isla María Madre en Nayarit, México . . . . .	57
<b>5. Conclusiones</b>	<b>63</b>
<b>Anexos</b>	<b>66</b>
A. Análisis de las unidades y fórmulas de fechamiento con radiocarbono. . . . .	66
B. Programas de OxCal para determinar el valor de $\Delta R$ . . . . .	71
C. Gráficas comparativas y tabla de comparación de las conchas de Cuba, usando <i>Marine 13</i> y <i>Marine 20</i> . . . . .	75
D. Magnitudes de $\Delta R$ de las muestras mexicanas y sus gráficas de distribución . . . . .	84
 <b>Referencias</b>	 <b>89</b>

# Índice de figuras

1.1.	1-Formación del radiocarbono con la ecuación de su balance nuclear. 2-Decaimiento del radiocarbono, con la ecuación de su balance nuclear. Imagen tomada de la tesis doctoral del Dr. Jack Dury “Dealing with Reservoir Effects in Human and Faunal Remain” [6]. . . . .	2
1.2.	Representación gráfica de la distribución mundial de la biota por género taxonómico. (A) Biomosas absolutas de todos los reinos taxonómicos son plasmadas en un diagrama de Voronoi, con el área de cada uno siendo proporcional a su biomasa global. (B) Biomasa absoluta de los subgéneros del reino animal, proporcionales a su biomasa global. Se estima que la contribución de reptiles y anfibios es despreciable a la biomasa animal total. (Imagen tomada de “ <i>The biomass distribution on Earth</i> ”, de Bar-On, Phillips y Milo) [12]. . . . .	5
1.3.	Bosquejo del ciclo del carbono en sus partes aérea y terrestre. .	6
1.4.	Ciclo del carbono aéreo-marítimo, y circulación del carbono hacia estratos oceánicos. . . . .	9
1.5.	Gráfica del porcentaje de carbono remanente contra Número de vidas medias. Esta gráfica representa el decaimiento temporal del radiocarbono conforme transcurre un número dado de vidas medias. . . . .	13

1.6.	Gráfica de los niveles de dióxido de carbono en los últimos 800,000 años, hasta el año 2020. (gráfica tomada de <a href="https://www.climate.gov/print/8431">https://www.climate.gov/print/8431</a> , hecha con datos de Lüthi, et al., 2008, a través del NOAA NCEI Paleoclimatology Program.). . . . .	22
1.7.	Mapa conceptual en que se representa la realización de la curva <i>Marine 20</i> . Se usan datos marinos recolectados, para ingresarlos en un modelo de circulación oceánica global (LSG OGCM – <i>Large Scale Geostrophic Ocean General Circulation Model</i> ) para MRA, agregando datos atmosféricos y de anillos arbóreos para presentar la curva terrestre <i>IntCal 20</i> , el cual se ingresa a otro modelo en el que se le agregan los datos de núcleos de hielo, resultando en una colección de medidas marinas globales promedio de $\Delta^{14}\text{C}$ . . . . .	23
1.8.	Regiones que CaliBomb hace para obtener una mejor calibración de sus muestras, dependiendo de qué región provenga. (Gráfica tomada de <a href="http://calib.org/CALIBomb/">http://calib.org/CALIBomb/</a> ) . . . . .	24
2.1.	Gráfica comparativa de los niveles de $^{14}\text{C}$ en la atmósfera (curva gris) y en el whisky (curva roja). La curva de calibración de $^{14}\text{C}$ en el whisky escocés, de la cual se extrajeron los datos, abarca de 1950 a 2015 [35]. . . . .	27
3.1.	Fotografía de la concha de la especie <i>Cardita Pectunculus</i> , usada en esta tesis. . . . .	36
3.2.	Secuencia que representa el proceso que sigue una muestra desde su limpieza en el pretratamiento, el procesamiento que pasa en el CHS para convertirlo en $\text{CO}_2$ , hasta llegar a su reducción a grafito. . . . .	37
3.3.	Sistema de Manejo de Carbonatos (por sus siglas en inglés: CHS - <i>Carbonate Handling System</i> ). . . . .	39
3.4.	Equipo Automático de Grafitización (por sus siglas en inglés: AGE – <i>Automated Graphitization Equipment</i> ). . . . .	40
3.5.	Acelerador tipo Tándem del LEMA, con sus etapas en diferente color: zona de baja energía en verde, separador isotópico en azul, y zona de alta energía y detectores en rojo. . . . .	41

3.6.	Secuencia que sigue un haz de partículas a través del acelerador.	42
4.1.	Gráfica de las curvas de distribución de la muestra FP8 – Pinar del Río (lugar del mapa: 1) usando las curvas de calibración $\Delta R_{Marine13} = -29 \pm 40$ ; $\Delta R_{Marine20} = -167 \pm 62$ .	54
4.2.	Gráfica de la comparación de las distribuciones de probabilidad, obtenidas usando <i>Marine 13</i> y <i>Marine 20</i> , que indican la magnitud del efecto reservorio del norte de Cuba.	56
4.3.	Gráfica que representa la comparación de las curvas de calibración <i>Marine 13</i> y <i>Marine 20</i> en MRA vs Edad. Tomada de <i>Marine20—The Marine Radiocarbon Age Calibration Curve (0–55,000 cal BP)</i> [33].	57
4.4.	Representación gráfica de los datos arrojados de la ejecución del programa de OxCal para la muestra LEMA1182.	58
4.5.	Representación gráfica de los datos de la muestra LEMA1182, graficados mediante OriginLab.	59
4.6.	Gráfica de la distribución gaussiana obtenida introduciendo los valores de DR obtenidos para todas las conchas colectadas en la Isla María Madre.	61
4.7.	Mapa mostrando la Isla María Madre en Nayarit (círculo negro) y cuatro localidades cercanas (en puntos de colores): Isla Isabel, Nayarit en rojo, Bahía de Banderas, Jalisco en naranja, Mazatlán, Sinaloa en azul, Cabo San Lucas, Baja California Sur en amarillo.	62
1.	Muestra FP8 – Pinar del Río (lugar del mapa: 1). $\Delta R_{Marine13} = -29.77 \pm 40.41$ ; $\Delta R_{Marine20} = -167.12 \pm 62.97$	75
2.	Muestra FP35 – Pinar del Río (lugar del mapa: 1). $\Delta R_{Marine13} = 39.09 \pm 41.5$ ; $\Delta R_{Marine20} = -107.25 \pm 61.68$	75
3.	Muestra FP49 – Pinar del Río (lugar del mapa: 2). $\Delta R_{Marine13} = 42.93 \pm 41.16$ ; $\Delta R_{Marine20} = -102.29 \pm 64$	76
4.	Muestra FP5 – Entre Pinar del Río y Artemisa (lugar del mapa: 3). $\Delta R_{Marine13} = 11.25 \pm 38.31$ ; $\Delta R_{Marine20} = -129.94 \pm 58$	76
5.	Muestra FP2 – Entre Pinar del Río y Artemisa (lugar del mapa: 3). $\Delta R_{Marine13} = -45 \pm 37.47$ ; $\Delta R_{Marine20} = -188 \pm 58.79$	77

6.	Muestra FP1 & FP7 – De una cuenca de Artemisa (lugar del mapa: 4). $\Delta R_{Marine13} = 114.06 \pm 28.06$ ; $\Delta R_{Marine20} = -25.58 \pm 40.49$ . . . . .	77
7.	Muestras FP29 & FP33 – De Artemisa (lugar del mapa: 5). $\Delta R_{Marine13} = 56.47 \pm 27.15$ ; $\Delta R_{Marine20} = -120 \pm 58.78$ . . . . .	78
8.	Muestras FP20 & FP25 – Entre Artemisa y La Habana (lugar del mapa: 6). $\Delta R_{Marine13} = 171.35 \pm 27.15$ ; $\Delta R_{Marine20} = 37.62 \pm 40.12$ . . . . .	78
9.	Muestra FP55 – La Habana (lugar del mapa: 7). $\Delta R_{Marine13} = 89.44 \pm 40.68$ ; $\Delta R_{Marine20} = -58.11 \pm 60.94$ . . . . .	79
10.	Muestra FP9 – La Habana (lugar del mapa: 8). $\Delta R_{Marine13} = 11.37 \pm 37.84$ ; $\Delta R_{Marine20} = -120.64 \pm 58.78$ . . . . .	79
11.	Muestra FP19 – Matanzas (lugar del mapa: 9). $\Delta R_{Marine13} = 259.47 \pm 302.27$ ; $\Delta R_{Marine20} = 498.37 \pm 56.93$ . . . . .	80
12.	Muestra FP38 – Matanzas (lugar en el mapa: 9). $\Delta R_{Marine13} = 65.95 \pm 63.38$ ; $\Delta R_{Marine20} = -86.48 \pm 90.59$ . . . . .	80
13.	Muestras FP32 & FP56 – Matanzas (lugar en el mapa: 10). $\Delta R_{Marine13} = 30.36 \pm 27.33$ ; $\Delta R_{Marine20} = -118.39 \pm 41.19$ . . . . .	81
14.	Muestra FP12 – Villa Clara (lugar en el mapa: 12). $\Delta R_{Marine13} = -5.10 \pm 39.44$ ; $\Delta R_{Marine20} = -145.35 \pm 60.28$ . . . . .	81
15.	Muestra FP52 – Villa Clara (lugar en el mapa: 12). $\Delta R_{Marine13} = 2.64 \pm 38.15$ ; $\Delta R_{Marine20} = -142.31 \pm 58.47$ . . . . .	82
16.	Distribución de probabilidad de la muestra LEMA1182, con $\Delta R = 0.51 \pm 88$ . . . . .	84
17.	Distribución de probabilidad de la muestra LEMA1207, con $\Delta R = 149 \pm 92$ . . . . .	84
18.	Distribución de probabilidad de la muestra LEMA1208, con $\Delta R = 136 \pm 95$ . . . . .	85
19.	Distribución de probabilidad de la muestra LEMA1209, con $\Delta R = -35 \pm 90$ . . . . .	85
20.	Distribución de probabilidad de la muestra LEMA1210, con $\Delta R = 94 \pm 92$ . . . . .	86
21.	Distribución de probabilidad de la muestra LEMA1211, con $\Delta R = -223 \pm 95$ . . . . .	86
22.	Distribución de probabilidad de la muestra LEMA1212, con $\Delta R = -64 \pm 95$ . . . . .	87

23. Distribución de probabilidad de la muestra LEMA1402, con $\Delta R = -194 \pm 102$ . . . . .	87
---	----

# Índice de cuadros

4.1. Estándares para carbonatos C1 y C2, con la edad certificada y su pMC estimada por el LEMA. . . . .	49
4.2. Resultados de la reproducibilidad del método. . . . .	50
4.3. Comparación de la magnitud de $\Delta R$ entre los laboratorios del LEMA y el LACUFF. La medida de edad $^{14}\text{C}$ de la muestra con clave LEMA 1382.1.1 está ausente en la columna de LACUFF. . . . .	51
4.4. Muestras de conchas de Cuba, con su código de análisis en LACUFF, edad radiocarbono, y $\Delta R$ . En el trabajo del Dr. Mai-kel Díaz, se hicieron dos mediciones en el laboratorio del LACUFF, por lo que se presentan dos columnas de “Edad $^{14}\text{C} \pm 1\sigma$ ”. . . . .	53
4.5. Magnitud del efecto reservorio de la muestra FP8 de Cuba, usando <i>Marine 13</i> y <i>Marine 20</i> . . . . .	55
4.6. Magnitud de $\Delta R$ de las muestras de México, procesadas en el acelerador LEMA. . . . .	59
4.7. Magnitudes de $\Delta R$ por localidades de las muestras de México, obtenidas en el LEMA y por el software <i>14CHRONO</i> . . . . .	62
1. Comparación de la magnitud del efecto reservorio en conchas de Cuba, empleando las curvas de calibración <i>Marine 13</i> y <i>Marine 20</i> . . . . .	83
2. Magnitudes del efecto reservorio de las muestras de México, con su tipo de organismo, locación y fecha de recolección. . . . .	88

# Resumen

En la presente tesis, se aplicó la técnica de fechamiento con espectrometría de masas con un acelerador de partículas, para determinar el efecto reservorio en conchas marinas de México. Este efecto es resultado de la diferente concentración de  $^{14}\text{C}$ , de los reservorios marino y atmosférico y tiene como consecuencia que los organismos marinos aparenten una edad más antigua que la de los organismos continentales. El cálculo del efecto reservorio es útil al determinar las edades de muestras marinas que pudieran presentar anomalías en resultados de su fechamiento, en un intento de establecer cronologías arqueológicas o paleoambientales de una zona costera en particular.

En el Laboratorio Nacional de Espectrometría de Masas con Aceleradores del Instituto de Física de la UNAM, se validó la medida de  $^{14}\text{C}$  en carbonatos, usando el *Carbonate Handling System*, para implementar el estudio y determinación del efecto reservorio de conchas marinas en México. Como ejercicio para asegurar esta extensión de investigación, se compararon los valores de  $\Delta R$  de conchas de Cuba (analizadas en el LACUFF) y valores obtenidos en el LEMA, resultando en valores similares. De esta forma, el método de determinación de efecto reservorio se aplicó a conchas del Pacífico Mexicano.

Este trabajo contribuye a la información sobre el efecto reservorio en algunas localidades de las costas mexicanas, y servirá como un antecedente para futuros estudios en otras costas de México.



# Introducción

En el ciclo del carbono, ocurre un intercambio de dicho elemento entre sus reservorios, las esferas ambientales: atmósfera, océanos, geósfera y biósfera. En este ciclo, el  $^{14}\text{C}$  de la atmósfera se comporta químicamente como el  $^{13}\text{C}$  y el  $^{12}\text{C}$ , por lo que puede formar enlaces con el oxígeno y así, integrarse fácilmente a los seres vivos. El equilibrio de los niveles de estos isótopos de carbono que mantienen los organismos con el ambiente se rompe cuando los seres vivos fallecen, pues su ingesta de carbono se ve interrumpida, y esto da pie al fechamiento de los residuos de organismos.

En los océanos, las condiciones típicas de temperatura y pH facilitan la alta solubilidad del  $\text{CO}_2$  permitiendo su incorporación. Sin embargo, debido a los cambios climáticos y a la circulación oceánica la proporción isotópica no es uniforme en los estratos oceánicos, en particular el  $^{14}\text{C}$ . Por esta razón, los organismos marinos no están expuestos a las mismas cantidades de carbono que los terrestres, por lo que sus niveles de  $^{14}\text{C}$  cambian de manera sustancial. Esto hace que, al momento de fecharlos, su edad sea aparentemente más antigua, conociendo a este fenómeno como efecto reservorio marino (MRE), y tiene un valor global de  $405 \pm 22$  años [1]. El MRE también tiene un componente local, expresado como  $\Delta R$ . Éste representa la diferencia entre la edad del reservorio local y la edad global media y toma en cuenta las variaciones de tiempo y espacio.

En el LEMA [2] se desarrollan varias líneas de investigación, donde el análisis de  $^{14}\text{C}$  se aplica a diferentes estudios geológicos y arqueológicos, y a veces es necesaria la datación de muestras marinas, por lo que es necesario determinar el efecto reservorio asociado a éstas, lo cual es el interés de la

investigación presente.

Asimismo, para lograr sustentar los resultados obtenidos, se hizo una comparación con medidas obtenidas por el laboratorio LACUFF de conchas marinas del noroeste de Cuba [3], empatándolas con resultados obtenidos en el LEMA, utilizando también herramientas como OxCal y Calib.org., y encontrando que son válidas y consistentes.

De igual manera, se obtuvo la magnitud del efecto reservorio de conchas de varias localidades del océano Pacífico mexicano, y al tener seis muestras de una sola localidad, se obtuvo una  $\Delta R$  promedio de la Isla María Madre de Nayarit, dando una serie de resultados que son consistentes con la base de datos de  $\Delta R$  proporcionada por el sitio Calib.org para las locaciones próximas a esta isla de Nayarit.

# Capítulo 1

## Marco Teórico

### 1.1. Formación del $^{14}\text{C}$

El radiocarbono fue descubierto en febrero de 1940 por Martin Kamen (1913-2002) y Sam Ruben (1913-1943) en la Universidad de California, quienes pudieron crearlo artificialmente usando un ciclotrón [4]. El radiocarbono (también conocido como carbono 14 ó  $^{14}\text{C}$ ) es un radioisótopo del carbono, integrado por 6 protones y 8 neutrones. Se forma, principalmente, en las capas terrestres más externas, como la tropósfera y la estratósfera, cuando los protones provenientes de los rayos cósmicos del espacio colisionan con los elementos de la atmósfera, fragmentando los núcleos atómicos existentes. Los termoneutrones producidos en estas colisiones son absorbidos por átomos de nitrógeno, provocando el desprendimiento de un protón en el núcleo del nitrógeno, convirtiéndolo en carbono [5].

La baja energía de los neutrones producidos aumenta la probabilidad de desprendimiento de un protón, y estas reacciones ocurren en todo el mundo, a un ritmo no constante, porque la incidencia de rayos cósmicos a la atmósfera terrestre depende de la intensidad del campo magnético terrestre, la energía de los rayos cósmicos, el viento solar y el campo magnético solar.

El  $^{14}\text{C}$  tiene un decaimiento radiactivo en el que desprende un electrón (partícula beta) y un antineutrino de tipo electrón, mientras que uno de sus neutrones se vuelve protón, quedando como un isótopo con siete protones y

siete neutrones, es decir, nitrógeno-14 (imagen 1).

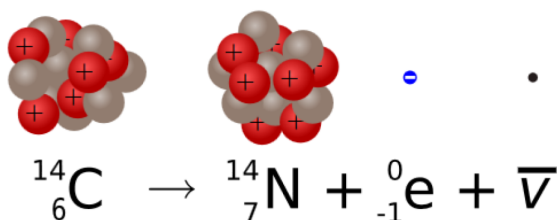


Figura 1.1: 1-Formación del radiocarbono con la ecuación de su balance nuclear. 2-Decaimiento del radiocarbono, con la ecuación de su balance nuclear. Imagen tomada de la tesis doctoral del Dr. Jack Dury “Dealing with Reservoir Effects in Human and Faunal Remain” [6].

Si se considera la radiación cósmica que ingresa a la Tierra como constante, se podría contemplar la tasa de ingreso de rayos cósmicos como invariante, alcanzando una producción promedio de  ${}^{14}\text{C}$  por rayos cósmicos de 1.64 y 1.88 átomos/cm<sup>2</sup>/s para la época moderna y para la época pre industrial, respectivamente [7].

El  ${}^{14}\text{C}$  no es el único isótopo de carbono que se puede hallar en la atmósfera terrestre, también está el carbono 13 ( ${}^{13}\text{C}$ ) y el carbono 12 ( ${}^{12}\text{C}$ ), que son encontrados como isótopos estables. Al comparar los tres isótopos, se observa que el  ${}^{14}\text{C}$  no es tan abundante en la Tierra, pues del carbono total 98.89 % es  ${}^{12}\text{C}$ , 1.11 % es de  ${}^{13}\text{C}$  y aproximadamente, billonésima parte es  ${}^{14}\text{C}$  [8].

## 1.2. Ciclo del Carbono

El carbono se encuentra en los tres estados de la materia dentro de la naturaleza. Pasa por todos los ecosistemas terrestres a diferente velocidad, dependiendo del estado en que se encuentre. Dentro de la química ambiental, una esfera ambiental es aquella porción terrestre que constituye la Tierra. Existen 5 esferas ambientales: la geosfera, la hidrosfera, la atmósfera, la biósfera y la antroposfera. El carbono se intercambia entre todas estas esferas cambiando de estado de agregación, y a este recorrido se le denomina “ciclo del carbono”.

Antoine-Laurent de Lavoisier (1743-1794), químico, biólogo y economista francés, describió este ciclo biogeoquímico como el intercambio de carbono entre estas diferentes esferas ambientales, llamándoles a estas últimas “reservorios”. Estos reservorios pueden almacenar este elemento de diferentes formas: la atmósfera contiene metano y dióxido de carbono; la hidrósfera contiene dióxido de carbono disuelto, metano disuelto y precipitado en forma de sales de carbonato cálcico; la geosfera o litósfera tiene carbonatos; y la biósfera puede tener todas las presentaciones anteriores [9][10], mientras que la antroposfera es la que emite el carbono en diferentes formas.

Dado que el carbono puede presentarse de más de una estructura química, como es el caso de los carbonatos presentes en el lecho marino, que se infiltran en los sedimentos en la placa continental, el carbono puede permanecer durante diferentes periodos de tiempo en un mismo sitio, por lo que el ciclo del carbono se divide en ciclo lento (o geológico) y ciclo rápido (o biológico) [11]. Estos dos están íntimamente ligados, considerando que las reservas de dióxido de carbono en la atmósfera y en el océano, que son aprovechadas por organismos vivos, son las mismas que los procesos geológicos reciclan.

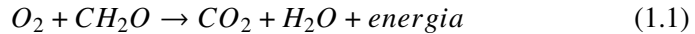
- En el ciclo geológico, el carbono forma piedras que se subducen en la superficie terrestre, depositándose en sedimentos, estratos y en la placa continental. Este proceso tarda millones de años [11].
- En el ciclo biológico, el carbono se integra a organismos autótrofos, los cuales son ingeridos por organismos heterótrofos. El carbono puede salir en cuestión de horas de ambos tipos de organismos como dióxido de carbono o ácido carbónico [11].

El carbono es una molécula esencial para la vida terrestre, debido a que puede formar una gran cantidad de enlaces mediante los cuales se crean moléculas más complejas. Muchas de las moléculas orgánicas tienen formaciones constituidas por carbonos fuertemente enlazados, por ejemplo, la glucosa, que es un azúcar monosacárido, o la celulosa, que es un polisacárido que forma parte de la biomasa terrestre. Esta última asciende a 550,000 millones de toneladas en el planeta y se encuentra repartida un 80 % en las plantas, 15 % en las bacterias, y el resto en hongos, arqueas, protistas, animales y virus (imagen

1.2). No obstante, algunas de estas estimaciones tienen una gran incertidumbre, por la dificultad de acceder a ciertos entornos en los que bacterias y virus podrían ser muy abundantes [12].

Los organismos que producen su propio alimento, como las plantas y ciertos microbios, aprovechan los gases presentes en la atmósfera para alimentarse generalmente mediante fotosíntesis. De esta manera, las plantas, algas y microbios adquieren isótopos de carbono (entre ellos, el  $^{14}\text{C}$ ). Con energía solar y agua, su metabolismo convierte este dióxido de carbono en azúcar y oxígeno. El metabolismo de estos organismos *rompe* moléculas de azúcar, liberando energía, que les sirve para subsistir.

Todas las plantas producen carbohidratos ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) como parte de su metabolismo celular. Cuando otros organismos ingieren las plantas, algas o cualquier otro ser autótrofo, obtienen los nutrientes que poseen, incluyendo el carbono y azúcares, que también les servirán para obtener energía. Al morir consumidas por el fuego, el oxígeno de las plantas se combinará con el azúcar para obtener agua, dióxido de carbono y energía, proceso que puede expresarse mediante la siguiente ecuación:



En caso de que la flora perezca por causas naturales, su estructura se descompondrá por medios naturales, integrándose al suelo, integrándose al ciclo del carbono. La ingesta regular de comida y la respiración garantizan que los niveles de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, entre otros elementos, sean constantes en organismos vivos, de tal manera que estos organismos mantienen regulares los niveles de  $^{14}\text{C}$  en su sistema.

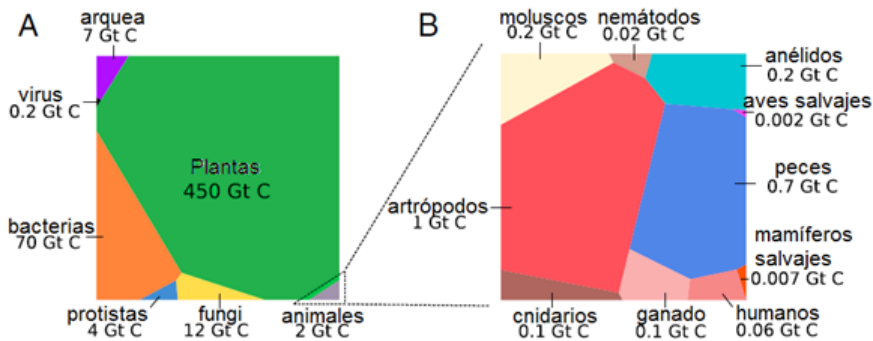


Figura 1.2: Representación gráfica de la distribución mundial de la biota por género taxonómico. (A) Biomاسas absolutas de todos los reinos taxonómicos son plasmadas en un diagrama de Voronoi, con el área de cada uno siendo proporcional a su biomasa global. (B) Biomasa absoluta de los subgéneros del reino animal, proporcionales a su biomasa global. Se estima que la contribución de reptiles y anfibios es despreciable a la biomasa animal total. (Imagen tomada de “*The biomass distribution on Earth*”, de Bar-On, Phillips y Milo) [12].

Cuando perecen, todos los organismos entran en un estado de descomposición y los niveles de elementos químicos en su estructura comienzan a disminuir, pues salen de sus cuerpos integrándose a la esfera ambiental en que se encuentren. Esto iniciará de nuevo el proceso de la cadena trófica, o bien comenzando su paso por el ciclo geológico (imagen 1.3), o por animales heterótrofos que se alimentan constantemente de otros organismos.

El paso de los isótopos de carbono por los organismos vivos es aprovechado por sus diferentes mecanismos de metabolismo. Las plantas fijan más el  $^{12}\text{C}$  que los otros dos isótopos importantes de carbono. La mayoría del carbono es asimilado por las plantas mediante la fotosíntesis, como dióxido de carbono. La discriminación isotópica entre la planta y el ambiente es casi despreciable, pues la diferencia de sus razones de  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  es de menos de 5% entre estos dos ambientes [13]. Esto indica que hay un equilibrio de tal cociente con la atmósfera. Por otro lado, la alta tasa de carbonatos en conchas marinas se debe a la dieta de los moluscos que llevan esas conchas como parte de su estructura.

En general, las fluctuaciones de los niveles de carbono en los reservorios afectan las cantidades de estos isótopos, y por lo tanto, la razón de  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ,

tanto en la atmósfera como en la biota. Como ejemplo, se puede mencionar que, debido a la circulación oceánica del carbono “viejo” del fondo del mar y su desgasificación, se obtuvieron edades muy antiguas de la última deglaciación [14].

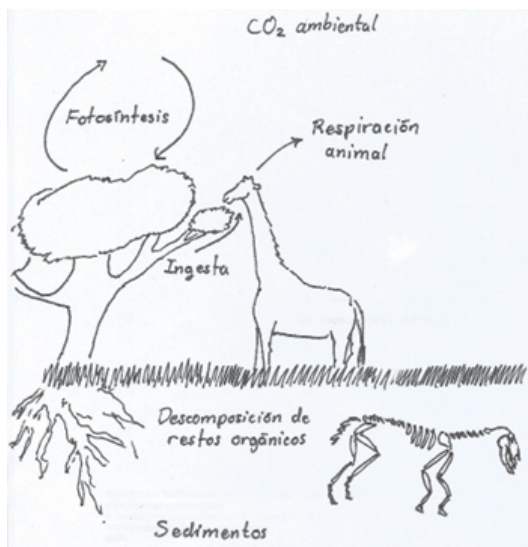


Figura 1.3: Bosquejo del ciclo del carbono en sus partes aérea y terrestre.

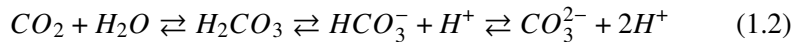
El carbono puede llegar a la atmósfera en forma de dióxido de carbono mediante respiración vegetal o emisiones humanas, pero también puede provenir del metano o como halocarbonos. El metano se oxida fotoquímicamente en la atmósfera o biológicamente en sistemas terrestres o acuáticos. No obstante, el metano puede formar sumideros en el océano, en la biósfera y en los desiertos, pero es más abundante en lugares más húmedos, como tierras para agricultura, de pastoreo y otros usados para actividades antropogénicas. Los halocarbonos son gases de origen antropogénico que contienen un carbono y uno o más halógenos (como la fluorina, la clorina y la bromina). Estos gases repercuten en la naturaleza teniendo serias consecuencias en la capa de ozono, haciéndolos un agente importante en el calentamiento global.

En la atmósfera, los principales gases a base de carbono son el dióxido de carbono ( $CO_2$ ) y el metano ( $CH_4$ ). Estos se precipitan en forma de lluvia



a la tierra o a zonas marinas, donde el carbono continúa su ciclo. El carbono encapsulado en masas de tierra puede volver a la atmósfera terrestre mediante las erupciones volcánicas o a través del magma subterráneo, por grietas y otras fisuras terrestres. Científicos del Deep Carbon Observatory Program (DCO) de Estados Unidos, estiman que volcanes y ductos de ventilación volcánica expulsan de 280 a 360 millones de toneladas de dióxido de carbono al año [15]. Adicionalmente, las erupciones volcánicas liberan material particulado a la atmósfera, lo que dificulta el paso de la radiación solar a la vegetación local. Esto repercute en el metabolismo de las plantas, árboles y semillas, disminuyendo el contenido de  $^{14}\text{C}$  de la flora, siendo este factor volcánico importante para muestras más recientes que 10,000 años y que pueden señalar edades aparentes de hasta 1,600 años [16].

El dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), al disolverse en agua, provoca una reacción que lo convierte en carbonato, junto con iones de hidrógeno:



El  $\text{CO}_2$  reacciona con el agua formando ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). Este ácido carbónico reacciona con el magnesio, el calcio o bien otros minerales, encontrados en la corteza terrestre, formando así carbonatos, que son llevados a los océanos. En la atmósfera, el carbono y la lluvia reaccionan formando ácidos carbónicos. Esta lluvia ácida disuelve rocas liberando calcio, magnesio, potasio o iones de sodio, que son transportados a los océanos mediante ríos. De esta manera el carbón inicia su camino de la atmósfera a la litósfera con la lluvia.

En la atmósfera terrestre, el depósito de carbonatos y otros compuestos terrestres forman rocas que toman un lugar en el suelo. Aproximadamente, el 80 % de las rocas con carbón son formadas de esta manera, mientras que el 20 % restante se forma de carbono proveniente de los organismos depositados en capas de lodo. Conforme transcurre el tiempo, millones de años, el calor y la presión comprimen el lodo y el carbón, formando rocas sedimentarias. Estas rocas cubren más del 75 % de la superficie terrestre y juntas forman una cobertura de rocas sedimentarias que se encuentran sobre las rocas ígneas. Típicamente, los tipos de rocas sedimentarias se clasifican [17]:

- Rocas detríticas: que son aquellas formadas por la acumulación de pie-

dras procesadas por la erosión y depositadas por la gravedad.

- Rocas organógenas: que se constituyen de restos de seres vivos, siendo los más abundantes -en este tipo- las formadas por esqueletos, que llegaron ahí por biomineralización, y otras más se han formado por el decaimiento de partes orgánicas.

Por otro lado, en la hidrósfera, cuando el carbono llega al océano, el carbonato  $CO_3^{2-}$  se deposita en el lecho marino. Esta especie química del carbono constituye un componente de las conchas marinas que, al morir entran en descomposición, después se depositan en el fondo del mar, donde formarán parte del sedimento marino. A largo plazo, este sedimento oceánico se convertirá en piedra caliza, que es el más grande yacimiento de carbono del planeta. La caliza, además de tener carbonato de calcio, puede tener magnesita y otros carbonatos.

De manera importante se presenta el intercambio gaseoso entre la atmósfera y la hidrósfera en las regiones polares, donde las aguas se enfrían, aumentando la densidad y asentando esas aguas, apartándose de [casi] toda fuente de carbono, pues se hunden a gran profundidad. Este intercambio puede ser expresado como:

$$k_g(pCO_{2,a} - pCO_{2,s}) = k_g\Delta pCO_2 \quad (1.3)$$

En la cual  $k_g$  es el coeficiente de intercambio de gas, que depende de factores como la velocidad del viento,  $pCO_{2,a}$  es la presión parcial de equilibrio de  $CO_2$  en la atmósfera,  $pCO_{2,s}$  es la presión parcial de equilibrio de  $CO_2$  en la superficie oceánica y  $\Delta pCO_2$  es el intercambio de  $CO_2$  entre la atmósfera y la superficie oceánica. Este proceso de intercambio de  $CO_2$  (*air-sea gas exchange*) es no uniforme, pero la tasa a la que el dióxido de carbono aflora, es usualmente cancelada por la tasa de consumo de este gas.

En este proceso de intercambio, la temperatura juega un papel importante en la solubilidad del  $CO_2$ , así como en el intercambio que hay entre aire y mar. El flujo de calor superficial y de agua fresca, en combinación con la ventilación oceánica, propicia una circulación por gradientes de densidad que envuelve a todo el globo. A esto se le conoce como la bomba de solubilidad.

Asimismo, relacionando las esferas de la hidrósfera y la biosfera, existe una bomba biológica, que permite el transporte de carbono desde la superficie de los océanos hacia su interior, mediante el depósito de carbono en el lecho marino. El ciclo de vida del fitoplancton es un ejemplo particular de ello, ya que al consumir carbono para alimentarse y posteriormente eliminarlo (en forma de detritos o por la muerte del fitoplancton) lo termina depositando en el lecho marino [18].

La solubilidad del dióxido de carbono se ve afectada por estos procesos que traen la bomba de solubilidad y la bomba biológica, pero se disuelve cuando aguas ricas en nutrientes suben a la superficie, incrementando la presión parcial de equilibrio en aguas superficiales, facilitando la desgasificación oceánica. Después de un tiempo y conforme se van acumulando restos de organismos compuestos de carbono en el fondo marino (que es la deposición del Carbono Orgánico Disuelto o DOC, por sus siglas en inglés), estos se asientan en el lecho marino, alcanzando la uniformidad.

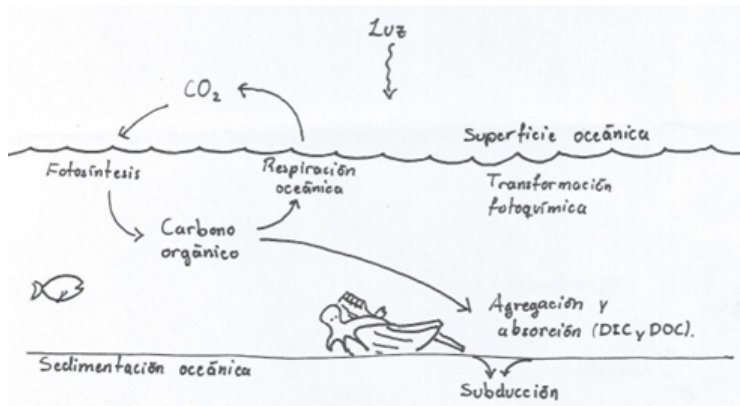
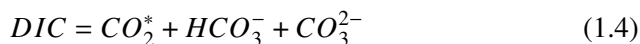


Figura 1.4: Ciclo del carbono aéreo-marítimo, y circulación del carbono hacia estratos oceánicos.

La siguiente etapa en el ciclo del carbono es la subducción, el hundimiento de una zona oceánica en la litósfera marina, debajo de otra. Gracias a esto, el carbono circula hacia capas internas de la Tierra (imagen 1.4). Este proceso es el más tardado en el ciclo del carbono, pues el carbono orgánico puede quedarse millones de años en la geósfera. Se sabe que cerca del 80% del carbono

en los suelos es calcita y sus derivados, mientras que el 20 % restante está almacenado en los suelos, en forma de restos de organismos terrestres, y en querógenos (una mezcla de compuestos orgánicos).

El dióxido de carbono se disuelve en el agua, se disocia y reacciona para formar tres especies de carbonatos: ácido carbónico, bicarbonato y carbonato. Estos tres son denominados, en grupo, como “carbono inorgánico disuelto” (por sus siglas en inglés, *Dissolved Inorganic Carbon* - DIC):



La cantidad de carbono en el DIC es 40 veces más grande que el de las formas orgánicas con carbono, y 90 % del DIC se constituye de iones de bicarbonato. El carbono orgánico que se hunde, se oxida por respiración de otros organismos heterótrofos, y se convierte en DIC. Las especies cuyo caparazón es de carbonato de calcio ( $CaCO_3$ ), reducen la concentración de DIC en la superficie arrastrando este carbonato al fondo del océano, que se disolverá gradualmente. Es por esto que las concentraciones de DIC aumentan debajo de la capa termoclina -que es la capa cuya temperatura de agua desciende drásticamente debido a la profundidad- [18].

Conforme las rocas carbonatadas van penetrando en el manto terrestre se funden, para integrarse al magma. La constante exposición a altas temperaturas hace que estas rocas se vayan transformando en gases que son devueltos a la atmósfera y a la hidrósfera, para comenzar otro ciclo.

El  $CO_2$  atmosférico se transfiere solamente en la interfaz aire-mar, en consecuencia, las masas de agua más profundas, presentan menor cantidad de  $^{14}C$ . La abundancia de este isótopo en la superficie es mayor que la de aguas profundas, pues la superficie contiene una mezcla de nuevo y antiguo carbono.

En el ciclo lento, el carbono toma entre 100 y 200 millones de años entre rocas, suelos, océanos y atmósfera, pasando por diversas reacciones químicas e integración en la actividad en placas tectónicas. De  $10^{13}$  a  $10^{14}$  gramos, o bien, de 10 a 100 millones de metros en toneladas de carbón se mueven cada año, a lo largo de este proceso. Los humanos emitimos, durante el período de un año,  $10^{15}$ , mientras que el ciclo rápido mueve de  $10^{16}$  a  $10^{17}$  gramos de

carbón por año.

Dependiendo de la geología y de la localidad, así como del clima, el tiempo y del uso del suelo, la cantidad de carbono orgánico puede variar: no se hallará la misma cantidad de carbono en regiones frías del globo que el que hay en latitudes tropicales. Asimismo, el exceso de superficie terrestre en el hemisferio norte del globo terráqueo permite un mayor intercambio de carbono entre el océano y la atmósfera en el hemisferio sur, haciendo que los sistemas de circulación de cada hemisferio sean casi independientes. Esto propicia que haya una diferencia en las mediciones de  $^{14}\text{C}$  para cada hemisferio, lo que se ve reflejado en el hecho de que el cociente  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  del hemisferio norte sea mayor al del sur. El primero en determinar esta compensación fue Lerman, en 1970, ya que sus descubrimientos indicaban que las muestras provenientes del hemisferio sur eran 30 años  $^{14}\text{C}$  más antiguas, pero investigaciones posteriores determinaron que esta compensación varía temporalmente.

La dependencia latitudinal de la producción de  $^{14}\text{C}$  propicia que haya más de este isótopo en ciertas regiones del orbe (pese a que la atmósfera mezcla relativamente rápido la concentración regional), dando lugar a deficiencias y compensaciones [por localidades] de  $^{14}\text{C}$ . Particularmente, las muestras provenientes del hemisferio sur tienen una menor concentración de  $^{14}\text{C}$  que las muestras del norte. A esto se le conoce como “descompensación interhemisférica” (en inglés,  $^{14}\text{C}$  *interhemispheric offset*) [19].

El impacto humano en el medio ambiente ha alterado el nivel de carbono en el planeta, específicamente en el  $^{14}\text{C}$ , principalmente en la hidrósfera y en la atmósfera. La deforestación y quema de combustibles fósiles propicia que se liberen a la atmósfera  $^{12}\text{C}$  y  $^{13}\text{C}$ , lo que provoca que la proporción del  $^{14}\text{C}$  disminuya con respecto a los otros isótopos del carbono. Por otra parte, la quema de combustibles fósiles aumenta los niveles de  $\text{CO}_2$ , y esto diluye el  $^{14}\text{C}$  atmosférico, lo que dificulta su incorporación en la materia orgánica.

Otro efecto provocado por el hombre fueron las pruebas nucleares. Aproximadamente,  $630 \times 10^{26}$  átomos contenidos en bombas nucleares hechas entre 1950 y 1960 formaron neutrones, que a su vez, promovieron la formación antropogénica de  $^{14}\text{C}$  adicional, siguiendo la misma reacción nuclear que forma

el  $^{14}\text{C}$  natural. Estas cantidades de  $^{14}\text{C}$  artificial duplicaron la concentración de  $^{14}\text{C}$  atmosférico en el hemisferio norte, donde ocurrieron la mayoría de las pruebas nucleares, con una concentración máxima en 1963, a la que se le llamó “pico de la bomba”. En el hemisferio sur, este pico fue no tan pronunciado y fue visto en gráficas tiempo después. Este pico representa un marcador útil que permite la investigación de flujos dentro del ciclo del carbono; asimismo, este pico ha ido disminuyendo conforme pasa el tiempo.

### 1.3. Materiales Fechables

Los materiales que pueden fecharse por  $^{14}\text{C}$  incluyen principalmente carbón, madera, leña, semillas, turba, lodo de lago, suelo, pinturas rupestres, polen, papel (así como pergaminos), resinas, aguas, conchas, corales, cuero, cabello, estructuras o fragmentos óseos e incluso residuos de sangre. El material inorgánico compuesto de carbonatos que provenga de seres vivos, como las conchas de moluscos marinos, foraminíferos, caparazones de tortuga y conchas de caracoles terrestres, también pueden ser datados, así como las piedras que contengan restos o remanentes de seres vivos en sí mismas.

Libby calculó la vida media del isótopo  $^{14}\text{C}$ , que es de  $5568 \pm 30$  años (lo que más adelante se corregiría a  $5730 \pm 40$  años), lo que quiere decir que, cuando un organismo perece, pasarán 5730 años para que la mitad del  $^{14}\text{C}$  en sus restos decaiga. Cuando hayan pasado 11 136 años (dos vidas medias), quedará un cuarto de su contenido original, y así sucesivamente. Este agotamiento de la cantidad de  $^{14}\text{C}$  se representa en la figura 1.5. Al cumplirse diez vidas medias de la fecha de muerte del organismo, aproximadamente 55 000 años, la cantidad restante de este elemento será tan reducida, que se tendrá que optar por otros métodos para datar los restos del organismo. Esto indica que el límite al fechar con  $^{14}\text{C}$ , será de 55 000 años aproximadamente.

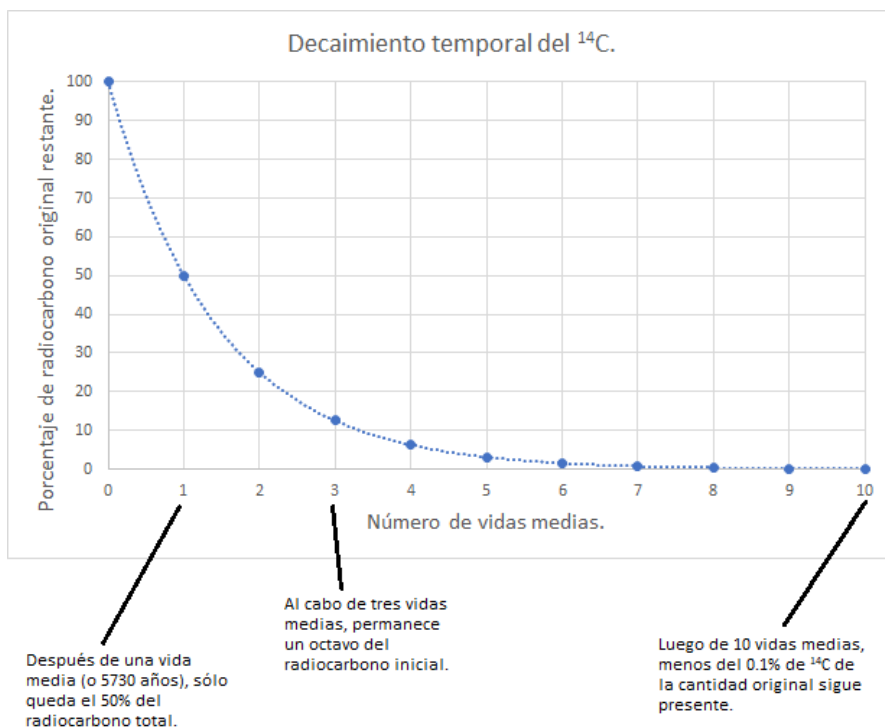


Figura 1.5: Gráfica del porcentaje de carbono remanente contra Número de vidas medias. Esta gráfica representa el decaimiento temporal del radiocarbono conforme transcurre un número dado de vidas medias.

## 1.4. Fraccionamiento Isotópico

El paso del carbono por los diferentes ecosistemas terrestres afecta las cantidades de este elemento, distribuyéndose en los diferentes reservorios terrestres. Estos reservorios están en todos los ecosistemas y presentan diferentes características que hacen que ciertos isótopos puedan verse favorecidos por encima de otros, es decir, que se aprovechen de diferente forma. Los procesos biogeoquímicos alteran la cantidad de estos isótopos, afectando, particularmente, los cocientes de isótopos de carbono [20]. Por ejemplo, durante el proceso fotosintético, en que el  $\text{CO}_2$  absorbido por las plantas y hojas de árboles, el isótopo  $^{12}\text{C}$  se absorbe más que el  $^{13}\text{C}$  y el  $^{14}\text{C}$ , y este último es el menos

asimilado de los tres isótopos de carbono. Los isótopos más pesados, como el  $^{14}\text{C}$  proceden de forma más lenta en la fotosíntesis, y por esto, son separados y su abundancia es menor que los demás isótopos. Esto también significa que la cantidad de carbono en, por ejemplo, una hoja arbórea, es menor que la cantidad de  $\text{CO}_2$  atmosférico del ambiente externo al que se encontraba la hoja. Este fenómeno es conocido como fraccionamiento isotópico. La mayoría de las flores, plantas, arbustos y árboles de clima templado son conocidos como plantas C3, y la vegetación árida es conocida como plantas C4 [5]. Las plantas C3 se distinguen de las C4 porque las primeras discriminan en mayor medida los isótopos pesados de carbono que las C4.

Para la flora, en general, la medida de fraccionamiento isotópico depende del camino fotosintético optado por la planta [20]. Este fraccionamiento se acentúa cuando los nutrientes pasan por la cadena trófica, es decir, cuando los herbívoros consumen su alimento, y posteriormente, cuando los carnívoros se alimentan de éstos.

El fraccionamiento isotópico afecta la cantidad de isótopo existente en una muestra, por lo que puede alterar significativamente su edad al calcularla. Esto requiere de una corrección, llamada *normalización*, que es definido como el radio de  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ , y es denotado como  $\delta^{13}\text{C}$ , la cual permite establecer una mayor certeza a la hora de reportar la edad de una muestra.

## 1.5. El empleo de aceleradores de partículas para datar

La datación con radiocarbono es una técnica que permite saber la edad de un organismo a partir de la fecha de su muerte. Como técnicas para datar, se mencionan el Conteo Proporcional de Gas, el Conteo de Centelleo Líquido (o LSC, por sus siglas en inglés) y la Espectrometría de Masas con Aceleradores (o AMS, por sus siglas en inglés), siendo esta última la técnica que se usó en la presente tesis.

A principios de la década de los 50, el interés por conocer la edad en las estructuras de los organismos y sus productos llevó a Willard Libby (1908-1980) a desarrollar un método para determinar el contenido  $^{14}\text{C}$  estos cuerpos [20]. El método de Libby usa el hecho de que el  $^{14}\text{C}$  está en constante decaimiento radiactivo y consistía en medir los productos de este decaimiento empleando



detectores [21]. Este método fue usado por muchos científicos del mundo para sus investigaciones. No obstante, se necesitaba una muestra de tamaño considerable para observar los decaimientos necesarios para tales investigaciones, y el tiempo al que el  $^{14}\text{C}$  decae obligaba a los científicos a esperar hasta tres días para detectar una millonésima de los átomos de  $^{14}\text{C}$  presentes en una muestra [22].

Esto cambió en 1977, cuando en la Universidad de Rochester (EU) y en la Universidad Simon Fraser (Canadá) [22], descubrieron que mediante técnicas nucleares (espectrometría de masas usando partículas aceleradas) era posible detectar, en una hora, el 1 % de los átomos de masa 14 de una muestra. Más adelante [23] esos mismos laboratorios demostraron que utilizando aceleradores tipo tándem se eliminaba la contaminación por  $^{14}\text{N}$  así como las contribuciones de moléculas de masa 14, estableciendo finalmente la técnica de la espectrometría de masas con aceleradores AMS (*Accelerator Mass Spectrometry* por sus siglas en inglés).

Desde entonces demostraron que el  $^{14}\text{C}$  de muestras naturales podría detectarse si se usaban aceleradores de tipo tándem pues ahí se usaban técnicas de física nuclear para eliminar interferencias moleculares e isobáricas [23]. Desde entonces, la espectrometría de masas ha sido una técnica infalible al detectar y medir cuantitativamente la abundancia de átomos y radionucleidos presentes en una muestra, particularmente  $^{14}\text{C}$ .

Contrario a técnicas de conteo de decaimientos previas, la espectrometría de masas requiere miligramos de muestra para un óptimo fechamiento, y el proceso se hace en menor tiempo. Esto ha permitido fechar objetos muy pequeños, tales como semillas, que antes eran imposibles de datar.

El Instituto de Física de la UNAM cuenta con el Laboratorio Nacional de Espectrometría de Masas con Aceleradores LEMA, cuyo corazón es un acelerador de partículas de tipo tándem. En el sistema de espectrometría de masas se capturan las cuentas de los isótopos de carbono  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{14}\text{C}$ , de manera que pueden calcularse los cocientes  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  y  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ . Por simplicidad operacional, es más conveniente expresar la razón  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  como  $\delta^{13}\text{C}$ , que es la diferencia de dicho cociente de la muestra respecto al de un estándar,

que frecuentemente es el estándar Vienna Pee Dee Belemnite, por sus siglas, VPDB, que es un fósil calcáreo de un organismo calamárico del Cretácico, ahora extinto, encontrado en Pee Dee, Carolina del Sur [24] (**Anexo A**).

## 1.6. Edad $^{14}\text{C}$

El constante decaimiento del  $^{14}\text{C}$ , a través del tiempo, en cualquier material, ha hecho necesario el uso de un estándar, establecido como “estándar absoluto de  $^{14}\text{C}$ ”, definido como  $A_{abs} = 226\text{Bq/kgC}$ . El principio del estándar es manifestar la actividad específica hipotética del carbono atmosférico del año 1950 -medido en 1950-, asumiendo que en ese momento la atmósfera estaba libre de residuos originados por las pruebas nucleares y normalizado a  $\delta^{13}\text{C} = -25\text{ppm}$  [25].  $A_{abs}$  también puede expresarse como:

$$A_{abs} = A_{1950[25]}e^{\lambda_C(1950-y)} \quad (1.5)$$

en la cual:

- $A_{(1950[25])}$  se refiere a la actividad específica hipotética de la atmósfera de 1950 decaída hasta el presente, normalizada a  $\delta^{13}\text{C} = -25\text{ppm}$ .
- $\lambda_C$  es una constante basada en la vida media de Cambridge de  $(T_{1/2})_C = 5730 \pm 40$  años. y corresponde al año de medida.
- $A_{abs}$  es el valor de la actividad específica hipotética de la atmósfera medida en 1950.

Para obtener un estándar absoluto de  $^{14}\text{C}$ , se necesitaba imitar una atmósfera que estuviese libre de efectos de los combustibles fósiles de la revolución industrial, por lo que se escogió madera del año de 1890. Esta madera se sometió a tratamiento para que, posteriormente, se corrigiera para decaimiento para el año de 1950. De esta forma, se logró tener un estándar absoluto de  $^{14}\text{C}$ .

El principal estándar de  $^{14}\text{C}$  es el ácido oxálico del National Institute of Standards and Technology, denotado como OxA, que se obtuvo de un cultivo de azúcar de 1955, año en que ya comenzaba a aumentar la actividad del  $^{14}\text{C}$  atmosférico debido a las pruebas de armas nucleares. Debido a esto, la  $A_{abs}$

de este OxA se define como el 95 % de su actividad específica, para 1950 AD y se normaliza a  $\delta^{13}C = -19ppm$ , que es el valor que se usa actualmente en el LEMA.

## 1.7. Cantidades y unidades del $^{14}C$

El conteo de radionucleidos proporciona a los laboratorios de AMS los datos necesarios para estimar la edad de una muestra. Básicamente, la información que se requiere es la actividad específica medida de la muestra  $\tilde{A}_S$ , la actividad de un estándar  $\tilde{A}_{std}$  y la actividad de un fondo (en inglés, *background*)  $\tilde{A}_b$ .

Hay tres maneras de reportar las actividades de  $^{14}C$ :

- Actividad absoluta, en otras palabras, la actividad específica de  $^{14}C$  equivalente a la actividad por kilogramo de carbono.
- Cociente de actividades (*activity ratio*), que es el cociente de las actividades absolutas de la muestra y el estándar.
- Actividades relativas, definida como la diferencia de las actividades absolutas de la muestra y del estándar relativa a la actividad absoluta estándar.

Estas definiciones surgieron de las conferencias internacionales de  $^{14}C$  [26].

En un análisis de resultados, una muestra puede presentar enriquecimiento o agotamiento por millón respecto a un estándar. Los estándares modernos de  $^{14}C$  han sido el ácido oxálico 1 (OxAI) con una actividad de 0.95 veces que la que tenía la muestra de madera de 1890, el ácido oxálico 2 (OxAII) con una actividad de  $^{14}C$ , de 1.2933 del OxAI [22]. El OxAII comenzó a usarse en vez del OxAI porque las reservas de este último comenzaron a escasear.

Las suposiciones que se hacen al obtener dataciones con  $^{14}C$  reflejan la necesidad de reportarlas de manera que otras investigaciones científicas puedan compararlas con sus resultados, o bien, tomarlas como referencia.

## 1.8. Porcentaje de carbono moderno y fracción de carbono moderno

El  $pMC$  es el porcentaje de carbono moderno (en inglés, *percentage of modern carbon*), y es usado frecuentemente para muestras ambientales y aplicaciones post-bombas. Existen, al menos, dos definiciones de porcentaje moderno y porcentaje de carbono moderno. Stuiver y Polach [27] introdujeron, en 1977, el porcentaje moderno absoluto, definido como:

$$pM = \frac{A_{SN}}{A_{abs}} \times 100 \% \quad (1.6)$$

El cual decrece con el tiempo y depende del año de medida, como la llamada “edad corregida  $\Delta^{14}C$ ”. Posteriormente, en el programa ABC (*Approximate Bayesian Computation*, o bien, Computación Bayesiana Aproximada) para NEC (*National Electrostatics Corporation*), se usa la siguiente definición:

$$pMC = \frac{A_{SN}}{A_{ON}} \times 100 \% \quad (1.7)$$

Esta proporción es constante a través del tiempo [27]. Algunos autores usan el  $pMC$  como el cociente  $A_{SN}/A_{abs} \times 100 \%$ .

Douglas J. Donahue (1928-2020), profesor de la Universidad de Arizona y fundador del laboratorio AMS de esa universidad, introdujo, en 1990, la cantidad “fracción de carbono moderno” (o en inglés, *fraction of modern*), usando el símbolo  $F$ , expresado como:

$$F = \frac{\left(\frac{^{14}C}{^{13}C}\right)_{S[-25]}}{\left(\frac{^{14}C}{^{13}C}\right)_{1950[-25]}} \quad (1.8)$$

Posteriormente, Donahue, Linick y Jull discuten [28] acerca de las correcciones de fondo, e introducen  $F_m$  como la fracción moderna medida, que debe estar sujeta a correcciones de fondo para obtener la verdadera fracción moderna de la muestra  $F$ . Reimer detectó problemas debidos a confusiones del

uso de  $F$ , pues se usó indistintamente con y sin normalización de  $\delta^{13}C$  de la muestra, por lo que propuso la fracción moderna como [29]:

$$F^{14}C = \frac{A_{SN}}{A_{ON}} = e^{-\lambda t} \quad (1.9)$$

La cual es invariante ante el tiempo, como el pMC, y se recomienda su empleo para muestras de la época post-bomba [30].

Usando los conceptos y ecuaciones anteriores (ver también el **Anexo A**), y recordando que la ley de decaimiento radiactivo es:

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \quad (1.10)$$

en la cual:

$N_0$  Es el número de nucleidos al tiempo  $t = 0$ ,

$N(t)$  Es el número de radionucleidos al tiempo  $t$ ,

$\lambda$  Es la constante de decaimiento radiactivo.

Es posible reformular la edad radiocarbono. La actividad específica normalizada de la muestra y la actividad normalizada de la muestra se relacionan mediante la siguiente ecuación:

$$A_{SN} = A_{ON} e^{-\lambda t} \quad (1.11)$$

en la cual, usando la fracción moderna de radiocarbono, obtendremos que:

$$F^{14}C = \frac{A_{SN}}{A_{ON}} = e^{-\lambda t} \quad (1.12)$$

El *pMC* y el  $F^{14}C$  indican la proporción de átomos en una muestra respecto a muestras de 1950.

Cuando una edad no está calibrada, se le asigna una edad *BP*, o edad “antes del presente” (por sus siglas en inglés, *before present*), que indica la edad antes del año 1950, y se basa en una concentración de  $^{14}C$  atmosférico equivalente al de 1950. Esto quiere decir que el año 1950 *AD* corresponde al 0 *BP*, por lo que

es el  $t = 0$ . Por convención, la constante de decaimiento, llamada “constante de decaimiento de Libby”  $\lambda_L$  es igual a  $1/8033 \text{ yr}^{-1}$ , que es diferente a la constante de decaimiento de Cambridge ( $\lambda_L = 1/8267 \text{ yr}^{-1}$ ). La edad  $^{14}\text{C}$  convencional se da por:

$$T_{14\text{añosC}} = -\frac{1}{\lambda_L} \left( \frac{A_{SN}}{A_{ON}} \right) = -8033 \ln(F^{14}\text{C}) \quad (1.13)$$

La vida media de Libby se da por:

$$(T_{1/2})_L = -8033 \ln\left(\frac{1}{2}\right) = 5568 \text{ yr} \quad (1.14)$$

Esto quiere decir que una muestra con  $A_{SN} = A_{ON}/2$  tiene una edad radiocarbono de 5568 BP, que más tarde, sería corregida a 5730 años BP [31].

Como se había mencionado anteriormente, las dataciones con  $^{14}\text{C}$  pueden reportarse como fracción de carbono moderno ( $pMC$ ), fracción de carbono moderno ( $F^{14}\text{C}$ ) o en años  $BP$  (antes del presente). La abundancia de carbono moderno se define como la actividad de  $^{14}\text{C}$  medida en 1950, de una muestra de madera que crecía en el hemisferio norte, en el año 1890 d.C. Sin embargo, las expresiones en años BP, pese a que están deducidas de la fracción de carbono moderno, dan por hecho que el “presente” es el año 1950, la vida media de Libby tiene un valor de  $5568 \pm 30$  años, los niveles de  $^{14}\text{C}$  han sido constantes en toda la historia, entre otros supuestos, y eso no es necesariamente verídico, pues el impacto de las revoluciones industriales y las pruebas de bombas nucleares han afectado los niveles de carbono atmosférico y, por ende, en la vida terrestre, por lo que se vuelve necesario calibrar, y esto es posible gracias a las curvas de calibración para  $^{14}\text{C}$ .

## 1.9. Curvas de Calibración

Con el objetivo de dar con la edad de una muestra, la actividad de tal muestra debe ser empatada con las actividades de los anillos de árboles de edades conocidas, tomando en cuenta un fraccionamiento isotópico bien determinado. Así, la actividad de una muestra puede ser “traducida” a la actividad que la muestra tendría si fuese madera con una composición isotópica particular.

En general, las muestras son afectadas por el decaimiento del  $^{14}\text{C}$ , por el fraccionamiento isotópico, y por los niveles fluctuantes de  $\text{CO}_2$  atmosférico a través del tiempo (gráfica 1.2). Estos factores repercuten en la construcción de las curvas de calibración, como la *IntCal 20* (que es la curva de calibración terrestre) o la *Marine 20* (que es la curva de calibración marina), ambas publicadas en el año 2020 [32].

Una curva de calibración de  $^{14}\text{C}$  se forma haciendo un ensamblaje de datos de concentraciones de este isótopo en muestras recolectadas. Se toman datos “seguros”, es decir, cuya reproducibilidad y repetibilidad sean garantizadas, y se compilan en relación a la concentración de  $^{14}\text{C}$ : mientras menos contenido de este isótopo tenga una muestra, más antigua será. La dendrocronología proporcionó los primeros datos de este tipo, cuando el investigador estadounidense Wesley Ferguson examinó anillos de pinos, siendo el físico nuclear austriaco Hans Suess quien publicaría la primera curva de calibración usando los datos de W. Ferguson. Posteriormente, se fueron publicando otras versiones de esta curva, que sería mejorada y extendida con la integración de datos de fechamientos de varvas, corales, espeleotemas (fechados mediante desequilibrio en series de uranio) y más anillos arbóreos, resanando ciertas anomalías gráficas, como huecos y regiones donde las concentraciones arrojan más de una edad calendario. Con la llegada de la computación avanzada, fue posible apilar estos datos con métodos computacionales como el *wiggle-matching*, que consiste en ajustar las anomalías gráficas y “huecos” de la curva (u ondulaciones, de acuerdo a la traducción de *wiggle*) de la muestra analizada con las ondulaciones de la curva de calibración, en donde mejor coincidan, apoyándose de otros cotejos de datos y otros métodos de fechamiento.

Las curvas de calibración responden a la necesidad de proporcionar una mayor exactitud al fechar material, para posteriormente almacenarlas en colecciones, o exhibirlas en museos, para enriquecimiento científico y cultural. Asimismo, mientras más material se analice, más se puede contribuir a refinar dichas curvas de calibración, al encontrar variaciones en las concentraciones de  $^{14}\text{C}$ .

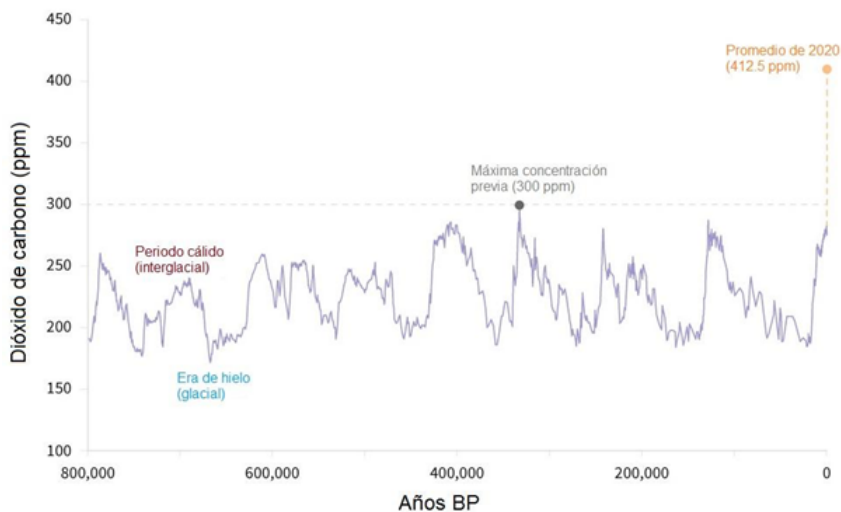


Figura 1.6: Gráfica de los niveles de dióxido de carbono en los últimos 800,000 años, hasta el año 2020. (gráfica tomada de <https://www.climate.gov/print/8431>, hecha con datos de Lüthi, et al., 2008, a través del NOAA NCEI Paleoclimatology Program.).

La figura 1.6 indica que la producción de  $^{14}\text{C}$  fluctúa y no es posible establecer una regla de correspondencia entre niveles de  $^{14}\text{C}$  y edades terrestres, pero no significa que las edades  $^{14}\text{C}$  puedan calibrarse hasta dar con fechas aproximadas del calendario gregoriano.

No obstante, la diferente exposición al carbono atmosférico ha propiciado que los océanos tengan diferentes niveles de  $^{14}\text{C}$  y, por lo tanto, se necesita una curva diferente para la hidrósfera, pues las muestras marinas obtienen su carbono por diferentes mecanismos que los optados por estructuras biológicas terrestres, concentrando niveles diferentes de este elemento. *Marine 20* es la última versión de una curva de calibración marina no polar que recopila datos en el lapso 0-55 cal kBP. Esta curva se hizo con 500 simulaciones de modelos de océano-atmósfera-biósfera del ciclo global del carbono requerido para la realización de la curva de calibración *IntCal 20*, y recopilando datos de  $\text{CO}_2$  atmosférico de núcleos de hielo. Se usaron datos de la meseta Cariaco y edades de corales obtenidas por Uranio/Torio para edades más antiguas de 10.5 cal



BP [32].

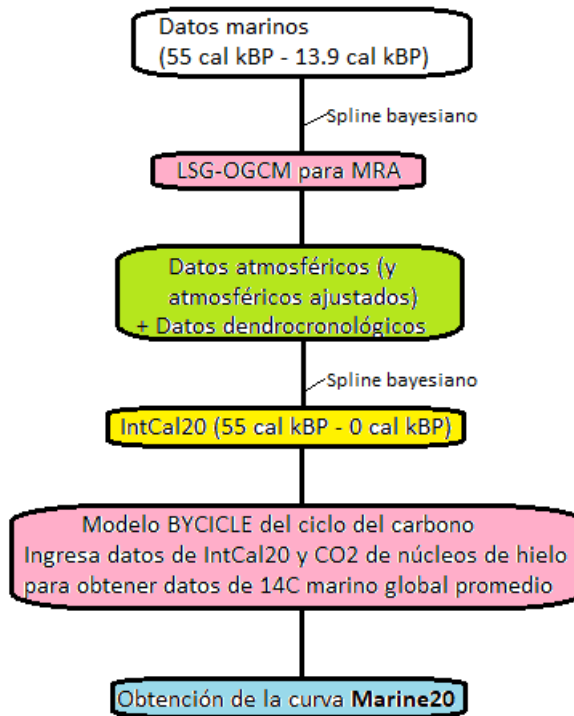


Figura 1.7: Mapa conceptual en que se representa la realización de la curva *Marine 20*. Se usan datos marinos recolectados, para ingresarlos en un modelo de circulación oceánica global (LSG OGCM – *Large Scale Geostrophic Ocean General Circulation Model*) para MRA, agregando datos atmosféricos y de anillos arbóreos para presentar la curva terrestre *IntCal 20*, el cual se ingresa a otro modelo en el que se le agregan los datos de núcleos de hielo, resultando en una colección de medidas marinas globales promedio de  $\Delta^{14}C$ .

Un mapa conceptual de la realización de esta curva de calibración se representa en la figura 1.8. Los ajustes entre datos y simulaciones se hacen mediante un spline bayesiano, que consiste en ajustar datos mediante modelos no paramétricos (modelos en los cuales no existen supuestos sobre la distribución de los parámetros de una) para complementar el proceso de realización de curvas. Se emplea también un modelo de circulación oceánica a gran escala, desig-

nado con las siglas LSG-OGCM (*Large Scale Geostrophic Ocean General Circulation Model*) que simula los niveles de  $^{14}\text{C}$  marino, así como un modelo del ciclo de carbono que aprovecha los cambios climáticos en el tiempo para simular cambios en el ciclo de carbono, incluyendo  $^{13}\text{C}$  y  $^{14}\text{C}$ , denominado BICYCLE (*Box-model of the Isotopic Carbon CYCLE*).

Otro caso especial de curva de calibración es la curva CaliBomb, que permite calibrar edades  $^{14}\text{C}$  de antes de la bomba, posteriores y de la época moderna. Los niveles de  $^{14}\text{CO}_2$  post bomba no se presentaban uniformemente como en el caso pre bomba, y aunado a que los niveles de combustibles fósiles eran distribuidos de manera no homogénea, se tuvo la necesidad de crear esta curva. Esta curva divide el mapa mundial en cinco regiones (figura 1.7), debido a estas variaciones de  $^{14}\text{C}$ : zona polar del hemisferio norte (NH Zone 1, remarcado en verde), zona mid-hemisferio norte (NH Zone 2, remarcado en amarillo), trópico norte (NH Zone 3, remarcado en morado), trópico sur (SH Zone 3, remarcado en azul rey) y las zonas mid-hemisferio sur y polar sur son contadas como una sola región (SH Zone 1-2, sin remarcar).

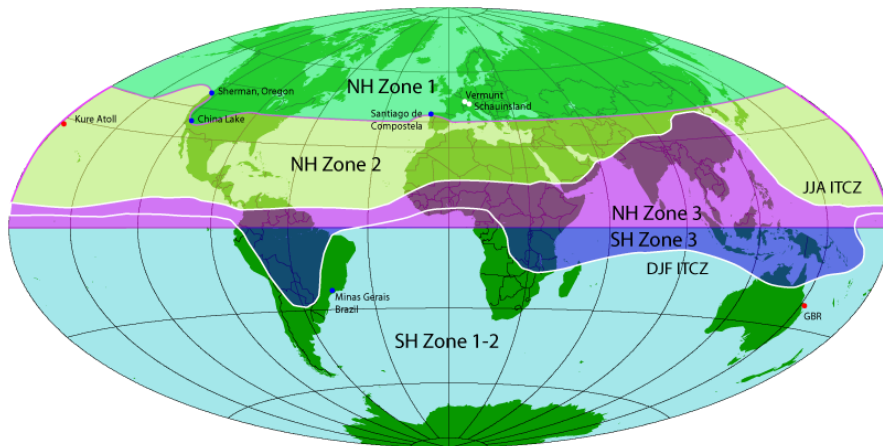


Figura 1.8: Regiones que CaliBomb hace para obtener una mejor calibración de sus muestras, dependiendo de qué región provenga. (Gráfica tomada de <http://calib.org/CALIBomb/>)

La calibración de dataciones puede ser hecha en diferentes programas:

OxCal, Calib, Calibomb, entre otros. La calibración y conversión de las edades  $^{14}\text{C}$  se guía por una pregunta: “¿Qué tan probable es que la muestra date de esta fecha?”, y la respuesta es dada por los modelos estadísticos bayesianos, que usan los datos ingresados, así como las condiciones iniciales que se hayan proporcionado e ingresado al programa previamente.

## Capítulo 2

# Antecedentes

### 2.1. El Pico de la Bomba y el Efecto Suess

La emisión de  $CO_2$  y otras actividades que alteran el nivel de carbono en el ambiente, como el uso de suelo para actividades humanas, ha propiciado un aumento de emisiones de gases, como el dióxido de carbono, que afectan los niveles de isótopos estables de carbono, como el  $^{12}C$  y el  $^{13}C$ , disminuyendo su presencia en la atmósfera terrestre. Esta disminución se refleja en la reducción del cociente  $^{13}C/^{12}C$ , de  $-6.4\text{‰}$  en la edad preindustrial, a  $-8.4\text{‰}$  en la era actual [33]. Este fenómeno es llamado “efecto Suess”, y obliga a que se apliquen correcciones a las muestras analizadas durante los últimos 150 años, para fines antropológicos o ambientales.

La reacción de producción de  $^{14}C$  se debe, principalmente, a neutrones libres que se encuentran en la atmósfera, y que son captados por  $^{14}N$ , muy abundante en el planeta. Estos neutrones libres provienen, naturalmente, de fuera de la atmósfera terrestre, pero también pueden tener un origen antropogénico, siendo las bombas nucleares las que más neutrones libres liberaron. Las pruebas nucleares de la década de 1950 duplicaron el cociente de  $^{14}C/C$ , haciendo que la diferencia de cantidades de radiocarbono entre la superficie oceánica y el lecho marino sea altamente notable [34]. Alrededor de 1965, los niveles de carbono de bombas estaban cerca de 100% por arriba de los niveles normales, lo que se refleja como un pico en una gráfica de porcentaje de  $^{14}C$  vs Años calendario, y cuyos niveles van descendiendo conforme los

años transcurren.

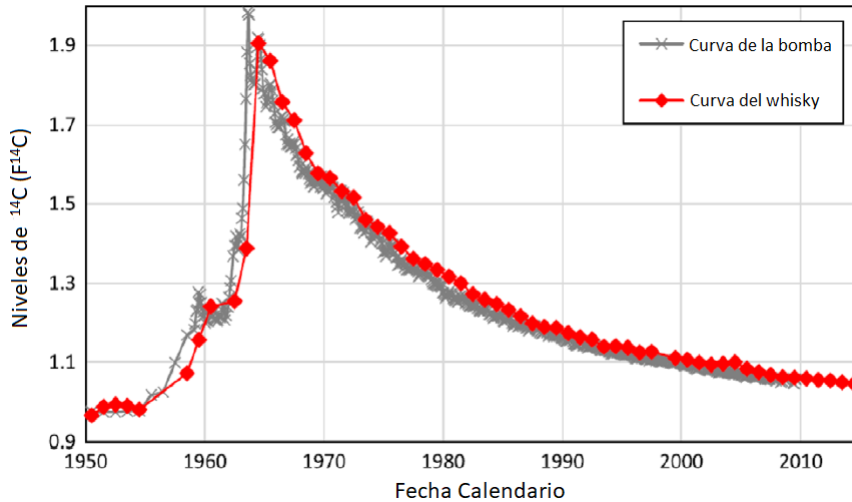


Figura 2.1: Gráfica comparativa de los niveles de  $^{14}\text{C}$  en la atmósfera (curva gris) y en el whisky (curva roja). La curva de calibración de  $^{14}\text{C}$  en el whisky escocés, de la cual se extrajeron los datos, abarca de 1950 a 2015 [35].

Esto se debe a que 5 de agosto de 1963 se firmó en Moscú el Tratado sobre la Prohibición de los Ensayos nucleares, por el que se prohibían las pruebas de armas nucleares en la atmósfera, el espacio ultraterrestre y debajo del agua.

## 2.2. Efecto Reservorio

El  $^{14}\text{C}$  se distribuye casi uniforme y homogéneamente en toda la atmósfera terrestre, con excepciones locales, como erupciones volcánicas. Sin embargo, la hidrósfera no posee la misma homogeneidad en niveles de  $^{14}\text{C}$ , principalmente en el océano, pues la circulación oceánica propicia una lenta mezcla de sus masas de agua, así como de sus estratos oceánicos, y esto provoca que haya una deficiencia de  $^{14}\text{C}$  en todo el océano, relativa a la atmósfera. La estratificación de masas oceánicas, las tasas de movimiento de corrientes oceánicas, el tiempo en que un cuerpo está sumergido en el agua y fuera de ella, así como las localidades que tengan mayor afloramiento de aguas son algunas de las causas

por las que la distribución de  $^{14}\text{C}$  varía en el océano. Desde el comienzo de las investigaciones con  $^{14}\text{C}$ , las muestras marinas han presentado inconsistencias, y su edad aparenta hasta varios miles de años de edad. Considerando la disminución de  $^{14}\text{C}$  de las conchas marinas y notando que correspondía a una edad de 400 años para carbonatos oceánicos de superficie, concluyó que esto era el efecto de la lenta transferencia de  $^{14}\text{C}$  entre el mar y la atmósfera, y estimó que este efecto sería mejor apreciado en el océano profundo debido a las aún más lentas tasas de transferencia.

Cuando se extrae  $^{14}\text{C}$  de un reservorio sin algún proceso que lo reponga, o bien, cuando se introduce carbono “viejo” sin algún factor que lo retribuya, causa un fenómeno conocido como “efecto reservorio”. El efecto reservorio es el desfase de edad de una muestra marina debido a la lenta transferencia de  $^{14}\text{C}$  entre el mar y la atmósfera, que provoca la ingestión de carbono antiguo del organismo del cual se toma la muestra. Tal ingestión origina una menor concentración de  $^{14}\text{C}$  en el organismo, lo cual hace que aparente una edad mayor de la que en realidad tiene [38]. Esto pone en duda la certeza de la calibración de una muestra marina al usar curvas terrestres, por lo que la comunidad científica se ha dado a la tarea de investigarlo y ajustarlo, usando las diferentes versiones de la curva marina cuando corresponda. Este efecto ha sido investigado para evaluar la confiabilidad de edades de  $^{14}\text{C}$  obtenidas de muestras marinas (Berger (1966)), Taylor y Berger (1967)). Todos esos estudios toman en consideración la relación entre edades aparentes y la dinámica oceánica, especialmente en áreas donde hay afloramiento de gases que contienen carbono. La edad reservorio marina global promedio es de aproximadamente 500 años [6].

En general, cuando se trata de fechar muestras que han sido formadas en ambientes que no han estado en contacto con la atmósfera, la comunidad científica ha reconocido que se observarán anomalías de varios miles de años de su edad real.

### **2.3. Analizando el Efecto Reservorio**

En 1986, se introdujo el concepto de edad reservorio como la diferencia entre la edad  $^{14}\text{C}$  de una muestra marina y su edad atmosférica determinada

independientemente para un tiempo  $t$  dado por [36]:

$$R(t) = {}^{14}C_{\text{marina}} - {}^{14}C_{\text{atmosferica}} \quad (2.1)$$

Como se ha mencionado, es más complicada una calibración acertada cuando se trata de muestras formadas en reservorios que no sean la atmósfera, debido a que estos reservorios tienen una actividad de  ${}^{14}C$  diferente. Estas concentraciones inusuales requieren una corrección, que no es constante en todo el mundo, pues diferentes reservorios tienen diferentes niveles del isótopo en cuestión, y el tiempo es un factor que también altera estos niveles.

Para resolver esto, se usa la curva de calibración marina, modelando la respuesta marina ante la actividad de  ${}^{14}C$  atmosférico y estimando la edad reservorio  $R(t)$ . El valor de  $R(t)$  depende fuertemente de condiciones oceánicas y de clima locales, por lo que debe aplicarse un factor de corrección, escrito como  $\Delta R$ . Este último puede pensarse como una manera de corregir los procesos oceánicos que contribuyen al efecto reservorio marino.

La corrección que debe aplicarse a las muestras marinas no puede ser la misma en todas las regiones del orbe, pues hay diferentes mecanismos y condiciones climáticas que afectan las aguas por regiones, sin mencionar que el océano es el reservorio más heterogéneo en términos de distribución de  ${}^{14}C$ . Matemáticamente,  $\Delta R$  puede definirse como la diferencia entre las edades de reservorio marina regional y la global modelada:

$$\Delta R = R_{\text{medida}} - R_{\text{esperada}} \quad (2.2)$$

Stuiver et. al. [36] la define como la diferencia entre la edad medida de una muestra medida por  ${}^{14}C$  ( $P$ ) y la edad global marina obtenida de la edad radiocarbono de la atmósfera coetánea ( $Q$ )[36]:

$$\Delta R = P - Q \quad (2.3)$$

Las corrientes calientes se asocian a edades reservorio reducidas, mientras que las regiones donde brotan las aguas profundas muestran edades de reservorio más altas [37]. Las variaciones climáticas, como corrientes de aire o trayectorias de hielo también pueden influenciar la magnitud de los efectos reservorio locales. Estos son los factores que afectan el intercambio de  $CO_2$

entre la atmósfera y la hidrósfera.

Las aguas polares y subpolares muestran edades de c.800-1200 años, mientras que las edades reservorio de regiones tropicales y subtropicales son de c.400 años. En el caso de los ríos y lagos, que representan un reservorio mucho menos profundo que el mar, las aguas no están estratificadas, por lo que el intercambio gaseoso es constante y esto aumenta la tasa de depósito de especies de carbono recientemente formado, disminuyendo  $\Delta R$ . También, la desintegración de restos orgánicos (que llevan  $^{14}\text{C}$  terrestre) puede disminuir la magnitud de  $\Delta R$ . No obstante, la mineralización de antiguo carbono orgánico disuelto puede incrementar las edades radiocarbono del DIC en sistemas de agua dulce, incrementando los valores de  $\Delta R$  [37].

Al cuantificar con precisión estos valores de  $\Delta R$ , se podrán conocer mejor las variaciones espaciales y temporales y dada la relación con los cambios climáticos y oceánicos, las medidas cuantitativas de las variaciones temporales en las edades reservorio marinas podrán ser usadas como una medida de los procesos de cambio dentro de los sistemas superficiales terrestres.

Si se determinan con precisión los valores de  $\Delta R$ , se podrán conocer mejor las variaciones espaciales y temporales, y de igual manera, estas variaciones temporales en las edades reservorio pueden ser usadas para llevar una cronología de los procesos de cambio en los sistemas terrestres superficiales, tales como las regiones que fueron descongeladas con el fin de la glaciación.

Al calibrar, los valores de  $\Delta R$  son significativamente mayores que los de  $R(t)$ . Para formular los valores de  $R(t)$ , se necesita la cantidad de  $^{14}\text{C}$  atmosférico, durante cierto tiempo establecido. De ahí, pueden aplicarse tres enfoques para cuantificar el efecto reservorio marino:

- Usando muestras de edad conocida,
- Empleando muestras isócronas terrestres y no terrestres,
- Trabajando con pares de muestras.

**Muestras de edad conocida:** la edad de una concha marina es medida y comparada con una curva de calibración, para así determinar la magnitud del



efecto reservorio. Es necesario usar material cuya edad haya sido determinada previamente. Asimismo, para contar con una mayor exactitud de la edad obtenida es necesario contar con un registro de recolección. Sin embargo, la disponibilidad de muestras es limitada, ya que el efecto Suess y -en menor medida- las pruebas nucleares alteraron el contenido de  $^{14}\text{C}$  en muestras que precisen del reconocimiento de  $^{14}\text{C}$  de aguas superficiales para años posteriores a 1950. Por otro lado, las muestras pueden ser parte de alguna de las escasas colecciones, por lo que no siempre es posible tomar un fragmento de ellas. Otra limitante es que se sospeche que las muestras están contaminadas, lo que imposibilita su uso [1][9][10].

**Muestras isócronas terrestres y no terrestres:** aprovechando el hecho de que la ceniza volcánica constituye un buen marcador estratigráfico, se puede establecer una relación entre registros marinos y terrestres. Algunos depósitos de material expulsado por una erupción volcánica pueden yacer en tierra y otros en el océano, lo que permite capturar la medida de  $^{14}\text{C}$  de áreas extensas. Esto se hace comparando medidas de  $^{14}\text{C}$  de materiales, tanto terrestres como no terrestres, asociados al mismo estrato de restos volcánicos, para obtener el valor de  $R$ , apoyándose de las regiones adecuadas de las curvas de calibración terrestre y marina. Asumiendo que la muerte de organismos foraminíferos o moluscos y de plantas es contemporánea, puede determinarse  $\Delta R$  usando secciones relevantes de las curvas de calibración marina y atmosférica [9][10].

Si en un lugar existen varias capas de material volcánico (lava porosa), podrán distinguirse cambios temporales o espaciales en la edad reservorio regional, comparando organismos marinos de diferentes lugares. Esto debido a que la comparación con otros restos de seres vivos es una manera de cerciorar la técnica de fechamiento. Para limitar el impacto de la mezcla de sedimentos, pueden analizarse las edades  $^{14}\text{C}$  encima y debajo del magma sólido seleccionado, o bien, determinar características de la deposición atmosférica. Este proceso de obtención de  $\Delta R$  de una mezcla de sedimentos y de muestras orgánicas es difícil de identificar y cuantificar, por lo que se emplean modelos o estimaciones para determinarlo.

**Comparación de pares de muestras:** Este método requiere gran cuidado al seleccionar una muestra marina y otra terrestre para asegurar la contempo-

raneidad de éstas, pues en caso de que no conozcamos la edad de muerte de una muestra marina, puede recurrirse a la muestra terrestre para determinar la cantidad de  $^{14}\text{C}$  atmosférica y precisar su edad. Por lo general, en este método, se usa carbón, pero trabajos recientes han empleado caparazones de caracoles terrestres. Aquí deben considerarse factores de alteraciones en un sedimento provocadas por los seres vivos (bioturbación) post deposición y mezcla de diferentes restos al determinar los valores a las correcciones. Particularmente, al seleccionar las muestras, uno de los criterios de selección es evitar capas que exhiben signos visibles de bioturbación o lentas tasas de acumulación, por ejemplo, la presencia de huesos pequeños de mamíferos marinos, restos de peces indican que el estrato se ha asentado [9][10].

Los yacimientos naturales, como pozos de crudo, chapopote o brea, poseen un gran potencial de muestras, pero no han sido investigados lo suficiente como para considerarlos una fuente confiable, por lo que los sitios arqueológicos representan los depósitos más prometedores para esta metodología. Otra posible combinación de muestras serían los granos de cereal y las conchas de moluscos marinos. Al considerar huesos, deben realizarse análisis isotópicos al colágeno para mayor precisión analítica, pues existe la posibilidad de estar frente a efectos reservorio por el consumo de recursos marinos.

Si se obtiene un resultado anómalo, pueden hacerse análisis estadísticos para asegurar que las muestras corresponden a una sola fecha de deposición, mejorando la precisión de valores de  $\Delta R$  así calculados. En caso de tomarse una muestra de árboles, debe asegurarse que la muestra corresponde a las capas externas para determinar una edad reservorio precisa, pues ciertas especies de árboles suelen vivir cientos de años, y tomar una muestra de tales árboles tendría el riesgo de arrojar una edad muy antigua [37]. En cuanto a los organismos marinos, deben escogerse especies sedentarias, que viven por un periodo de tiempo corto, pues especies migratorias podrían arrojar efectos reservorio de diferentes sitios. También se han observado diferencias debidas a los diferentes ecosistemas y hábitos alimenticios de los moluscos [13][38]. Estos pueden ejercer una influencia considerable en las edades  $^{14}\text{C}$ .

En México, pocas son las investigaciones que se han hecho respecto al efecto reservorio marino. En 2015, se evaluó  $\Delta R$  para el sitio arqueológico de

la cueva de Santa Martha en Chiapas, utilizando hojas de plantas y caracoles. Esta determinación se hizo en el Laboratorio Universitario de Radiocarbono, en el Instituto de Geología de la UNAM, usando un espectrómetro de centelleo (modelo Quantulus 1220). Sus resultados reflejaron que la región tuvo un  $\Delta R$  con valores entre -180 y 760 años  $^{14}C$  [39].

En 2016, Dettman, Mitchell et. al [40], se dieron a la tarea de validar el hecho de que el efecto reservorio es muy variado, analizando muestras del Golfo de California, cerca de puerto Peñasco, Sonora. Dettman y compañía hallaron un rango de edades de 5700 cal *BP* a 1900 cal *BP* para una región de 45 kilómetros a lo largo de la costa sonorenses. Este estudio también hizo una comparación entre la edad medida de las muestras y la edad modelada de las mismas, dando un  $\Delta R$  igual a  $425 \pm 115$  años [40]. Ambas investigaciones usaron la curva de calibración *Marine 13*.

# Objetivos

- Validar la medida de  $^{14}\text{C}$  en carbonatos preparados en el sistema de manejo de carbonatos (CHS) del LEMA.
- Determinar el efecto reservorio en conchas cubanas ya analizadas para efectuar una intercomparación.
- Determinar el efecto reservorio en conchas de edades conocidas obtenidas de colecciones de museos, de varias localidades del Pacífico Mexicano.

## Capítulo 3

# Procedimiento Experimental

La datación de las muestras se llevó a cabo en el Laboratorio Nacional de Espectrometría de Masas con Aceleradores, en el Instituto de Física de la UNAM.

Para estudios de efecto reservorio, se recolectan caparazones, conchas o algún otro compuesto calcáreo producido por organismos marinos. Analizar restos y productos de origen orgánico requiere de una limpieza para garantizar que la contaminación, ya sea del lugar de extracción y de la que se dé durante la preparación de la muestra, no interfiera con el análisis, evitando dar resultados anómalos. Luego, la muestra es sometida a procedimientos químicos para prensarla en forma de grafito e ingresarla al separador isotópico.

Las muestras marinas se registran en una bitácora, incluyendo la información de la especie y tipo de alimentación. Como se ha discutido en capítulos anteriores, la dieta y el estilo de vida de cada especie afectará de manera distinta a su datación y a la magnitud de su  $\Delta R$ .

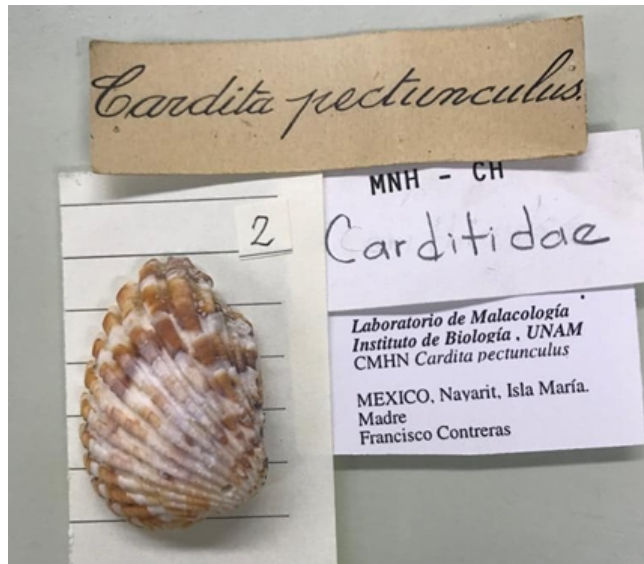


Figura 3.1: Fotografía de la concha de la especie *Cardita Pectunculus*, usada en esta tesis.

A continuación, se describe brevemente el proceso de análisis de una muestra tipo carbonato.

- Limpieza física de la muestra con agua.
- Reducción en  $HCl$  0.1 M, hasta llegar al 50 % de la masa de la muestra.
- Para obtener 1 mg de grafito, será necesario digerir 8.3 mg de concha ( $CaCO_3$ ) con ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) a  $75^\circ C$  para obtener  $CO_2$ .
- Conversión del  $CO_2$  a grafito por reducción catalítica. Se utilizó un equipo de grafitización automatizado AGE 3, de Ion Plus, empleando hierro como catalizador. Se prensa en un cátodo de aluminio.
- Ingreso al separador isotópico, en el que se crea un haz de partículas hecho del material a datar, empleando una mezcla de grafito y hierro, con iones de  $Cs^+$ , mediante ablación atómica (en inglés, *sputtering*) y adquiriendo un signo de carga negativo. Haciendo uso de deflectores magnéticos y eléctricos, se usará la energía y la masa de las partículas

como principales elementos para distinguirlas. Llegarán al acelerador del separador isotópico, donde cambiarán su estado de carga y serán acelerados a una velocidad lo suficientemente alta como para que la masa 14 pueda ser separada y diferenciada de las masas 12 y 13. Saliendo del acelerador, se somete al haz a un análisis magnético que seleccionará los iones de  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{14}\text{C}$ . Los primeros dos isótopos llegarán a una cámara de Faraday, y el último llegará a una cámara de ionización, y es en esta última etapa de detección en que se creará una estadística, que servirá para hacer el análisis subsecuente.

- Los datos obtenidos de este análisis serán los que se emplearán para determinar valores de abundancias relativas entre los isótopos, que servirán para obtener  $\tilde{A}_S$ ,  $\tilde{A}_{std}$  y  $\tilde{A}_b$ .

La figura 3.2 plasma la secuencia que sigue una muestra desde su pretratamiento hasta la conversión de la misma a grafito.

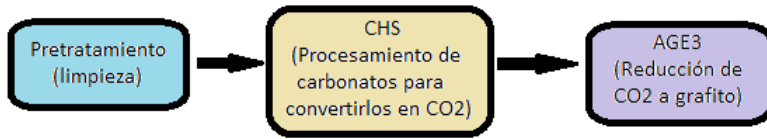


Figura 3.2: Secuencia que representa el proceso que sigue una muestra desde su limpieza en el pretratamiento, el procesamiento que pasa en el CHS para convertirlo en  $\text{CO}_2$ , hasta llegar a su reducción a grafito.

### 3.1. Pretratamiento

Durante la recolección de muestras, es totalmente comprensible que exhiban contaminación endémica, por ejemplo, lodo y restos orgánicos, pero también pueden tener contaminantes no evidentes, como la sal del agua de mar, en carbonatos como conchas de mar, y como restos de organismos microscópicos y contaminación inorgánica (microplásticos, principalmente).

La limpieza de ciertas muestras de carbonatos se realiza recolectando una porción útil (alrededor de 20 mg) de las muestras en un tubo de ensayo, en el cual se vierte  $\text{HCl}$  (proporcional a la masa del fragmento en cuestión), y se

deja de 6 a 12 horas reaccionando, en calentador que aumenta la temperatura de los tubos de ensayo hasta 70°C, para acelerar esta reacción de aseo. Esta limpieza puede observarse como burbujas que salen de la muestra. Cuando dejan de salir burbujas de la muestra, puede considerarse que esta limpieza ha terminado.

Una vez descontaminado, se enjuaga con agua desionizada y se deja secando en un frasco sellado con Pyrex.

### 3.2. Sistema de manejo de carbonatos

Las muestras de concha limpias, fueron procesadas en un sistema de manejo de carbonatos CHS (en inglés *Carbonate Handling System*) (imagen 3.3) para obtener  $CO_2$ , de la siguiente manera:

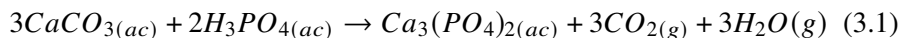
1. Se depositan 8.3 gramos de la muestra en viales de 12 ml.
2. Se colocan en la gradilla de la bandeja del CHS y se ajusta la temperatura a 70°C.
3. Para tener una atmósfera libre de aire ambiental, los viales se llenan con helio.
4. Para descomponer los carbonatos, se introduce 1 ml de ácido fosfórico en cada uno de los viales, y se deja reaccionar por 30 minutos, a 75°C.
5. Al finalizar la reacción, el  $CO_2$  de las muestras se transfiere al equipo de grafitización automatizado (*Automated Graphitization Equipment*) AGE 3.





Figura 3.3: Sistema de Manejo de Carbonatos (por sus siglas en inglés: CHS - *Carbonate Handling System*).

Esta reacción usa agua para descomponer la muestra, mediante la siguiente reacción:

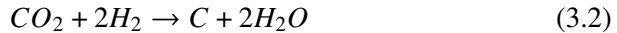


Este proceso es llamado hidrólisis, y es relevante porque de la reacción se tomará el dióxido de carbono para reducirlo a grafito, mediante una reacción catalítica.

### 3.3. AGE 3

Al ingresar al AGE (imagen 3.4), el helio es liberado a la intemperie, mientras que el  $CO_2$  es reducido a grafito, usando hidrógeno y hierro elemental como catalizador. Los cátodos de carbonato requieren mezclarse con polvos metálicos para producir corrientes que puedan inducir una corriente relativamente significativa [41]. El hierro se acondiciona calentándolo por 150 segundos a una temperatura de  $500^\circ C$  dentro del tubo de reacción en que está contenido, lo cual activa su propiedad catalítica. Entonces, se reduce con hidrógeno a la misma temperatura para retirar el carbón que permanezca.

Esta reacción se representa como:



En el reactor del AGE, se libera presión para fabricar una porción de dióxido de carbono óptimo para su análisis en el separador isotópico. Este procedimiento dura 2 horas, para 7 muestras.

Las porciones de grafito que salen del AGE son, en realidad, carbono en forma de grafito depositado en polvo de hierro. Estos son capturados en cátodos de aluminio, que se montarán en un portacátodo y serán llevados a analizar al separador isotópico del LEMA, en un carrusel, que se monta en la fuente de iones.



Figura 3.4: Equipo Automático de Grafitización (por sus siglas en inglés: AGE – *Automated Graphitization Equipment*).

### 3.4. El separador isotópico del LEMA

Después de que las muestras se preparan y se grafitizan, pasan al separador isotópico tipo tándem del LEMA, que se compone de una zona de baja energía (figura 3.5, color verde), un acelerador tipo Cockroft-Walton (color azul), una

zona de alta energía y detectores (color rojo). Este recorrido por el acelerador comenzará con una generación de un haz de iones, que pasará por un primer filtro cinemático que juzgará a los iones de acuerdo a la relación energía-carga y masa-carga, continuando por el acelerador, donde sufrirán un cambio de carga, saliendo hacia un segundo filtro cinemático que juzgará los átomos con la misma jerarquía que en el primero, y finalizando el recorrido en detectores para sus respectivos isótopos.

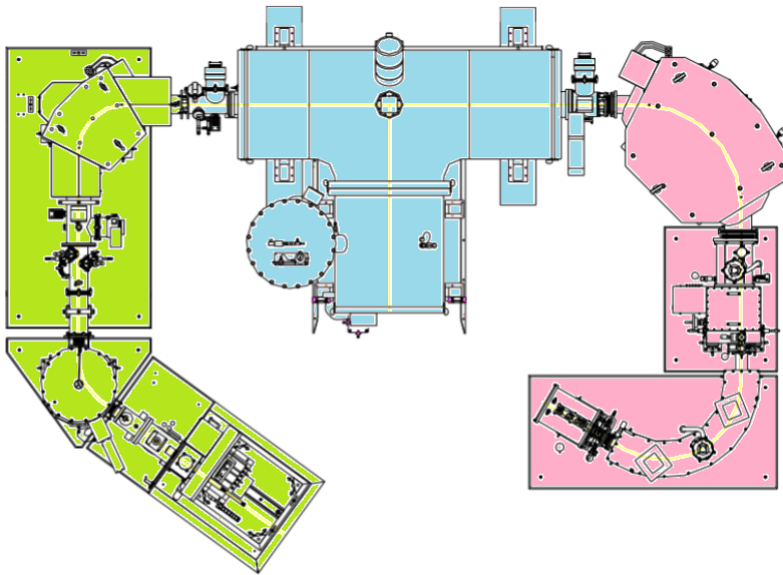


Figura 3.5: Acelerador tipo Tandem del LEMA, con sus etapas en diferente color: zona de baja energía en verde, separador isotópico en azul, y zona de alta energía y detectores en rojo.

De manera didáctica, se presenta un mapa conceptual (figura 3.6) en donde se ilustran los pasos consecutivos que un haz de partículas sigue al pasar por el separador isotópico. La porción verde corresponde a la parte de baja energía, la azul al acelerador y la roja a la parte de alta energía.

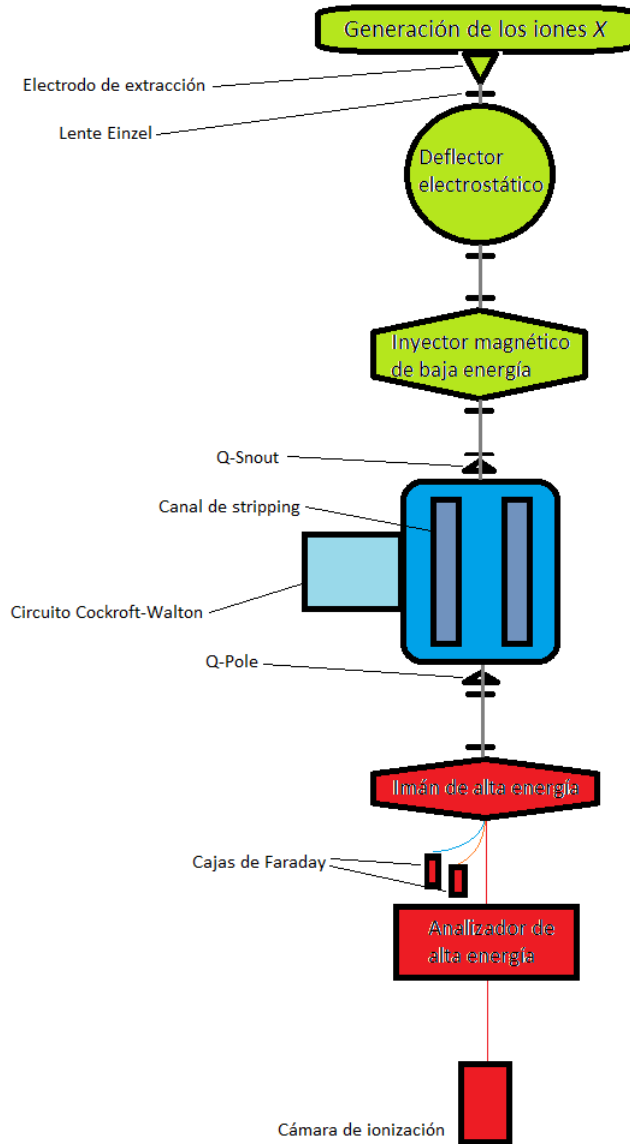


Figura 3.6: Secuencia que sigue un haz de partículas a través del acelerador.

En la zona de baja energía se encuentra la fuente de iones, en la que pue-

den colocarse 50 cátodos en un carrusel giratorio, que se introducen con una bayoneta a la fuente de iones negativos. Este mecanismo es la Fuente de Iones Negativos por Pulverización Catódica de Cesio, de acrónimo SNICS (por su traducción en inglés: *Sputtering Negative Ion Cesium Source*). En esta sección, hay Cs en estado líquido, que se calentará para que pueda evaporarse y se dirigirá a una superficie esférica ionizante, creando un haz de iones de Cs<sup>+</sup> que, enfocado hacia la muestra, desprenderá iones de la misma.

La esencia de la fuente SNICS es poner en contacto los átomos del material (del cual se desea obtener iones negativos) con el vapor de Cs<sup>+</sup>. Los átomos de la muestra X capturarán el electrón del Cs, en una reacción representada como  $X + Cs^+ \rightarrow X^0 + X^- + X^+ + Cs^+$ . Esta expresión quiere decir que el carbono se convierte en un ion negativamente cargado, aunque también hay iones neutros y positivos. Los iones positivos se quedan atrás debido a la fuerza de repulsión del cono de extracción, que también tiene una carga positiva. Mediante ionización resonante, los átomos neutros se vuelven negativos al entrar en contacto con el vapor de Cs. Los iones negativos son extraídos por un cono de extracción, integrado por un ánodo de 28 kV y un voltaje dentro de la cámara de Cs de 7 kV, lo que forma un flujo de iones negativos de 35 keV de energía, descartando los iones positivos. El haz sale del sistema de inyección, siendo enfocado por una lente Einzel.

La capacidad que tiene el Cs de perder carga negativa lo hace una muy buena fuente de electrones, y esto se explica debido a que elementos como el Cs, el Fr y el Rb tienen energías de ionización bajas (3.8939 eV, 4.0727 eV y 4.1771 eV, respectivamente).

A continuación, un primer filtro restringe el paso sólo a aquellos iones que tengan energía:

$$E = qV \frac{\sqrt{r_1 r_2}}{r_1 - r_2} \quad (3.3)$$

Esto se hace con dos placas cargadas eléctricamente, en forma de casquetes esféricos, conectadas paralelamente a una fuente de tensión (cada una). Como los radios de las placas ( $r_1$  y  $r_2$ ) son fijos, para un voltaje  $V$  constante, el filtro selecciona partículas con la razón  $E/q$  constante. Esto permite el paso de partículas de energía cinética igual a 35 keV, en un estado de carga 1-

Luego, el haz es sometido a un cambio de dirección. Esto se logra dirigiendo el flujo de iones hacia un imán inyector, conformado por una lente Einzel y un tubo de dirección (Y-Steerer), un par de electrodos planos a los que se les provee un voltaje, a fin de desviar el haz en el plano vertical, seleccionando un valor determinado de rigidez magnética, de manera de que el haz sale con un ángulo recto respecto al de su trayectoria inicial, hacia el espectrómetro de baja energía.

Para ingresar al acelerador, el haz es sometido a un sistema de inyección secuencial (*Bouncer*), que suministra un potencial electrostático por medio de dos placas iguales. Este arreglo cambia rápidamente (100 veces por segundo) la velocidad de los iones incidentes al aplicar un voltaje adicional justo antes de la entrada al imán inyector. El voltaje negativo frena a los iones incidentes y el voltaje positivo los acelera. Esto posibilita cambiar rápidamente de rigidez magnética correspondiente a una masa a otra, seleccionando qué isótopos inyectar al acelerador. Los haces de iones de masa 12, 13 y 14 son separados.

Los iones negativos que superan estos filtros ingresan al acelerador. Al entrar, son atraídos por la terminal positiva a través del acelerador, el cual está equipado de una secuencia de platos equipotenciales interconectados en serie por resistencias de alto valor que controlan el gradiente de potencial que hay entre la terminal de alto voltaje y tierra, de manera que el haz de iones negativos es acelerado hasta adquirir una gran energía cinética hasta llegar a 1.035 MeV. Los iones ya acelerados ingresan a una cámara, en la que hay argón a baja presión, con el cual, el haz entra en contacto. Esta interacción altera la carga de los iones, de manera que, en el caso del carbón, se tiene  $C^{1-}$ ,  $C^0$ ,  $C^{1+}$ ,  $C^{2+}$ ,  $C^{3+}$ , . . . ,  $C^{6+}$ . A esta cámara de argón se le conoce como “canal de intercambio de carga” (en inglés, *stripping*), y este cambio de carga se logra modificando la presión del gas *stripper*. En otras palabras, esta interacción altera la carga del haz de iones, de manera que desintegra el haz para que salgan exclusivamente átomos de los isótopos en cuestión, cargados positivamente.

Dentro del acelerador también ocurre la destrucción de iones moleculares de la misma masa que el isótopo de interés, pues podrían, potencialmente, contaminar el haz, impidiendo la medición. Esta eliminación de moléculas ocurre

en el canal de intercambio de carga, y la probabilidad de supervivencia de iones moleculares contaminantes decrece rápidamente con el estado de carga. Esta destrucción de moléculas tiene como resultado un haz de exclusivamente iones atómicos.

En la segunda etapa del acelerador tándem, los iones del haz con carga positiva se les dará una segunda aceleración. El haz positivo resultante será repelido por el potencial de la terminal, y los iones tendrán una energía:

$$E = eV_I + eV(T) + qeV_T \quad (3.4)$$

Donde  $V_I$  es el voltaje de la fuente de iones más el voltaje de extracción,  $V_T$  es el voltaje de la terminal del acelerador,  $e$  es la carga del electrón y  $q$  es el estado de carga de los iones que se estudian.

Al salir del acelerador, los átomos ingresan a la zona de alta energía, en la cual, se separan los isótopos  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{14}\text{C}$ , usando un deflector magnético y un deflector electrostático, que serán percibidos por detectores de partículas.

Al pasar por todos los filtros electromagnéticos y el acelerador, los iones deben ser percibidos por los detectores. Los iones de  $^{12}\text{C}$  y de  $^{13}\text{C}$  son colectados por cajas de Faraday, mientras que el  $^{14}\text{C}$  es detectado en una cámara de ionización, que tiene el ánodo dividido en dos, al interior de una cámara con gas isobutano, y usando un criterio de pérdida de energía específica, el ión  $^{14}\text{C}$  puede ser identificado una última vez. Esta manera de detectar iones es empleada comúnmente en los aceleradores de partículas. Al penetrar un material, dotado de cierta masa, energía y carga, un ión interactúa con las cargas presentes en el medio. Esto ioniza y excita átomos y moléculas, pues el ión pierde energía conforme interactúa con el medio, y el ión va deteniéndose paulatinamente. Esta pérdida de energía específica, por parte del haz como conjunto de iones, se le conoce como “poder de frenado”, pues la interacción con el medio frena al haz.

Al tener en cuenta un detector de grosor o espesor  $x$ , (menor que el rango de la partícula y el material del detector), la partícula deposita una porción de energía dada por:

$$\frac{dE}{dx} = -\frac{aZ^2c^2}{v^2} \cdot \ln\left(\frac{bv^2}{c^2 - v^2}\right) \quad (3.5)$$

en ese espesor. En esta última ecuación,  $a$  y  $b$  son constantes dependientes del material,  $Z$  y  $v$  son el número atómico y la velocidad de la partícula respectivamente, y  $c$  es la velocidad de la luz.

Al conocer su energía total y la porción de energía que deposita, se puede identificar tal partícula. Esto es llamado “identificación por pérdida de energía”, y la suma de todas estas pérdidas parciales es la energía total.

En el LEMA, se utilizan dos cajas de Faraday para detectar la corriente inducida por el  $^{12}\text{C}$  y el  $^{13}\text{C}$ , mientras que para detectar el  $^{14}\text{C}$ , se emplea una cámara de ionización, llena de gas isobutano. Este gas tiene una energía de ionización de  $10.68 \pm 0.11$  eV (de acuerdo al NIST), y en el caso del  $^{14}\text{C}$  de 3MeV del LEMA, la trayectoria del haz se extiende por 35 cm en isobutano a 10 mbar de presión [2]. Esta interacción produce poco menos de 1,000,000 de electrones libres, los cuales son recolectados en un ánodo dividido en dos partes: la primera parte percibe a los electrones producidos en la primera sección de la trayectoria del haz, mientras que la segunda parte del ánodo recolecta los electrones producidos en la sección final. Así, se obtiene información de la pérdida de energía de los iones en la cámara, haciendo posible su identificación [2].

### 3.5. Registro de la cantidad de isótopos y correcciones

Las cajas de Faraday que detectan el  $^{12}\text{C}$  y el  $^{13}\text{C}$  registran una corriente inducida por la cascada de los isótopos en cuestión, cada uno en su caja correspondiente. El  $^{14}\text{C}$  se registra por separado, en una cámara con gas isobutano, como se mencionó anteriormente.

No obstante, hay algunas correcciones que deben hacerse para dar medidas que puedan ser usadas para el análisis de datos y determinar su edad BP.

Para el método de Libby, primero se considera que al momento de medir la cantidad de isótopos, se tiene una contaminación del fondo del acelerador. Esto



obliga a aplicar correcciones de fondo (en inglés, *background corrections*). Si se designa por  $A_{MB}$  a la cantidad de isótopo debida al fondo de la máquina (las siglas *MB* significan *machine background*), entonces:

$$A' = A_{meas} - A_{MB} \quad (3.6)$$

donde  $A_{meas}$  es la actividad medida del isótopo. El fondo de la máquina es el cociente isotópico que no ha sido tratado e indica la medida de la materia que tiene la misma masa isotópica que el átomo en cuestión.

Segundo: se tiene que determinar la actividad moderna ( $A_{modern}$ ) apropiada para aplicar a las muestras. Esto se hace considerando los cocientes de  $^{14}C/^{12}C$  y el  $^{14}C/^{13}C$  de la muestra y comparándolos con los de un estándar, lo que indicará que se debe hacer una corrección para emparejar los datos. La corrección, para cada cociente, es la siguiente:

$$A_{OxAlI[-25]} = A'_{OxAlI} \left( \frac{1 - \frac{25}{1000}}{1 + \frac{\delta^{13}C_{OxAlI}}{1000}} \right)^2 \quad (3.7)$$

Para  $^{14}C/^{12}C$ , y:

$$A_{OxAlI[-25]} = A'_{OxAlI} \left( \frac{1 - \frac{25}{1000}}{1 + \frac{\delta^{13}C_{OxAlI}}{1000}} \right) \quad (3.8)$$

Para  $^{14}C/^{13}C$ , en las cuales,  $\delta^{13}C_{OxAlI}$  es el valor medido de los estándares.

A partir de aquí, ya se tienen los elementos para determinar la fracción moderna no corregida. Esto consiste el tercer paso, que es establecer el  $F_m$  no corregido (en inglés, *uncorrected*) para la actividad medida de la muestra ( $A'_{ms}$ ):

$$F_{muc} = \frac{A'_{ms}}{A_{modern}} \quad (3.9)$$

A continuación, puede obtenerse la fracción de carbono moderna medida de la muestra:

$$F_{m_{ms}} = F_{m_{uc}} \left( \frac{1 - \frac{25}{1000}}{1 + \frac{\delta^{13}C_S}{1000}} \right)^2 \quad (3.10)$$

Para el cociente  $^{14}C/^{12}C$ , y:

$$F_{m_{ms}} = F_{m_{uc}} \left( \frac{1 - \frac{25}{1000}}{1 + \frac{\delta^{13}C_S}{1000}} \right) \quad (3.11)$$

Para  $^{14}C/^{13}C$ .

El acelerador puede procesar un blanco que haya persistido durante todo el proceso de análisis, por lo que debe restarse el blanco procesado (en inglés, el *processed blank*). Este blanco procesado es la cantidad de carbono que es introducido a una muestra durante el procesamiento químico. Este es revisado midiendo el  $F_m$  de material muerto de radiocarbono que ha sido sometido al procesamiento químico idéntico a la muestra de interés.

Estas conversiones y el cálculo de errores se hacen con un programa del LEMA.

Al final, se cuenta con la edad  $BP$ , una desviación estándar y la  $\delta^{13}C$  para cada muestra analizada.

## Capítulo 4

# Análisis de las Conchas

### 4.1. Validación del Análisis de Conchas

La validación del análisis de conchas en el LEMA se realizó a través del uso de materiales de referencia y una intercomparación con el Laboratorio LACUFF de la Universidad Fluminense de Brasil.

En la tabla 4.1 y se muestran los valores certificados y los obtenidos en el LEMA para los materiales internacionales de referencia de carbonatos (IAEA-C1 y IAEA-C2), para el uso con muestras marinas. Los resultados obtenidos en el LEMA para estos estándares son comparables a los valores certificados (tabla 4.1). Nótese que el PMC LEMA para el estándar IAEA-C1 es más grande que la edad certificada. Esto se atribuye al ruido de fondo, adquirido por la muestra en alguna de sus etapas previas al ingreso en el separador isotópico.

Tabla 4.1: Estándares para carbonatos C1 y C2, con la edad certificada y su pMC estimada por el LEMA.

Muestra	Material	Edad Certificada	PMC LEMA ( $1\sigma$ )
IAEA-C1	Calcita	$0 \pm 0.02$ n=64	$0.14 \pm 0.22$ n=8
IAEA-C2	Travertino	$41.14 \pm 0.03$ n=36	$41.19 \pm 0.58$ n=25

Tabla 4.2: Resultados de la reproducibilidad del método.

No.	pMC	
	1	2
1	103.16	105.41
2	105.37	104.57
3	103.95	104.73
4	104.34	104.33
5	104.46	105.04
6	105.27	104.37
7	104.52	103.85
8	104.79	102.01
9	104.41	104.28
<b>Varianza Muestral</b>	0.446	0.937
<b>F calculada</b>	0.477	
<b>F tablas</b>	3.438	

En la tabla 4.2 se muestran los resultados de la Reproducibilidad del método, es decir la precisión bajo condiciones reproducibles. Se obtuvo midiendo una concha moderna (LEMA 984) con el mismo método, con 2 diferentes operadores. El análisis de varianza de las poblaciones se realizó usando la prueba de Fisher. Como  $F_{calculada} < F_{tablas}$  se considera que el método es reproducible.

## 4.2. Ejercicio de intercomparación entre los laboratorios LACCUF y LEMA

Con el objeto de demostrar la similitud de las edades  $^{14}C$  obtenidas en dos laboratorios de AMS, se analizaron 7 conchas colectadas en las costas cubanas entre 1935 y 1950. En la tabla 4.3 se muestra la comparación de los resultados obtenidos en LEMA y en el laboratorio LACUFF para la misma serie de conchas. Los resultados obtenidos son similares.

Tabla 4.3: Comparación de la magnitud de  $\Delta R$  entre los laboratorios del LEMA y el LACUFF. La medida de edad  $^{14}\text{C}$  de la muestra con clave LEMA 1382.1.1 está ausente en la columna de LACUFF.

Clave LEMA	Clave LACUFF	Edad $^{14}\text{C} \pm 1\sigma$ (años a.P.) LEMA	Edad $^{14}\text{C} \pm 1\sigma$ (años a.P.) LACUFF	$\Delta R$ LEMA	$\Delta R$ LACUFF
1376.1.1	16	596.9 $\pm$ 30	603 $\pm$ 39	131	137
1377.1.1	17	529.5 $\pm$ 29	550 $\pm$ 38	74	95
1380.1.1	23	420.2 $\pm$ 30	439 $\pm$ 33	-36	-17
1381.1.1	24	589.2 $\pm$ 30	609 $\pm$ 34	123	143
1382.1.1	28	640.3 $\pm$ 30	-	181-	-
1383.1.1	39	388.8 $\pm$ 30	489 $\pm$ 38	77	23
1384.1.1	41	507.9 $\pm$ 30	521 $\pm$ 38	42	55

Puede notarse que hay valores negativos de  $\Delta R$ . Un número negativo de este valor se le aplicará a muestras cuya magnitud de  $\Delta R$  sea menor al del promedio global, es decir, un factor de corrección positivo incrementará el valor del efecto reservorio marino respecto a un promedio global, mientras que un número negativo lo disminuirá [42].

Los datos que se obtuvieron del análisis de las conchas en el separador isotópico se compilaron y se ingresaron a OxCal, el cual determina  $\Delta R$  usando análisis bayesiano. Los datos que se ingresan son la edad BP, la incertidumbre  $\pm 1\sigma$ , el código LEMA de la muestra y la fecha de recolección, seleccionando la curva de calibración atmosférica y la curva de calibración marina, mediante un programa que se puede consultar en el **Anexo B**. El programa está escrito en la interfaz de Lenguaje de Consulta Cronológica (de acuerdo a OxCal, *Chronological Query Language*), que es una herramienta de OxCal en el cual se ingresan datos para su calibración bayesiana. Despliega una interfaz donde puede escribirse el programa en lenguaje R.

El pMC indica el porcentaje de carbono moderno, y será una medida que se empleará para determinar la concentración de  $^{14}\text{C}$  de las conchas analizadas. Obsérvese que ambas columnas de la tabla 4.2 tienen valores aceptables, y que los revalidan para su empleo como estándares.

En este programa, se empleó la curva de calibración *Marine 20* (usando el comando “Curve(. . .)”), que contiene datos recopilados de los océanos hasta el 2020. Esta curva de calibración ha sido mejorada desde la curva *Marine 13*, y antes de ellas, se usaron la *Marine 09*, *Marine 04* y *Marine 98* [32][43][44][45].

El comando “Delta\_R” nombra a la gráfica de densidad de probabilidad (con el comando MAP1), a lo largo de un intervalo de libertad que permite a  $\Delta R$  tomar valores desde los -400 y hasta los 400 años  $^{14}C$ . En la línea de C\_Date, se ingresa la fecha de recolección de la muestra y su número de registro en el LEMA. Después, en R\_Date, se ingresa el nombre de la muestra, la edad BP obtenida del análisis isotópico y con correcciones, y su incertidumbre. Todo este código va confinado en un intervalo de tiempo delimitado por las líneas “Boundary(. . .)” de inicio y final. Este código se aplicó para cada muestra que se quiso calibrar usando la curva *Marine 20*.

### 4.3. Comparación de los valores de $\Delta R$ obtenidos para las conchas de Cuba, usando las curvas de calibración *Marine 13* y *Marine 20*

El Dr. Maikel Díaz Castro presentó en su tesis de doctorado un análisis de conchas originarias de los alrededores de Cuba. Él usó la curva de calibración *Marine 13* para sus muestras, y en este trabajo, se hará la comparación del uso de *Marine 13* contra la *Marine 20*, realizando observaciones al respecto. Cada cocha la analizó dos veces, obteniendo dos medidas de  $^{14}C + 1\sigma$  para cada una, con el objetivo de tener un mayor nivel de certeza.

El código (de OxCal) implementado tiene la misma estructura que el mencionado en el subtema anterior, pero con modificaciones respecto al código de la muestra, la fecha de recolección, la edad BP (obtenida mediante el separador isotópico del LACUFF).

En la tabla 4.4 se muestran los valores  $DR$  ( $\Delta R$ ) obtenidos para las conchas de Cuba que se analizaron. Dichas conchas las obtuvo el Dr. Maikel Díaz del Museo Felipe Poey, de una colección de conchas.

Es importante notar que el  $\Delta R$  obtenido por el Dr. Maikel (en la tabla anterior) fue obtenido usando la curva *Marine 13*. Los datos necesarios se ingresaron al programa OxCal, para cada muestra, lo que arrojó una distribución de datos a la cual se le pudo ajustar una curva de distribución gaussiana, y de igual manera, dio el  $\Delta R$  con su incertidumbre correspondiente. En este trabajo, se hará la comparación usando el software OriginLab, lo que nos indicará qué

Tabla 4.4: Muestras de conchas de Cuba, con su código de análisis en LACUFF, edad radiocarbono, y  $\Delta R$ . En el trabajo del Dr. Maikel Díaz, se hicieron dos mediciones en el laboratorio del LACUFF, por lo que se presentan dos columnas de “Edad  $^{14}\text{C} \pm 1\sigma$ ”.

Mapa	Muestra	Código	Edad $^{14}\text{C} \pm 1\sigma$	Edad $^{14}\text{C} \pm 1\sigma$	$\Delta R$
<b>1a</b>	FP8	LAC150287	420±34	511±85	-29±45
<b>1b</b>	FP35	LAC150274	507±38	507±70	40±48
<b>2</b>	FP49	LAC150273	505±35	529±91	43±46
<b>3a</b>	FP5	LAC150285	458±36	520±59	12±44
<b>3b</b>	FP2	LAC150282	407±34	452±61	-42±46
<b>4</b>	FP1	LAC150286	500±39	502±76	86±48
	FP7	LAC150283	664±43	630±57	
<b>5</b>	FP29	LAC150279	534±36	538±99	55±31
	FP33	LAC150284	517±39	494±58	
<b>6</b>	FP20	LAC150277	557±37	603±85	150±43
	FP25	LAC150278	670±36	742±56	
<b>7</b>	FP55	LAC150270	540±38	580±67	90±45
<b>8</b>	FP9	LAC150276	439±32	577±55	11±52
<b>9a</b>	FP19	LAC150275	1284±40	1434±63	-
<b>9b</b>	FP38	LAC150281	539±55	-	67±80
<b>10</b>	FP32	LAC150280	480±37	455±60	25±31
	FP56	LAC150269	488±36	547±82	
<b>12a</b>	FP12	LAC150271	421±35	547±62	-4±47
<b>12b</b>	FP52	LAC150272	459±36	487±59	3±43

tanto cambian los resultados obtenidos usando las curvas *Marine 13* y *Marine 20*. En la figura 4.1 se presenta el par de distribuciones en una sola gráfica - una cuya calibración fue con *Marine 13* y en seguida, otra cuya calibración fue con *Marine 20*. Los valores de  $\Delta R$  respectivos se reportan en el pie de figura a un lado del nombre de la muestra. Cada gráfica corresponde a la misma muestra, pero la curva gris corresponde a la calibración con *Marine 13*, y la roja corresponde a la calibración con *Marine 20*. Este ejercicio se repitió para todas las muestras de la tabla 4.4. Los resultados se muestran en el **Anexo C**. Puede verse en todas las muestras -a excepción de la FP19-, que la altura de la curva es menor con *Marine 20* que con *Marine 13*. Esto puede explicarse como que se tiene menos certeza del promedio del valor de  $\Delta R$ , porque se tiene una cantidad mayor de datos, y algunos pueden coincidir con otras regiones de la curva de calibración, haciendo el comentado efecto en que dos o más fechas coinciden.

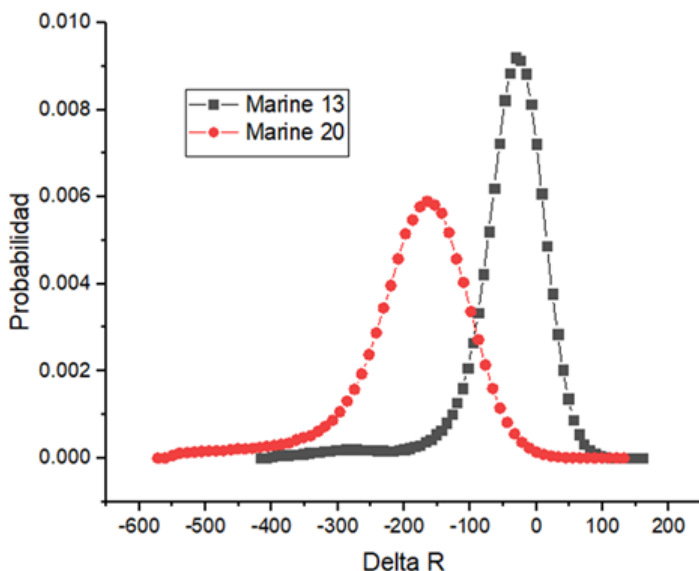


Figura 4.1: Gráfica de las curvas de distribución de la muestra FP8 – Pinar del Río (lugar del mapa: 1) usando las curvas de calibración  $\Delta R_{\text{Marine13}}=-29\pm 40$ ;  $\Delta R_{\text{Marine20}}=-167\pm 62$ .

Los datos para  $\Delta R$  de la concha muestra FP8 (clave LACUFF) de Cuba



Tabla 4.5: Magnitud del efecto reservorio de la muestra FP8 de Cuba, usando *Marine 13* y *Marine 20*.

Mapa	Muestra	$\Delta R$	
		<i>Marine 13</i>	<i>Marine 20</i>
1a	FP8	-29.77±40.41	-167.12±62.97

con *Marine 13* y *Marine 20* se muestran en la tabla 4.5.

Puede observarse con las tablas y gráficas del **Anexo C**, que la curva *Marine 20* da resultados más negativos de  $\Delta R$  respecto a la *Marine 13* para todas las muestras, con excepción de FP19. Contando con un conjunto de datos que abarcaban una porción considerable de la isla de Cuba (desde Pinar del Río, pasando por Artemisa, La Habana, Mayabeque, y llegando hasta Matanzas), es natural pensar si es posible calcular un promedio de los  $\Delta R$  para determinar la magnitud del efecto reservorio de esa región, y eso fue lo que se hizo.

El trabajo del Dr. Maikel Díaz tenía el promedio de esa región calculado como  $\Delta R = 22 \pm 12$ , determinado usando la curva de calibración *Marine 13*, mientras que en esta tesis, se calculó ese promedio usando la curva *Marine 20*, la cual arrojó un efecto reservorio como  $\Delta R = -111 \pm 19$ . Entre ambas distribuciones de probabilidad, se indica que hay una diferencia de 89 años  $^{14}\text{C}$ . La curva que compara las distribuciones de probabilidad (figura 4.2) exhibe que la magnitud del efecto reservorio, con *Marine 20*, es más antigua que aquella con *Marine 13*.

En la tabla 1 del **Anexo C**, puede observarse que la comparación del efecto reservorio en conchas de Cuba, usando las curvas de calibración marina *Marine 13* y *Marine 20* arroja resultados distintos. Esto puede explicarse con el artículo *Marine 20—The Marine Radiocarbon Age Calibration Curve (0–55,000 cal BP)*, página 26 (figura 9.C), en la cual, se tiene una gráfica que representa una comparación del efecto reservorio marino (MRA, por sus siglas en inglés) de las curvas de calibración ya mencionadas. Tales curvas guardan una diferencia entre ellas de, aproximadamente, 130 años radiocarbono, mientras que las diferencias del MRA de Cuba de la tabla 1 del **Anexo B**, dan un promedio de 151 años  $^{14}\text{C}$ . La diferencia entre curvas puede deberse a que los datos marinos se actualizan entre cada edición de *Marine*, principalmente porque se

van encontrando restos de organismos que van desplazando la magnitud de  $\Delta R$  de las muestras ya fechadas.

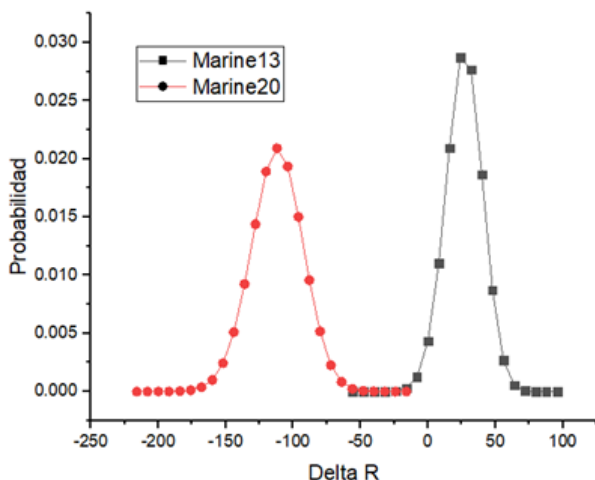


Figura 4.2: Gráfica de la comparación de las distribuciones de probabilidad, obtenidas usando *Marine 13* y *Marine 20*, que indican la magnitud del efecto reservorio del norte de Cuba.

Respecto a esta diferencia entre *Marine 20* y *Marine 13*, indica que el efecto reservorio marino global debería ser mayor usando la curva de calibración marina más reciente (esta sería la *Marine 20*), es decir, cualquier estimación hecha con la última curva de calibración marina estaría ubicada, en una gráfica de MRA (años radiocarbono) vs Edad (cal yr BP), por encima de la *Marine 13*, lo que significa que arrojaría una edad  $^{14}\text{C}$  más antigua que la estimada con la curva de calibración *Marine 13*.

La gráfica 4.3 representa una comparación de las curvas de calibración *Marine 13* y *Marine 20* ploteando MRA (años  $^{14}\text{C}$ ) vs Edad (cal yr BP). Notablemente, *Marine 20* está por encima de la anterior curva de calibración marina *Marine 13* en una estimación del MRA promedio global, lo que sustenta los resultados obtenidos en la comparación de las conchas de Cuba.

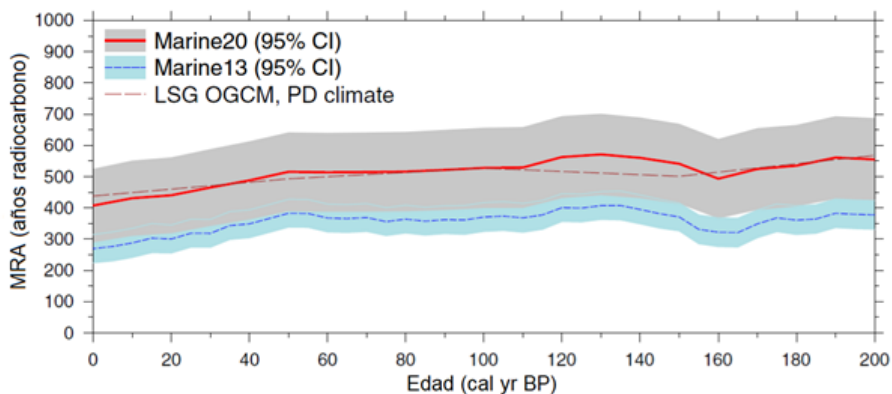


Figura 4.3: Gráfica que representa la comparación de las curvas de calibración *Marine 13* y *Marine 20* en MRA vs Edad. Tomada de *Marine20—The Marine Radiocarbon Age Calibration Curve (0–55,000 cal BP)* [33].

#### 4.4. Efecto reservorio en conchas mexicanas de la Isla María Madre en Nayarit, México

El procedimiento aplicado a las conchas de México fue el mismo que con las conchas de Cuba, con la excepción de que no se hizo una comparación con curvas de calibración, sino que sólo se usó la *Marine 20*.

La tabla 4.6 exhibe la muestra, la especie, año de recolección y edad radio-carbono. Cabe recalcar que de éstas ocho muestras, cinco proviene de la Isla María Madre en Nayarit, una más es de Nayarit (locación exacta desconocida), otra es de Zihuatanejo, y la restante es de Guaymas, Sonora, de la Bahía de San Carlos. La compilación del programa arroja la tabla de datos del efecto reservorio. Todas las especies analizadas son carroñeras, de clases *bivalvia* y *gastropoda*, es decir, que se alimentan de detritos marinos, que yacen en el lecho oceánico. Se esperaría que la dieta de estos organismos repercutiera en la magnitud de  $\Delta R$ , dado que se podría pensar que el carbono del lecho marino es antiguo.

Esta tabla 4.6 generó una gráfica (de carácter de probabilidad gaussiana) que representa la densidad de probabilidad. Tal gráfica representa Densidad de

Probabilidad vs  $\Delta R$ , la cual se reporta. Se presenta en esta tesis la opción de dar los intervalos de confianza de  $\mu \pm \sigma$ , donde  $\mu$  es el promedio de la edad reservorio la edad reservorio y  $\sigma$  es la incertidumbre.

Comúnmente, OxCal advierte que la edad de la muestra puede caer fuera del intervalo  $\mu \pm \sigma$ , pero esto sólo es un indicador de precisión, lo que en una distribución de probabilidad se interpreta como que se requiere un intervalo de mayor longitud para aumentar la confiabilidad. De manera similar, dado que la curva gaussiana es una distribución de probabilidad de los datos ingresados, la mayoría de las veces que se analice una muestra, arrojará esta advertencia.

Para la muestra LEMA1182, recolectada en 1939, se designó el mapa 1 (MAP1). El análisis isotópico arrojó una edad de  $620 \pm 28$  años BP. Al ejecutar el programa en OxCal con estos datos de la muestra LEMA1182, se obtuvo la siguiente curva de calibración (gráfica 4.4), cuyos datos fueron tabulados y graficados (mediante el software Microsoft Excel):

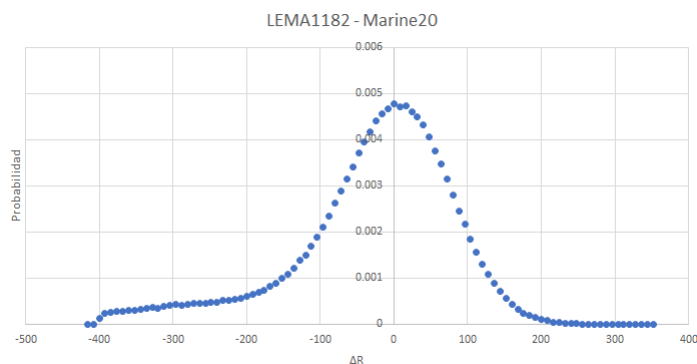


Figura 4.4: Representación gráfica de los datos arrojados de la ejecución del programa de OxCal para la muestra LEMA1182.

Para visualizar una curva de calibración que estuviera ajustada a la distribución de probabilidad, se ingresaron los datos de  $\Delta R$  y los de Probabilidad en el software para análisis de gráficas OriginLab, que tiene esta opción de ajustar diferentes tipos de curvas. Este software (OriginLab) provee las cantidades  $\mu$  y  $\sigma$ , las cuales, para esta muestra, fueron de 0.51 y 88 años BP, respectivamente.

Tabla 4.6: Magnitud de  $\Delta R$  de las muestras de México, procesadas en el acelerador LEMA.

Muestra	Organismo	Locación de recolección	Año de recolección	Edad Radiocarbono (BP)	$\Delta R$
LEMA 1182	Caracol	Zihuatanejo	1948	620±28	0.51 ± 88.50
LEMA 1207	<i>Conus Ponticulatus</i>	Nayarit, Isla María Madre	1925	771±25	149.89 ± 92
LEMA 1208	<i>Cardita Pencunculus</i>	Nayarit, Isla María Madre	1925	758±28	136.18 ± 95
LEMA 1209	<i>Spondylus Leucantus Spondylidae</i>	Nayarit, Isla María Madre	1925	586±32	-35.98 ± 90.50
LEMA 1210	<i>Calista Squalida Veneridae</i>	Nayarit, Isla María Madre	1925	716±26	94.49 ± 92.50
LEMA 1211	<i>Polinices Bifasciatus Gray Naticidae</i>	Nayarit, Isla María Madre	1925	685±25	64.10 ± 89.50
LEMA 1212	Caracol	Nayarit, Isla María Madre	1925	845±26	223.66 ± 95.50
LEMA 1402	<i>Mollusca Veneridae</i>	Bahía de San Carlos, Guaymas, Sonora	1948	815±33	194.12 ± 102.50

Este resultado indica que la muestra LEMA1182 tiene un valor de  $\Delta R$  igual a  $0.51 \pm 88$  años BP.

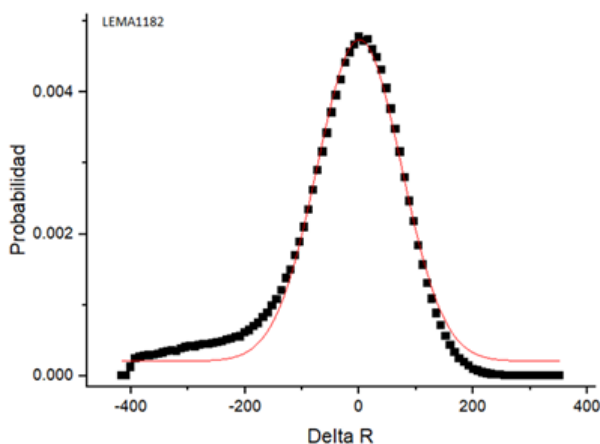


Figura 4.5: Representación gráfica de los datos de la muestra LEMA1182, graficados mediante OriginLab.

Se hizo este ajuste para todas las muestras analizadas en este trabajo, y dichas gráficas se presentan en el **Anexo C**, con su curva de distribución respectiva. La tabla 4.6 recopila los datos obtenidos de  $\Delta R$  para cada muestra LEMA.

De la tabla 4.6 puede verse que el organismo tipo caracol de Zihuatanejo

tiene efecto reservorio de  $0.51 \pm 88$  años BP. Asimismo, que la muestra LEMA1402, procedente de la Bahía de San Carlos, Guaymas, Sonora, tiene un valor reservorio de  $194 \pm 102$  años BP. Puede notarse que todos los organismos tienen una edad radiocarbono del orden desde  $586 \pm 32$  años BP, hasta  $845 \pm 26$  años BP. Algunas especies de bivalvos tienen una vida muy corta, mientras que otras especies sobreviven por más de 150 años, y a juzgar por la edad radiocarbono, y tomando en cuenta la magnitud del efecto reservorio, se puede decir que estos especímenes tuvieron una vida de más de 150 años.

También se observa que los organismos de la isla María Madre de Nayarit tienen una magnitud de  $\Delta R$  muy variada, que va desde los  $-35 \pm 90$  años BP (muestra LEMA1209), hasta  $223 \pm 95$  años BP (muestra LEMA1212). Dado que se tienen seis muestras procedentes de la misma locación, puede hacerse un programa que compile los datos de estas conchas para obtener una edad reservorio promedio de la isla María Madre. Para tal objetivo, el código implementado fue significativamente más extenso que aquel en donde se analizaba una sola muestra. Dicho código puede consultarse en el **Anexo B**, y en él se ingresaron los datos de las muestras LEMA1027, LEMA1208, LEMA1209, LEMA1210, LEMA1211 y LEMA1212, a fin de promediar las edades reservorio y determinar una  $\Delta R$  promedio de la región de la Isla María Madre de Nayarit. La gráfica de la distribución gaussiana ajustada se representa en la gráfica 4.6, con un  $\Delta R$  promedio de  $97 \pm 34$  años BP. Los valores de  $\Delta R$  reportados para sitios cercanos pueden consultarse en la página 14 *CHRONO Marine Reservoir Database*. Se encontraron cinco locaciones alrededor de la Isla María Madre (imagen 4.1) cuyos valores reportados (usando la curva *Marine 20*), son:

- Isla Isabel, Nayarit,  $\Delta R=85$  BP (en rojo).
- Bahía de Banderas, Jalisco,  $\Delta R=3$  BP (en naranja).
- Mazatlán, Sinaloa,  $\Delta R=59$  (en azul).
- Manzanillo, Colima,  $\Delta R=71$  (en verde).
- Cabo San Lucas, Baja California Sur,  $\Delta R=180$  (en amarillo).

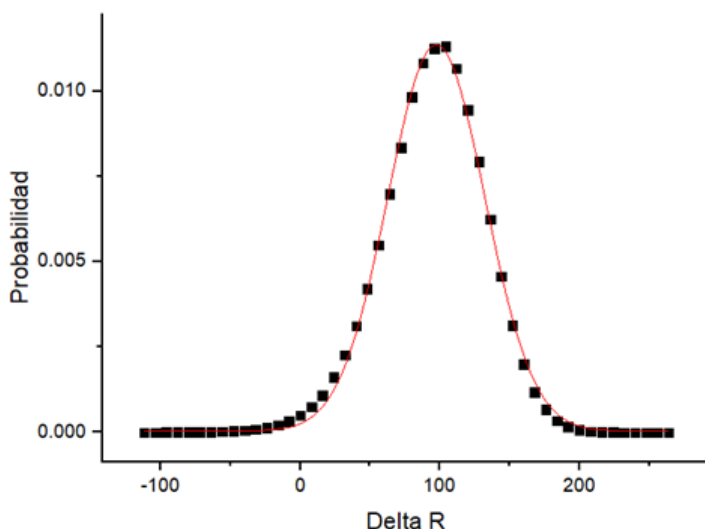


Figura 4.6: Gráfica de la distribución gaussiana obtenida introduciendo los valores de DR obtenidos para todas las conchas colectadas en la Isla María Madre.

Los valores de  $\Delta R$  de estos sitios cercanos varían en un rango de 3 a 180. De los cinco sitios el valor de  $\Delta R$  más cercano es el reportado para la Isla Isabel, Nayarit ( $\Delta R = 85$ ).

La página 14CHRONO Marine Reservoir Database tiene la opción de seleccionar ciertos puntos y promediarlos para poder dar con una  $\Delta R$  promedio. Seleccionando estos cinco lugares, 14CHRONO arroja un valor de  $84 \pm 66$  años BP, lo cual representa un valor cercano al calculado con OxCal y Origin-Lab.

De la tabla 4.7, puede observarse que la edad  $\Delta R$  del LEMA es diferente a la edad calculada mediante 14CHRONO, por lo que fue natural preguntarse a qué se debía esa diferencia. Uno de los factores que se consideró fue la presencia de la corriente del Golfo de California, que desemboca en la costa oeste de la República Mexicana. Al consultar los datos de  $\Delta R$  a lo largo de la corriente del Golfo de California, se llega a un valor de  $174 \pm 102$ , que es sustancialmente más conciso con la cantidad determinada en el LEMA de las seis muestras en conjunto, por lo que la suposición de que estos organismos

Tabla 4.7: Magnitudes de  $\Delta R$  por localidades de las muestras de México, obtenidas en el LEMA y por el software *14CHRONO*.

Localidad	Muestra	Especie	$\Delta R$ - LEMA	$\Delta R$ - 14CHRONO
Zihuatanejo, Guerrero (amarillo)	LEMA 1182	Caracol	$0.51 \pm 88.5$	$279 \pm 35$
Isla María Madre (rojo)	LEMA 1207	<i>Conus ponticulatus</i>	$167.21 \pm 67.46$	$87 \pm 76$ ( $174 \pm 102$ en la corriente del Golfo de California)
	LEMA 1208	<i>Cardita pentunculus</i>		
	LEMA 1209	<i>Spondylus leucantus spondylidae</i>		
	LEMA 1210	<i>Calista squalida veneridae</i>		
	LEMA 1211	<i>Polinices bifasciatus</i>		
	LEMA 1212	<i>Astralum olivaceum</i>		
Guaymas, Sonora (azul)	LEMA 1402	<i>Mollusca veneridae</i>	$194.12 \pm 102.5$	$166 \pm 130$

podieran haber sido llevados a lo largo de esta corriente es algo que no puede descartarse.

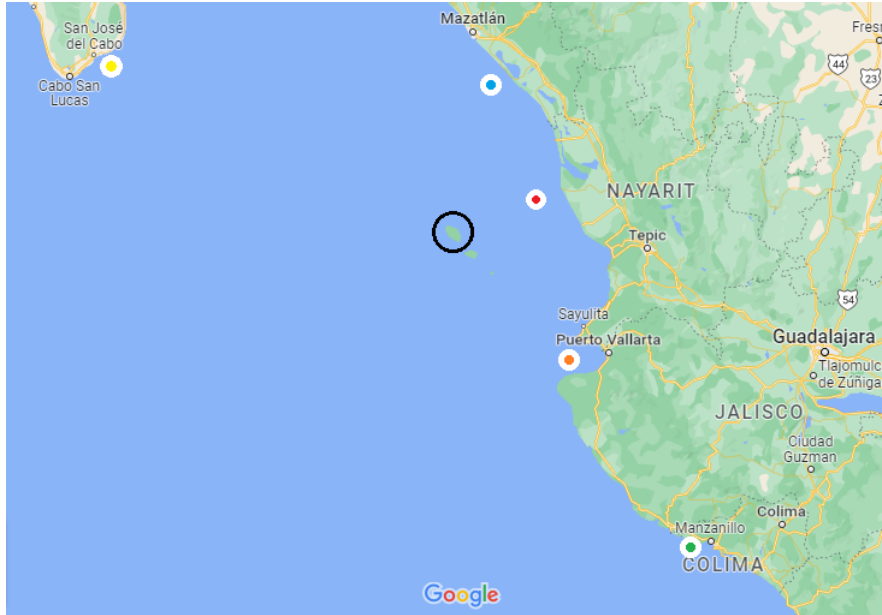


Figura 4.7: Mapa mostrando la Isla María Madre en Nayarit (círculo negro) y cuatro localidades cercanas (en puntos de colores): Isla Isabel, Nayarit en rojo, Bahía de Banderas, Jalisco en naranja, Mazatlán, Sinaloa en azul, Cabo San Lucas, Baja California Sur en amarillo.



## Capítulo 5

# Conclusiones

En este trabajo se abordó el estudio del efecto reservorio en conchas marinas. Este es el efecto que hace que los organismos marinos, al tomar su  $^{14}\text{C}$  del medio (reservorio) en donde crecen, muestran edades aparentes más antiguas que la de organismos terrestres contemporáneos.

En este trabajo se realizó el análisis de  $^{14}\text{C}$  en carbonatos empleando un equipo para el manejo de carbonatos (CHS) del LEMA y la técnica se validó con estándares internacionales.

Se realizó un ejercicio de intercomparación entre dos laboratorios: Laboratorio de Radiocarbono de la Universidad Fluminense (LACUFF) en Brasil y LEMA en México. Para esto se determinó el efecto reservorio en conchas marinas de costas cubanas de edades conocidas. Los resultados obtenidos para conchas cubanas en los dos laboratorios fueron muy similares cuando se usó la misma curva de calibración (*Marine 13*) empleada anteriormente.

Sin embargo, las magnitudes de efecto reservorio para Cuba, con *Marine 20*, fueron sumamente diferentes en comparación a las calculadas usando *Marine 13*. Esto es debido a que la actualización de las bases de datos que se usaron al hacer la nueva curva *Marine 20* arrojan nuevas edades que propician un reordenamiento de la curva de calibración, recorriendo así la curva y cambiando la magnitud del efecto reservorio y, por lo tanto, la edad de las muestras. Esto queda evidenciado en los resultados obtenidos con *Marine 20*,

que guardan una diferencia de 151 años radiocarbono a aquellos obtenidos con *Marine 13*.

Los softwares en línea de OxCal y de *14CHRONO* resultaron muy útiles para estimar distribuciones de probabilidad y magnitudes de efecto reservorio, respectivamente. Entre las ventajas que ofrece OxCal están las diferentes opciones para la presentación de sus análisis, destacan la gráfica de una muestra, aunque también la multigráfica, que sirve para cuando se quieren presentar varias gráficas. Por otro lado, *14CHRONO* es más una base de datos internacional de la magnitud del efecto reservorio de diferentes regiones, y tiene opción de desplegar la región, año de recolección, edad reservorio, edad  $^{14}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ , género, especie y otras más. Para el análisis gráfico y de datos, se usó OriginLab, que es un software orientado a análisis cuantitativo, y que fue extensamente aprovechado en este trabajo.

Para futuros trabajos, puede hacerse un catálogo más extenso para ampliar las bases de datos, y así, tener una mayor precisión para determinar el promedio del efecto reservorio de las localidades a estudiarse o investigarse.

La técnica se aplicó a una serie de conchas mexicanas de edades conocidas empleando programas libres y curvas de calibración recientes, para la determinación del efecto reservorio y  $\Delta R$ . Los valores de  $\Delta R$  que se obtuvieron para conchas marinas colectadas en distintas costas mexicanas permitió contribuir con nuevos datos al conocimiento que se tiene sobre las variaciones del efecto reservorio local.

Las conchas del Pacífico Mexicano dieron las edades mostradas en la tabla 4.7, con sus magnitudes de efecto reservorio plasmadas en la tabla 4.8. Al hacer una comparación con las magnitudes de  $\Delta R$  que hay en *14CHRONO*, se encuentra que estos valores son consistentes.

Para la edad reservorio promedio de la localidad de la Isla María Madre, en Nayarit, la comparación con las localidades cercanas tomadas de *14CHRONO* también fueron consistentes, pues tuvieron una diferencia de 13 años  $^{14}\text{C}$ , lo cual es un valor aceptable para fines de estimaciones de efecto reservorio.

En general, las magnitudes del efecto reservorio obtenidas con Marine20 fueron consistentes con la base de datos *14CHRONO*, que guarda las edades radiocarbono y magnitudes de  $\Delta R$ . La técnica para determinar  $\Delta R$ , implementada en el LEMA, demostró ser efectiva y confiable, de manera que esta tesis ahora es un antecedente de futuros trabajos relacionados con el efecto reservorio.

Esta diferencia o efecto reservorio es de 400 años aproximadamente, pero como pudo comprobarse en el caso de Cuba y México, varía para cada región. La variación con relación al promedio  $\Delta R$  depende de las condiciones particulares del clima, vientos y corrientes marinas que haya en cada zona particular. Aunque el valor del efecto reservorio marino local  $\Delta R$  ha sido determinado para un amplio número de muestras obtenidas en muchas partes del mundo, existen pocos valores publicados para muestras colectadas en mares mexicanos.

Con la realización de este trabajo se adquirió experiencia y conocimiento del efecto reservorio en organismos marinos. Los valores obtenidos de  $\Delta R$  en costas mexicanas podrán ser usados como referencias en estudios futuros. En particular en estudios de conchas de contextos arqueológicos en los que se encuentran mucho material de concha.

Como trabajo a futuro, puede considerarse fechar muestras de más lugares de la República Mexicana, para tener una mayor base de datos que pueda ser considerada para la compilación de la próxima edición de la curva *Marine*. Asimismo, los datos que provengan de ese futuro análisis podrán ser considerados para denotar efectos de las magnitudes de  $\Delta R$ , tomando en cuenta las corrientes marinas adyacentes y el tipo de organismo a fechar.

# Anexos

## A. Análisis de las unidades y fórmulas de fechamiento con radiocarbono.

La expresión matemática para  $\delta^{13}C$  es:

$$\delta^{13}C = \left( \frac{\left( \frac{^{13}C}{^{12}C} \right)_S - \left( \frac{^{13}C}{^{12}C} \right)_{VPDB}}{\left( \frac{^{13}C}{^{12}C} \right)_{VPDB}} \right) \times 1000 \quad (1)$$

Tiene un cociente  $^{13}C/^{12}C$  de 1.12372ppm [7]. El valor superior a 1 se debe a que es un organismo marino, por lo que el uso de este estándar tiene, como consecuencia, que muchos materiales naturales presentan valores negativos.

El factor de fraccionamiento para  $^{14}C$ , (denotado como  $Frac_{(14/12)}$ ), está dado, aproximadamente, por el cuadrado del factor de fraccionamiento para  $^{13}C$ , siendo  $Frac_{(13/12)}$ , expresado como [7]:

$$Frac_{13/12} = \frac{\left( \frac{^{13}C}{^{12}C} \right)_{[\delta^{13}C=-25]}}{\left( \frac{^{13}C}{^{12}C} \right)_S} \quad (2)$$

La actividad específica de la muestra se representa como:

$$A = \frac{A_S}{A_{abs}} \times 226 \frac{Bq}{kg} C \quad (3)$$

En la cual,  $A_S$  es la actividad de la muestra y  $A_{abs}$  es la actividad específica internacional estándar absoluta, cuya interpretación sería la actividad específica hipotética del carbón atmosférico de 1950.

La actividad específica normalizada de la muestra,  $A_{SN}$ , es proporcional al cuadrado de  $Frac_{(13/12)}$ , y está dada por:

$$A_{SN} \approx A_S \times (Frac_{13/12})^2 = A_S \times \left( \frac{\left( \frac{^{13}C}{^{12}C} \right)_{[\delta^{13}C=-25]}}{\left( \frac{^{13}C}{^{12}C} \right)_S} \right)^2 \quad (4)$$

En la cual, si se sustituye la definición de  $\delta^{13}C$  se tendrá:

$$A_{SN} = A_S \times \left( \frac{1 - \frac{25}{1000}}{1 + \frac{\delta^{13}C}{1000}} \right)^2 \quad (5)$$

Aplicando una aproximación que genera un error máximo de  $1ppm$  para valores de  $\delta^{13}C$  entre  $-35$  y  $3ppm$  [7], resultará en:

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

Por otra parte, la actividad normalizada de la muestra  $A_{ON}$  se expresa como sigue:

$$A_{ON} = 0.95A_{OxI} \left( \frac{1 - \frac{19}{1000}}{1 + \frac{\delta^{13}C}{1000}} \right)^2 \approx 0.95A_{OxI} \left( 1 - \frac{2(25 + \delta^{13}C)}{1000} \right) \quad (7)$$

Posteriormente, este valor es corregido para decaimiento desde 1950 para obtener la  $A_{abs}$ :

$$A_{abs} = A_{ON} e^{\lambda_c(1950-y)} \quad (8)$$

En la cual,  $\lambda_C = 1/8267\text{yr}^{-1}$ , y es el año de medida.

Cabe mencionar que el OxI ya no está disponible, por lo que existen otros estándares que pueden emplearse, por ejemplo, el ácido oxálico II (OxII), elaborado a partir de una cosecha de melaza de betabel francés de 1977. Si se usa este OxII para la ecuación anterior, y se considera a  $A_{1950[25]}$  como la actividad hipotética de la atmósfera en 1950,  $A_{ON}$  queda expresado como:

$$A_{ON} = A_{1950[25]} = 0.95A_{OxI} \left( \frac{1 - \frac{19}{1000}}{1 + \frac{\delta^{13}C_{OxI}}{1000}} \right)^2 = 0.7459A_{OxII} \left( \frac{1 - \frac{25}{1000}}{1 + \frac{\delta^{13}C_{OxII}}{1000}} \right)^2 \quad (9)$$

En la espectrometría de masas con aceleradores, se miden los cocientes  $^{14}C/^{12}C$  y  $^{13}C/^{12}C$  en vez de las actividades específicas. Si se denota a  $N(^{14}C)$  como el número de nucleidos del  $^{14}C$ , a  $N(^{13}C)$  y a  $N(^{12}C)$  como el número de nucleidos de  $^{13}C$  y  $^{12}C$  presentes en la muestra, la actividad específica  $A$  de  $^{14}C$  de una muestra natural es proporcional a:

$$\frac{N(^{14}C)}{N(^{12}C) + N(^{13}C) + N(^{14}C)} \approx \frac{N(^{14}C)}{N(^{12}C) + N(^{13}C)} \approx \frac{N(^{14}C)}{N(^{12}C)} \quad (10)$$

Esta aproximación induce un error de cerca de  $0.1\text{ppm}$ , equivalente a un año  $^{14}C$  [1].

La información que se requiere, para estimar la edad de una muestra, es la actividad específica medida de la muestra  $\tilde{A}_S$ , la actividad de un estándar  $\tilde{A}_{stand}$  y la actividad de un fondo (en inglés, background)  $\tilde{A}_b$ . El estándar y el fondo deben haber estado sometidos al mismo pretratamiento que la muestra. La actividad específica equivale al número de decaimientos por unidad de tiempo y unidad de masa, por lo que puede ser expresado como cuentas por minuto sobre gramo ( $\text{cpm/gC}$ ) o como  $\text{Bq/kgC}$  (en unidades del SI).

La actividad neta específica de  $^{14}C$  de la muestra ( $A_S$ ) está en función de las actividades específicas de  $^{14}C$  de la muestra ( $\tilde{A}_S$ ) y del fondo ( $\tilde{A}_b$ ), mientras

que el estándar,  $A_{stand}$ , está en función de  $\tilde{A}_{stand}$  y de  $\tilde{A}_b$ .

El cociente:

$$u = \frac{A_S}{A_{stand}} = \frac{\tilde{A}_S - \tilde{A}_b}{\tilde{A}_{stand} - \tilde{A}_b} \quad (11)$$

representa la actividad de la muestra relativa al estándar. Esta magnitud  $u$  está en función de tres variables, explícitamente,  $u = u(\tilde{A}_S, \tilde{A}_{stand}, \tilde{A}_b)$ . Estas variables están sujetas a un error, y todos estos errores pueden agregarse y formar una nueva cantidad llamada “error total” ( $u_\sigma$ ), representado en teoría de errores [pie de página: explicación breve de la teoría del error]. El error de una medición es lo que nos dice la dispersión de los valores, mientras que la incertidumbre evalúa la magnitud de este efecto.

En instancias de la cantidad de fracción moderno, Douglas J. Donahue (1928-2020) reescribió los cocientes  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  y  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$  como sigue:

$$\begin{aligned} \left(\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{1950[-25]} &= 0.95 \left(\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{OxI} \left(\frac{1 - \frac{19}{1000}}{1 + \frac{\delta^{13}\text{C}_{OxI}}{1000}}\right)^2 \\ &= 0.7459 \left(\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{OxII} \left(\frac{1 - \frac{25}{1000}}{1 + \frac{\delta^{13}\text{C}_{OxII}}{1000}}\right)^2 \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{^{14}\text{C}}{^{13}\text{C}}\right)_{1950[-25]} &= 0.9558 \left(\frac{^{14}\text{C}}{^{13}\text{C}}\right)_{OxI} \left(\frac{1 - \frac{19}{1000}}{1 + \frac{\delta^{13}\text{C}_{OxI}}{1000}}\right)^2 \\ &= 0.7459 \left(\frac{^{14}\text{C}}{^{13}\text{C}}\right)_{OxII} \left(\frac{1 - \frac{25}{1000}}{1 + \frac{\delta^{13}\text{C}_{OxII}}{1000}}\right)^2 \end{aligned} \quad (13)$$

Donahue también introdujo, en 1990, la cantidad fracción de moderno (o en inglés, *fraction of modern*), usando el símbolo  $F$ , expresado como:

$$F = \frac{\left(\frac{^{14}\text{C}}{^{13}\text{C}}\right)_{S[-25]}}{\left(\frac{^{14}\text{C}}{^{13}\text{C}}\right)_{1950[-25]}} \quad (14)$$

$F$  puede reexpresarse como:

$$F = \frac{\left(\frac{^{14}\text{C}}{^{13}\text{C}}\right)_{S[-25]}}{\left(\frac{^{14}\text{C}}{^{13}\text{C}}\right)_{1950[-25]}} = \frac{\left(\frac{^{14}\text{C}}{^{13}\text{C}}\right)_{S[-25]}}{0.9558 \left(\frac{^{14}\text{C}}{^{13}\text{C}}\right)_{OxI[-19]}} = \frac{A_{SN}}{A_{ON}} \quad (15)$$

Que puede ser reescrito como:

$$F = \frac{A_{SN}}{A_{ON}} = \frac{A_{SN}}{A_{abs} e^{(1950-y)/8267}} \quad (16)$$

Esta  $F$  también puede escribirse como  $F^{14}$ .

Como otras unidades radiocarbono, se menciona al *percentage of Modern Carbon* (por sus siglas en inglés,  $pMC$ ), preferentemente usada para estudios ambientales y para fechas posteriores a la bomba. Se define como:

$$pMC = \frac{A_{SN}}{A_{ON}} \times 100 \% \quad (17)$$

Considerando las ecuaciones anteriores, puede observarse que el  $pMC$  puede reescribirse como:

$$pMC = \frac{A_{SN}}{A_{abs} e^{\lambda_C (1950-y)}} \times 100 \% \quad (18)$$

Existe manera de relacionar la actividad específica  $y$  con el  $pMC$  y  $F^{14}$ , pero deben considerarse algunas otras cantidades.

El  $pMC$  puede escribirse como:

$$pMC = \frac{A_{SN}}{A_{ON}} \times 100 \% = \frac{A_{SN}}{A_{abs} e^{\lambda_C (1950-y)}} \times 100 \% \quad (19)$$



## B. Programas de OxCal para determinar el valor de $\Delta R$ .

El código para determinar  $\Delta R$  por unidad de muestra, es el siguiente:

```
Plot()
{
Curve("Marine20", "Marine20.14c");
Delta_R("MAP1",U(-400,400) );
Sequence()
{
Boundary("Start 1");
Phase("MAP1-LEMA1182")
{
C_Date("1939-LEMA1182", 1939, 1);
Curve("=Marine20");
Delta_R("=MAP1", );
R_Date("LEMA1182", 620, 28);
};
Boundary("End 1");
};
};
```

El programa anterior permite mapear en una gráfica de densidad de probabilidad (con el comando MAP1), a lo largo de un intervalo de libertad que permite a  $\Delta R$  tomar valores desde los -400 y hasta los 400 años radiocarbono. En la línea de C\_Date, se ingresa la fecha de recolección de la muestra y su número de registro en el LEMA. Después, en R\_Date, se ingresa el nombre de la muestra, la edad BP obtenida del análisis isotópico y con correcciones, y su incertidumbre. Este código se aplicó para cada muestra que se quiso calibrar usando la curva *Marine 20*.

Mientras que el código implementado para determinar el  $\Delta R$  de un lote de muestras es el siguiente:

```
Plot()
{
Curve("Marine20", "Marine20.14c");
```

```

Delta_R("IslaMariaMadre",U(-400,400));
Phase()
{
Sequence()
{
Boundary("Start 1");
Phase("MAP01-LEMA1207") {
C_Date("1925-LEMA1207", 1925, 1);
Curve("=Marine20");
Delta_R("=IslaMariaMadre");
R_Date("LEMA1207", 771, 25);
};
Boundary("End 1");
};
Sequence()
{
Boundary("Start 2");
Phase("MAP01-LEMA1208")
{
C_Date("1925-LEMA1208", 1925, 1);
Curve("=Marine20");
Delta_R("=IslaMariaMadre");
R_Date("LEMA1208", 758, 28);
};
Boundary("End 2");
};
Sequence()
{
Boundary("Start 3");
Phase("MAP01-LEMA1209")
{
C_Date("1925-LEMA1209", 1925, 1);
Curve("=Marine20");
Delta_R("=IslaMariaMadre");
R_Date("LEMA1209", 586, 32);
};
};

```

```

Boundary("End 3");
};
Sequence()
{
Boundary("Start 4");
Phase("MAP01-LEMA1210")
{
C_Date("1925-LEMA1210", 1925, 1);
Curve("=Marine20");
Delta_R("=IslaMariaMadre");
R_Date("LEMA1210", 716, 26);
};
Boundary("End 4");
};
Sequence()
{
Boundary("Start 5");
Phase("MAP01-LEMA1211")
{
C_Date("1925-LEMA1211", 1925, 1);
Curve("=Marine20");
Delta_R("=IslaMariaMadre");
R_Date("LEMA1211", 685, 25);
};
Boundary("End 5");
};
Sequence()
{
Boundary("Start 6");
Phase("MAP01-LEMA1212")
{
C_Date("1925-LEMA1212", 1925, 1);
Curve("=Marine20");
Delta_R("=IslaMariaMadre");
R_Date("LEMA1212", 845, 26);
};
};

```

```
Boundary("End 6");  
};  
};
```

Este código permite compilar más de un dato, por lo que se usó con las muestras LEMA1027, LEMA1208, LEMA1209, LEMA1210, LEMA1211 y LEMA1212, a fin de promediar las edades reservorio y determinar una  $\Delta R$  promedio de la región de la Isla María Madre de Nayarit.

## C. Gráficas comparativas y tabla de comparación de las conchas de Cuba, usando *Marine 13* y *Marine 20*.

Gráficas de las conchas de Cuba:

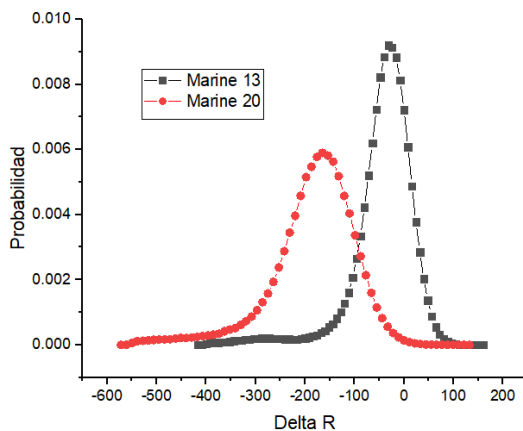


Figura 1: Muestra FP8 – Pinar del Río (lugar del mapa: 1).  $\Delta R_{Marine13} = -29.77 \pm 40.41$ ;  $\Delta R_{Marine20} = -167.12 \pm 62.97$

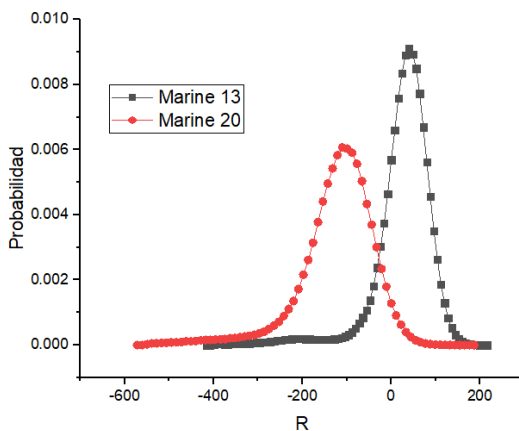


Figura 2: Muestra FP35 – Pinar del Río (lugar del mapa: 1).  $\Delta R_{Marine13} = 39.09 \pm 41.5$ ;  $\Delta R_{Marine20} = -107.25 \pm 61.68$

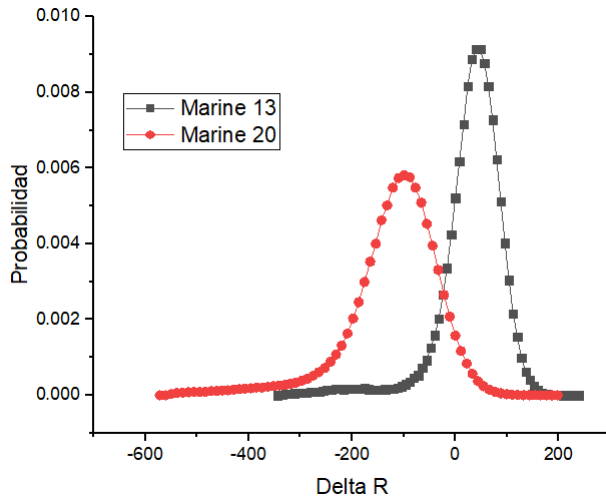


Figura 3: Muestra FP49 – Pinar del Río (lugar del mapa: 2).  $\Delta R_{Marine13} = 42.93 \pm 41.16$ ;  $\Delta R_{Marine20} = -102.29 \pm 64$

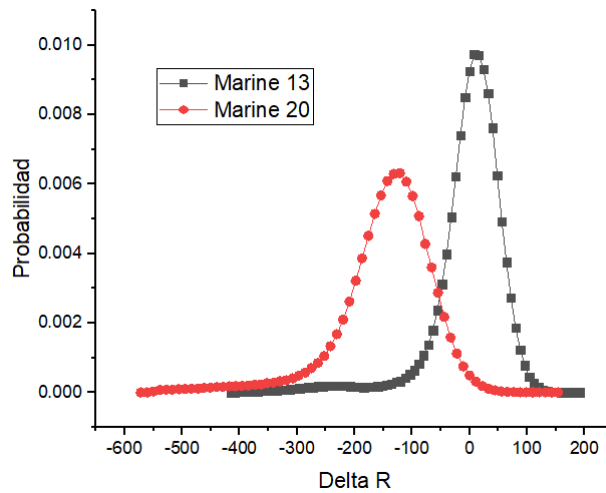


Figura 4: Muestra FP5 – Entre Pinar del Río y Artemisa (lugar del mapa: 3).  $\Delta R_{Marine13} = 11.25 \pm 38.31$ ;  $\Delta R_{Marine20} = -129.94 \pm 58$

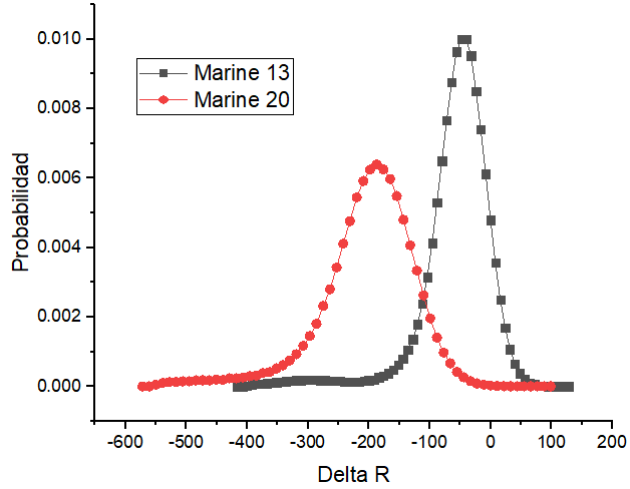


Figura 5: Muestra FP2 – Entre Pinar del Rio y Artemisa (lugar del mapa: 3).  
 $\Delta R_{Marine13} = -45 \pm 37.47$ ;  $\Delta R_{Marine20} = -188 \pm 58.79$

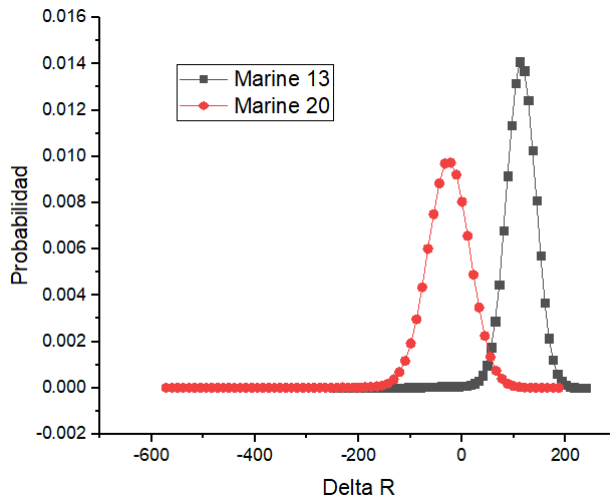


Figura 6: Muestra FP1 & FP7 – De una cuenca de Artemisa (lugar del mapa: 4).  
 $\Delta R_{Marine13} = 114.06 \pm 28.06$ ;  $\Delta R_{Marine20} = -25.58 \pm 40.49$

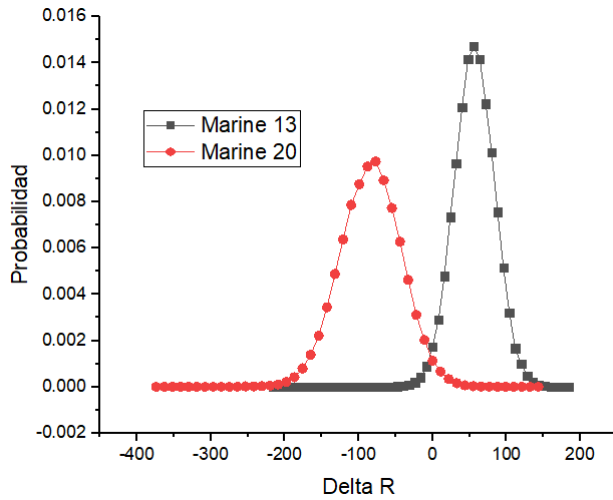


Figura 7: Muestras FP29 & FP33 – De Artemisa (lugar del mapa: 5).  $\Delta R_{Marine13} = 56.47 \pm 27.15$ ;  $\Delta R_{Marine20} = -120 \pm 58.78$

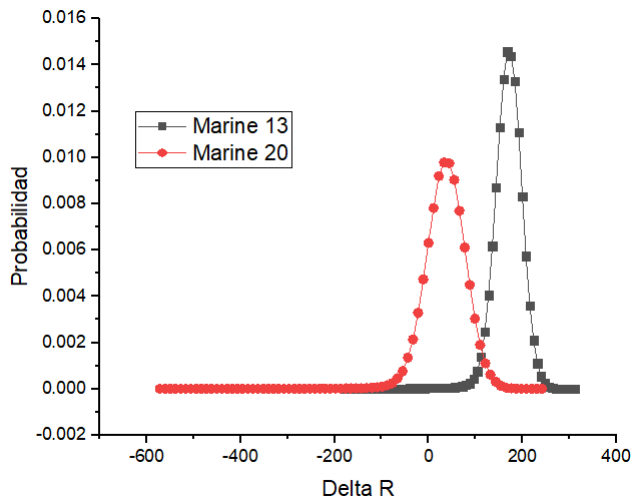


Figura 8: Muestras FP20 & FP25 – Entre Artemisa y La Habana (lugar del mapa: 6).  $\Delta R_{Marine13} = 171.35 \pm 27.15$ ;  $\Delta R_{Marine20} = 37.62 \pm 40.12$



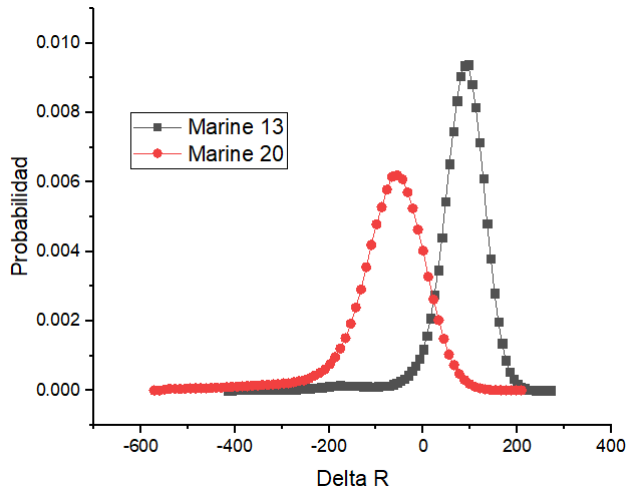


Figura 9: Muestra FP55 – La Habana (lugar del mapa: 7).  $\Delta R_{Marine13} = 89.44 \pm 40.68$ ;  $\Delta R_{Marine20} = -58.11 \pm 60.94$

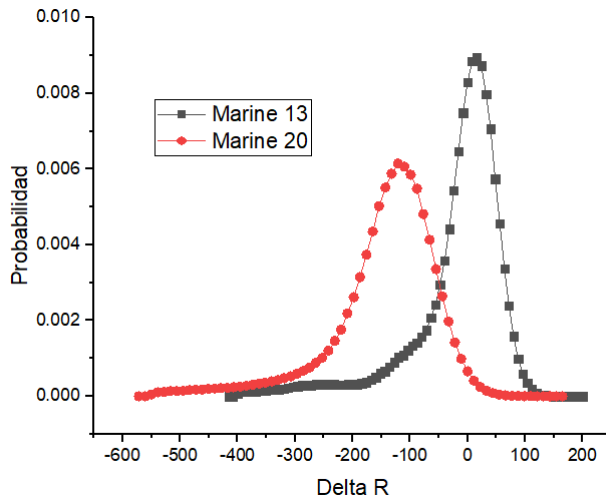


Figura 10: Muestra FP9 – La Habana (lugar del mapa: 8).  $\Delta R_{Marine13} = 11.37 \pm 37.84$ ;  $\Delta R_{Marine20} = -120.64 \pm 58.78$

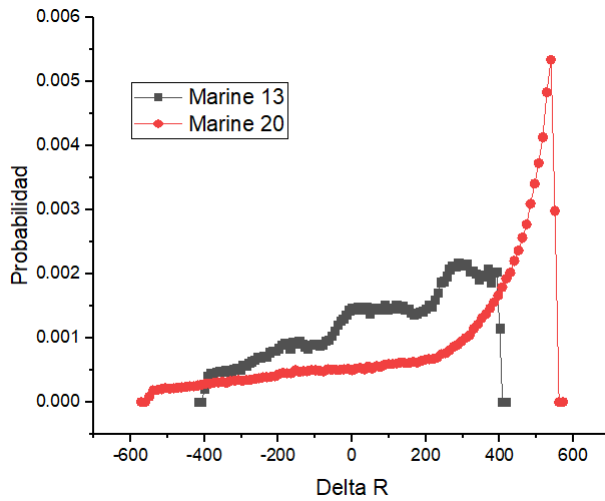


Figura 11: Muestra FP19 – Matanzas (lugar del mapa: 9).  $\Delta R_{Marine13} = 259.47 \pm 302.27$ ;  $\Delta R_{Marine20} = 498.37 \pm 56.93$

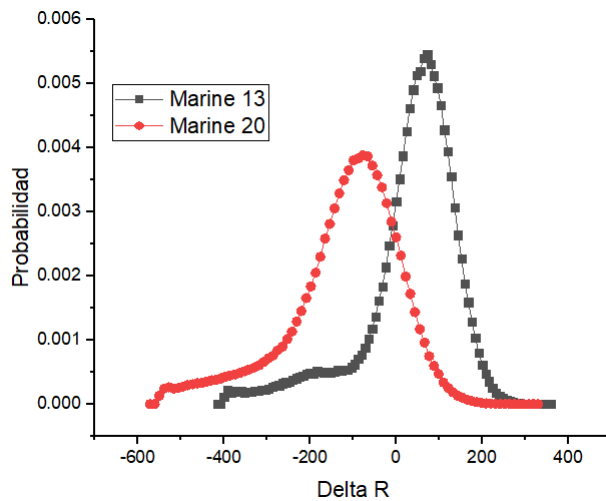


Figura 12: Muestra FP38 – Matanzas (lugar en el mapa: 9).  $\Delta R_{Marine13} = 65.95 \pm 63.38$ ;  $\Delta R_{Marine20} = -86.48 \pm 90.59$

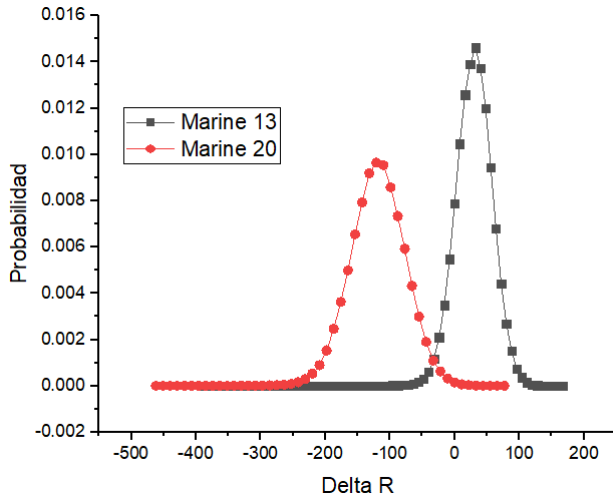


Figura 13: Muestras FP32 & FP56 – Matanzas (lugar en el mapa: 10).  $\Delta R_{Marine13} = 30.36 \pm 27.33$ ;  $\Delta R_{Marine20} = -118.39 \pm 41.19$

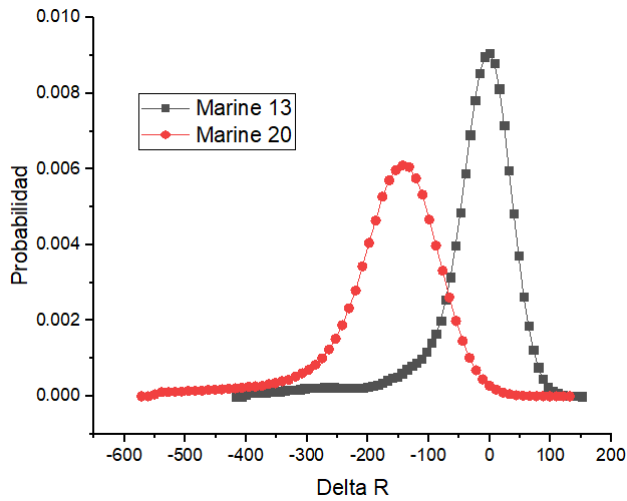


Figura 14: Muestra FP12 – Villa Clara (lugar en el mapa: 12).  $\Delta R_{Marine13} = -5.10 \pm 39.44$ ;  $\Delta R_{Marine20} = -145.35 \pm 60.28$

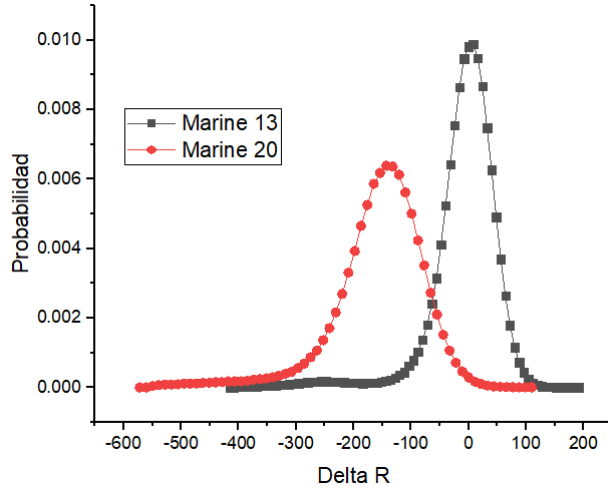


Figura 15: Muestra FP52 – Villa Clara (lugar en el mapa: 12).  $\Delta R_{Marine13} = 2.64 \pm 38.15$ ;  $\Delta R_{Marine20} = -142.31 \pm 58.47$

Tabla 1: Comparación de la magnitud del efecto reservorio en conchas de Cuba, empleando las curvas de calibración *Marine 13* y *Marine 20*.

Mapa	Muestra	$\Delta R$	
		<i>Marine 13</i>	<i>Marine 20</i>
<b>1a</b>	<b>FP8</b>	-29.77±40.41	-167.12±62.97
<b>1b</b>	<b>FP35</b>	39.09±41.5	-107.25±61.68
<b>2</b>	<b>FP49</b>	42.93±41.16	-102.29±64.00
<b>3a</b>	<b>FP5</b>	11.25±38.31	-129.94±58.00
<b>3b</b>	<b>FP2</b>	-45±37.47	-188±58.79
<b>4</b>	<b>FP1 &amp; FP7</b>	114.06±28.06	-25.58±40.49
<b>5</b>	<b>FP29 &amp; FP33</b>	56.47±27.15	-120±58.78
<b>6</b>	<b>FP20 &amp; FP25</b>	171.35±26.83	37.62±40.12
<b>7</b>	<b>FP55</b>	89.44±40.68	-58.11±60.94
<b>8</b>	<b>FP9</b>	11.37±37.84	-120.64±58.78
<b>9a</b>	<b>FP19</b>	259.47±302.27	498.37±56.93
<b>9b</b>	<b>FP38</b>	65.98±63.38	-86.48±90.59
<b>10</b>	<b>FP32 &amp; FP56</b>	30.36±27.33	-118.39±41.19
<b>12a</b>	<b>FP12</b>	-5.10±39.44	-145.35±60.28
<b>12b</b>	<b>FP52</b>	2.64±38.15	-142.31±58.47

## D. Gráficas de distribución de la magnitud de $\Delta R$ y tabla clasificatoria.

Distribuciones de probabilidad para las muestras de conchas de México:

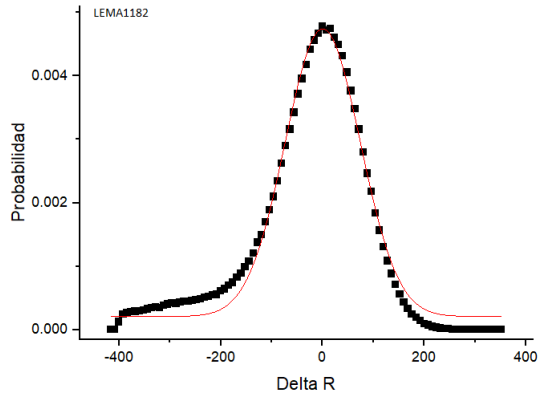


Figura 16: Distribución de probabilidad de la muestra LEMA1182, con  $\Delta R = 0.51 \pm 88$

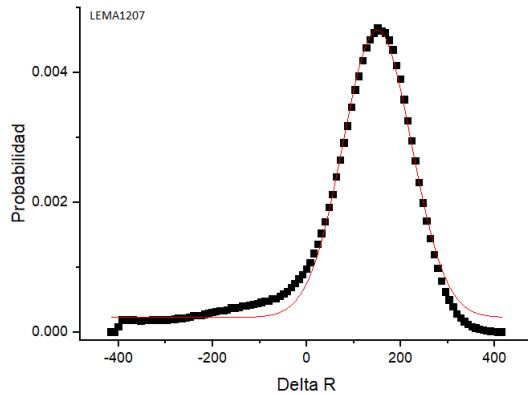


Figura 17: Distribución de probabilidad de la muestra LEMA1207, con  $\Delta R = 149 \pm 92$

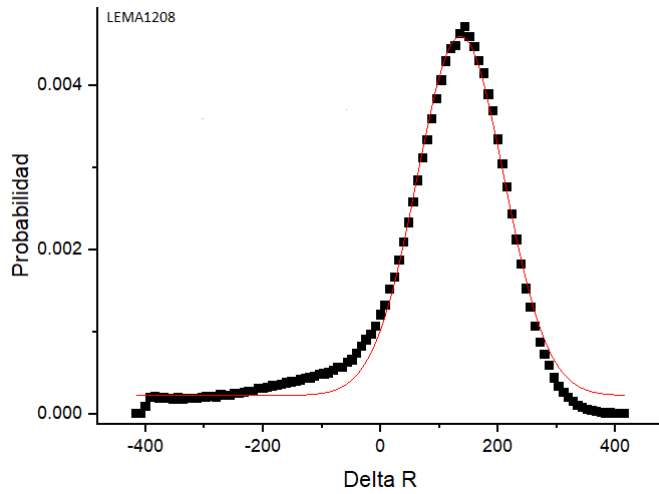


Figura 18: Distribución de probabilidad de la muestra LEMA1208, con  $\Delta R = 136 \pm 95$

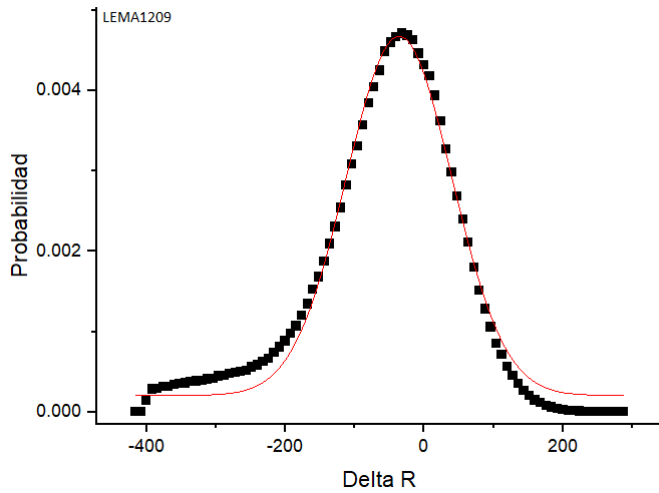


Figura 19: Distribución de probabilidad de la muestra LEMA1209, con  $\Delta R = -35 \pm 90$

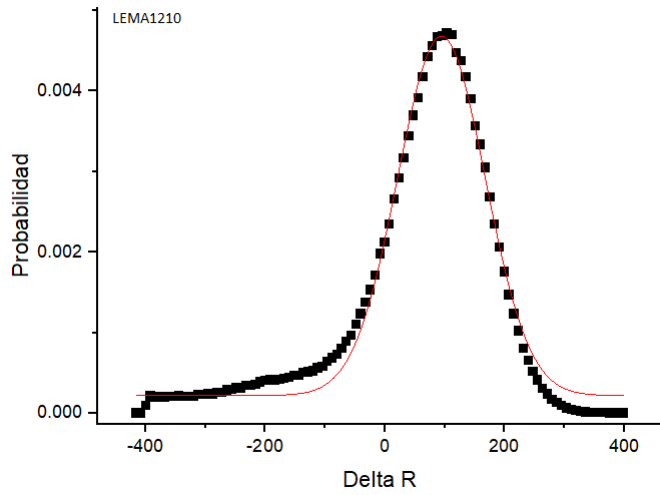


Figura 20: Distribución de probabilidad de la muestra LEMA1210, con  $\Delta R = 94 \pm 92$

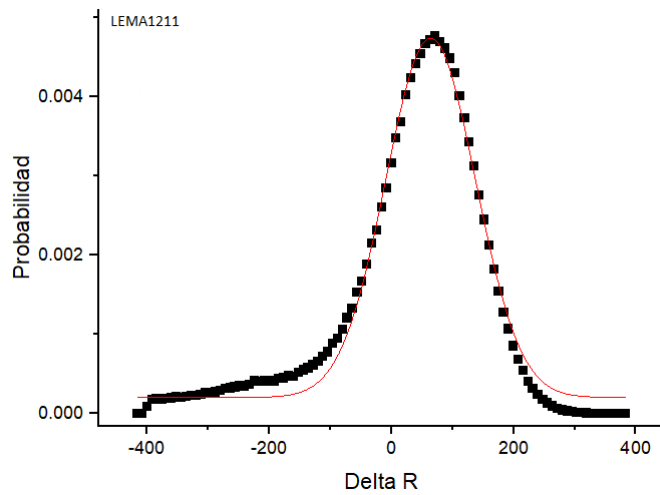


Figura 21: Distribución de probabilidad de la muestra LEMA1211, con  $\Delta R = -223 \pm 95$



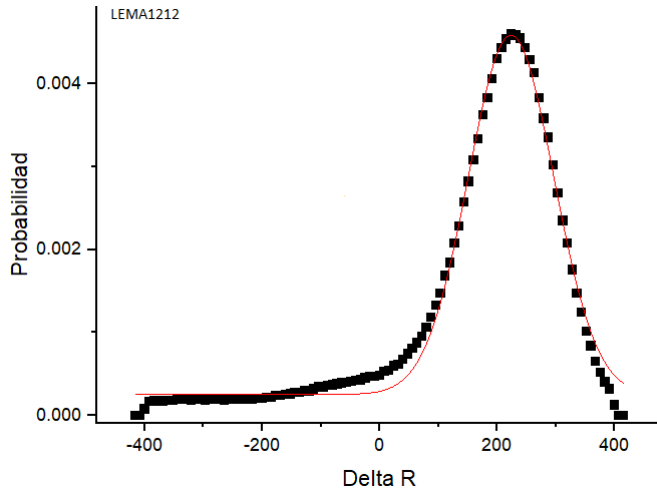


Figura 22: Distribución de probabilidad de la muestra LEMA1212, con  $\Delta R = -64 \pm 95$

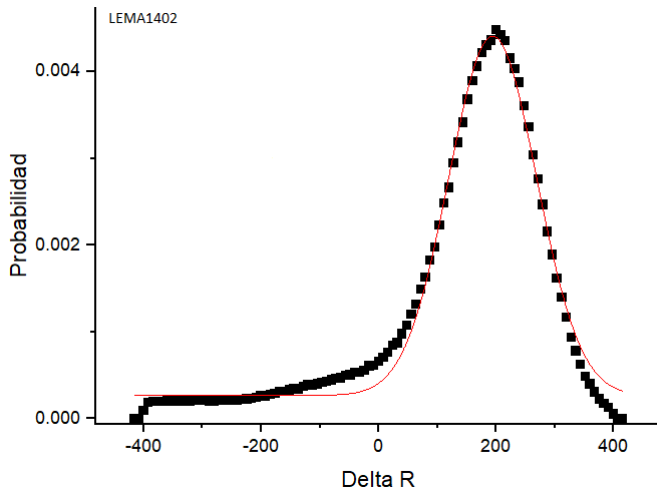


Figura 23: Distribución de probabilidad de la muestra LEMA1402, con  $\Delta R = -194 \pm 102$

Tabla 2: Magnitudes del efecto reservorio de las muestras de México, con su tipo de organismo, locación y fecha de recolección.

Muestra	Organismo	Locación de recolección	Fecha de recolección	$\Delta R$
LEMA 1182	Caracol	Zihuatanejo	1948	$0.51 \pm 88.50$
LEMA 1207	<i>Conus Poniticulatus</i>	Nayarit, Isla María Madre	1925	$149.89 \pm 92$
LEMA 1208	<i>Cardita Pentunculus</i>	Nayarit, Isla María Madre	1925	$136.18 \pm 95$
LEMA 1209	<i>Spondylus Leucantus Spondylidae</i>	Nayarit, Isla María Madre	1925	$-35.98 \pm 90.50$
LEMA 1210	<i>Calista Squalida Veneridae</i>	Nayarit, Isla María Madre	1925	$94.49 \pm 92.50$
LEMA 1211	<i>Polimices Bifasciatus Gray Naticidae</i>	Nayarit, Isla María Madre	1925	$64.10 \pm 89.50$
LEMA 1212	Caracol	Nayarit, Isla María Madre	1925	$223.66 \pm 95.50$
LEMA 1402	<i>Mollusca Veneridae</i>	Bahía de San Carlos, Guaymas, Sonora	1948	$194.12 \pm 102.50$

# Referencias

- [1] E. Q. Alves, K. Macario, P. Ascough, and C. B. Ramsey, “The world-wide marine radiocarbon reservoir effect: Definitions, mechanisms, and prospects,” *Reviews of Geophysics*, vol. 56, pp. 278–305, Mar. 2018.
- [2] S. C. C. E. Ortíz, M. E., *Espectrometría de Masas con Aceleradores. Laboratorio Nacional*. 2018.
- [3] M. D. Castro, *Espectrometría de Massa com Aceleradores. Software para Análise de Dados e Efeito Reservatório em Cuba*. PhD thesis, 2015.
- [4] H. Gest, “Samuel ruben’s contributions to research on photosynthesis and bacterial metabolism with radioactive carbon,” *Photosynthesis research*, vol. 80, pp. 77–83, 02 2004.
- [5] L. Salcedo Camacho, *Tempus Solaris: Algunas nociones sobre la actividad solar, las variaciones seculares del Carbono-14 atmosférico y los Estadios del Isótopo de Carbono*. 05 2011.
- [6] J. Dury, *Dealing with reservoir effects in human and faunal skeletal remains*. PhD thesis.
- [7] G. A. Kovaltsov, A. Mishev, and I. G. Usoskin, “A new model of cosmogenic production of radiocarbon  $^{14}C$  in the atmosphere,” 2012.
- [8] U. IAEA, *Natural Abundance of the Stable Isotopes C, O and H., Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle: Principles and Applications*. may 2011.

- [9] E. Q. Alves, K. D. Macario, F. P. Urrutia, R. P. Cardoso, and C. B. Ramsey, “Accounting for the marine reservoir effect in radiocarbon calibration,” *Quaternary Science Reviews*, vol. 209, pp. 129–138, Apr. 2019.
- [10] P. Ascough and A. Dugmore, “Methodological approaches to determining the marine radiocarbon reservoir effect,” *Progress in Physical Geography*, vol. 29, 12 2005.
- [11] Intergovernmental Panel on Climate Change, *Climate change 2013 - the physical science basis*. Cambridge, England: Cambridge University Press, Mar. 2014.
- [12] Y. M. Bar-On, R. Phillips, and R. Milo, “The biomass distribution on earth,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 115, pp. 6506–6511, May 2018.
- [13] IRSN, *Carbone-14 and the Environment, Radionuclide Fact Sheet*. may 2012.
- [14] M. J. DeNiro and S. Epstein, “Influence of diet on the distribution of carbon isotopes in animals,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 42, pp. 495–506, May 1978.
- [15] T. Gerlach, “Volcanic versus anthropogenic carbon dioxide,” *Eos, Transactions American Geophysical Union*, vol. 92, pp. 201–202, June 2011.
- [16] M. R. Burton, G. M. Sawyer, and D. Granieri, “Deep carbon emissions from volcanoes,” *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 75, pp. 323–354, Jan. 2013.
- [17] J. A. Gallegos Díaz, “Clasificación de las rocas sedimentarias: sugerencias para su aprendizaje, la,” *Enseñanza de las Ciencias de la Tierra*, vol. 3, pp. 154–163, ene. 1996.
- [18] M. Stuiver and T. F. Braziunas, “Modeling atmospheric  $^{14}\text{C}$  influences and  $^{14}\text{C}$  ages of marine samples to 10, 000 BC,” *Radiocarbon*, vol. 35, no. 1, pp. 137–189, 1993.

- [19] A. Hogg, J. Palmer, G. Boswijk, and C. Turney, “High-precision radiocarbon measurements of tree-ring dated wood from new zealand: 195 bc–ad 995,” *Radiocarbon*, vol. 53, no. 3, p. 529–542, 2011.
- [20] F. Petchey, S. Ulm, B. David, I. J. McNiven, B. Asmussen, H. Tomkins, T. Richards, C. Rowe, M. Leavesley, H. Mandui, and J. Stanisic, “<sup>14</sup>C marine reservoir variability in herbivores and deposit-feeding gastropods from an open coastline, papua new guinea,” *Radiocarbon*, vol. 54, no. 3-4, pp. 967–978, 2012.
- [21] W. Libby 12 1908.
- [22] D. J. Donahue, “Radiocarbon analysis by accelerator mass spectrometry,” *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, vol. 143, pp. 235–245, May 1995.
- [23] W. B. Mann, “An international reference material for radiocarbon dating,” *Radiocarbon*, vol. 25, no. 2, p. 519–527, 1983.
- [24] M. E. Wieser and W. A. Brand, “Isotope ratio studies using mass spectrometry,” 1999.
- [25] K. Stenström, G. Skog, E. Georgiadou, J. Genberg, and A. Mellström, “A guide to radiocarbon units and calculations,” 2011.
- [26] W. Mook and J. van der Plicht, “Reporting c-14 activities and concentrations,” *Radiocarbon*, vol. 41, no. 3, pp. 227–239, 1999. Relation: <http://www.rug.nl/fmns-research/cio/index> Rights: University of Groningen, Centre for Isotope Research.
- [27] M. Stuiver and H. A. Polach, “Discussion reporting of 14c data,” *Radiocarbon*, vol. 19, pp. 355 – 363, 1977.
- [28] D. Donahue, T. Linick, and A. Jull, “Isotope-ratio and background corrections for accelerator mass spectrometry radiocarbon measuments,” *Radiocarbon*, vol. 32, 06 2006.
- [29] “Discussion: Reporting and calibration of post-bomb 14c data,” *Radiocarbon*, vol. 46, no. 3, p. 1299–1304, 2004.

- [30] I. Prentice, G. Farquhar, M. Fasham, M. Goulden, M. Heimann, V. Jaramillo, H. Kheshgi, C. Le Quéré, R. Scholes, and D. Wallace, *The carbon cycle and atmospheric carbon dioxide*, pp. 183 – 237. United Kingdom: Cambridge University Press, 2001.
- [31] B. E. Longworth, L. F. Robinson, M. L. Roberts, S. R. Beaupre, A. Burke, and W. J. Jenkins, “Carbonate as sputter target material for rapid  $^{14}\text{C}$  AMS,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 294, pp. 328–334, Jan. 2013.
- [32] T. J. Heaton, P. Köhler, M. Butzin, E. Bard, R. W. Reimer, W. E. N. Austin, C. Bronk Ramsey, P. M. Grootes, K. A. Hughen, B. Kromer, and et al., “Marine20—the marine radiocarbon age calibration curve (0–55,000 cal bp),” *Radiocarbon*, vol. 62, no. 4, p. 779–820, 2020.
- [33] R. F. Keeling, H. D. Graven, L. R. Welp, L. Resplandy, J. Bi, S. C. Piper, Y. Sun, A. Bollenbacher, and H. A. J. Meijer, “Atmospheric evidence for a global secular increase in carbon isotopic discrimination of land photosynthesis,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 114, pp. 10361–10366, Sept. 2017.
- [34] W. S. Broecker, T.-H. Peng, G. Ostlund, and M. Stuiver, “The distribution of bomb radiocarbon in the ocean,” *Journal of Geophysical Research*, vol. 90, no. C4, p. 6953, 1985.
- [35] W. Kutschera, “The versatile uses of the  $^{14}\text{C}$  bomb peak,” *Radiocarbon*, p. 1–14, 2022.
- [36] M. Stuiver, G. W. Pearson, and T. Braziunas, “Radiocarbon age calibration of marine samples back to 9000 cal yr BP,” *Radiocarbon*, vol. 28, no. 2B, pp. 980–1021, 1986.
- [37] A. Barral, B. Gomez, F. Fourel, V. Daviero-Gomez, and C. Lécuyer, “ $\text{CO}_2$  and temperature decoupling at the million-year scale during the cretaceous greenhouse,” *Scientific Reports*, vol. 7, Aug. 2017.
- [38] P. Ascough, G. Cook, A. Dugmore, E. Scott, and S. Freeman, “Influence of mollusk species on marine  $\delta^{14}\text{C}$  determinations,” *Radiocarbon*, vol. 47, 01 2005.

- [39] G. Acosta Ochoa, “Precisión del efecto reservorio para un sitio arqueológico prehistórico en chiapas a partir de materiales contemporáneos,” *Revista de Investigaciones Arqueométricas*, vol. 2, pp. 1–10, 10 2015.
- [40] D. L. Dettman, D. R. Mitchell, G. Huckleberry, and M. S. Foster, “sup14/supc and marine reservoir effect in archaeological samples from the northeast gulf of california,” *Radiocarbon*, vol. 57, no. 5, pp. 785–793, 2015.
- [41] N. Russell, G. T. Cook, P. L. Ascough, and E. M. Scott, “A period of calm in scottish seas: A comprehensive study of  $r$  values for the northern british isles coast and the consequent implications for archaeology and oceanography,” *Quaternary Geochronology*, vol. 30, pp. 34–41, 2015.
- [42] K. A. Hughen, M. G. L. Baillie, E. Bard, J. Warren Beck, C. J. H. Bertrand, P. G. Blackwell, C. E. Buck, G. S. Burr, K. B. Cutler, P. E. Damon, and et al., “Marine04 marine radiocarbon age calibration, 0–26 cal kyr bp,” *Radiocarbon*, vol. 46, no. 3, p. 1059–1086, 2004.
- [43] P. J. Reimer, M. G. L. Baillie, E. Bard, A. Bayliss, J. W. Beck, P. G. Blackwell, C. Bronk Ramsey, C. E. Buck, G. S. Burr, R. L. Edwards, and et al., “Intcal09 and marine09 radiocarbon age calibration curves, 0–50,000 years cal bp,” *Radiocarbon*, vol. 51, no. 4, p. 1111–1150, 2009.
- [44] P. J. Reimer, E. Bard, A. Bayliss, J. W. Beck, P. G. Blackwell, C. B. Ramsey, C. E. Buck, H. Cheng, R. L. Edwards, M. Friedrich, and et al., “Intcal13 and marine13 radiocarbon age calibration curves 0–50,000 years cal bp,” *Radiocarbon*, vol. 55, no. 4, p. 1869–1887, 2013.
- [45] M. Steinthorsdottir and V. Vajda, “Early jurassic (late pliensbachian) CO<sub>2</sub> concentrations based on stomatal analysis of fossil conifer leaves from eastern australia,” *Gondwana Research*, vol. 27, pp. 932–939, Apr. 2015.