MÉTODOS FÍSICO-QUÍMICOS DE DATACIÓN EN BIENES DE INTERÉS CULTURAL

AGUSTÍN GRAU CARLES

MÉTODOS FÍSICO-QUÍMICOS DE DATACIÓN EN BIENES DE INTERÉS CULTURAL

AGUSTÍN GRAU CARLES

Academia BIC
Bienes
Interés
Cultural

© 2013 Agustín Grau Carles

agcarles25@yahoo.es
http://www.academiabic.netau.net

Todos los derechos reservados. No se permite la reproducción total o parcial de este libro, ni su incorporación a un sistema informático, ni su transmisión, sin el permiso previo y por escrito del titular del copyright.

Agradecimientos

Agradezco al Ministerio de Educación, Cultura y Deporte la posibilidad de participar, en años pasados, en proyectos de investigación con grupos multidisciplinares, de los que he podido asimilar la forma de trabajo de ingenieros, químicos, biólogos y geólogos. El conocimiento trasmitido de estas disciplinas me ha ayudado sin duda a la elaboración de este manual, en el que se juntan en muchos casos todas ellas. Deseo expresar mi gratitud a los museos de Ciencias Naturales de Madrid, al de los Orígenes en la antigua casa de San Isidro, al Arqueológico Regional y Nacional, al Paleontológico de Ambrona, al del Instituto Geominero de Madrid, al de la Escuela Superior de Ingenieros de Minas y al Naval de Madrid, por permitirme la publicación de las fotografías que aparecen en el texto. Debo también agradecer a mi padre Agustín Grau Malonda la revisión del texto.

Prólogo

En términos generales, datar consiste en averiguar la edad de algo. Podría ser, por ejemplo, proporcionar una fecha para la formación de un mineral, determinar cuando se esculpió una estatua griega o cuando vivió un animal prehistórico. En este manual se explicarán en detalle los métodos físico-químicos existentes, que pueden emplearse para datar cualquier objeto o material del pasado.

El hecho de conocer la edad de los objetos del pasado es algo intrínseco al ser humano. En general, el visitante de un museo podrá ser ignorante sobre los detalles de la cultura que ha elaborado un objeto, pero deseará conocer al menos de donde procede y su fecha de elaboración aproximada. En realidad, es el mínimo de información que el visitante puede solicitar.

Evidentemente, dar fecha a un objeto puede ser una tarea trivial en el caso de que el arquitecto o artesano la proporcione mediante algún documento o directamente la plasme sobre su obra (epigrafía). La tarea puede ser algo más complicada cuando se trata de comparar la pieza con otras de características similares que hayan sido previamente datadas (tipología). Pero, la tarea de datación puede hacerse verdaderamente compleja, y en ocasiones imposible, cuando se trata de fechar algo de lo que no se cuenta con información adicional o se encuentra absolutamente descontextualizado. Un ejemplo histórico fue la determinación de la edad de la Tierra.

Aunque los intentos de datar la Tierra fueron muchos en el pasado, creyéndose en ocasiones que la fecha estaba completamente resuelta, la tarea fue ingente y llevó siglos en concretarse definitivamente. Hoy se acepta que la Tierra tiene 4.500 millones de años. Sin embargo, esta fecha, como cualquier otro valor empírico está sujeta análisis posteriores según avanza la técnica. Únicamente podemos afirmar que se trata del valor experimental más preciso de los que disponemos hasta el momento.

La datación de la Tierra es el ejemplo por antonomasia que nos permite ilustrar que datar puede ser en ocasiones una tarea extraordinariamente compleja. Los valores medidos pueden ser erróneos, muy controvertidos a pesar de ser correctos e incluso sujetos a variaciones importantes conforme avanza la técnica. La Tabla 0.1 muestra como han ido modificándose las estimaciones sobre la edad de la Tierra a lo largo de la historia.

Tres consideraciones importantes pueden extraerse del contenido de la Tabla 0.1. En primer lugar, confiar únicamente en las fuentes escritas, sin contrastar con la ciencia, proporcionó una edad para la Tierra, tan ridícula desde un punto de vista actual, de 6.000 años. En segundo lugar, aunque todo parezca correcto en una metodología científica, siempre puede existir algún parámetro desconocido que no se ha tenido en cuenta. Lord Kelvin, no incluyó en su modelo la energía suministrada por la desintegración radiactiva de los radioisótopos naturales presentes en el interior de la Tierra, por lo que su modelo, aunque conceptualmente correcto, carece de un parámetro esencial que finalmente deriva en un resultado erróneo. Por último, parece increíble que un dato como la edad de la Tierra no proceda del análisis de un objeto que pueda encontrarse en la Tierra, sino de un objeto exterior, en este caso un meteorito.

Son muchos los tratados de arqueología que distinguen los métodos de datación entre absolutos o relativos. Desde un punto de vista experimental, cualquier método físico-químico de datación puede ser absoluto o relativo dependiendo de la metodología empleada por el investigador que realiza la medida. Aunque un método se considere absoluto, por ejemplo, la datación por radiocarbono, siempre se puede recurrir a un patrón previamente calibrado por otros métodos para realizar la medida. En este caso, la medida sería relativa. Es más, en caso de disponer de un patrón de medida, que se sepa con seguridad bien calibrado, las medidas relativas serán, en la mayoría de los casos, más simples y precisas que las medidas absolutas.

Tabla 0.1. Evolución histórica sobre el valor de la edad de la Tierra

Autor	Año publicacion	Edad propuesta	Fundamento del método
Arzobispo J. Usher	Annales Veteris et Novi Testamenti 1659	4.004 a.C.	Fuente escrita. La Biblia
Conde de Buffon	1779	75.000 a	Modelo a escala estudia el ritmo de enfriamiento de la Tierra
Lord Kelvin	1862	20-400 Ma	Solidificación superficial de un objeto fundido de las dimensiones de la Tierra
C. Darwin	The Origin of the Species 1859	300 Ma	Ritmo de erosión de una colina en el Weald
E. Rutherford y B.B. Boltwood	1907	90-570 Ma	Modelo de desintegración radiactiva para el ^{238}U
A. Holmes	The Age of the Earth 1927	1.600-3.000 Ma	Modelo de desintegración radiactiva para el ^{238}U
C.C. Patterson	1956	4.555 Ma	Datación $^{206}Pb/^{207}Pb$ en meteorito de Cañón del Diablo

Debido a que los métodos físico-químicos de datación generalmente emplean técnicas laboriosas de preparación de muestras y equipos electrónicos sofisticados, tiende a pensarse en ellos como los métodos más precisos y fiables. Conviene aclarar que otros procedimientos, basados en Ciencias como la Biología y la Geología o en disciplinas de Humanidades como la Filología o la tipología, pueden ofrecer al investigador datos indispensables para realizar la datación. La estratigrafía, la bioestratigrafía[i], la palinología[ii], la dendrocronología[iii] o la paleolingüistica[iv], aunque no emplean equipos sofisticados de medida, no han quedado en absoluto obsoletas. Estas modalidades de datación son hoy en día objeto de investigación y constante renovación, como podría ocurrir con cualquier otro método basado en la Física o la Química.

Cabría añadir que muchos de los métodos de datación y caracterización, originalmente desarrollados por físicos o químicos, han ido incorporándose como parte esencial a otras Ciencias. De esta forma, son los mismos geólogos o biólogos los que, con ayuda de ingenieros, desarrollan hoy en día los equipos y las nuevas técnicas de análisis sin la ayuda de físicos o químicos. A este grupo se han adherido recientemente también los arqueólogos. Son ya algunas las escuelas de arqueología en el extranjero que imparten clases prácticas sobre métodos de datación, contando con instalaciones y laboratorios de medida que serían la envidia de cualquier físico experimental.

No estaría de más, no obstante, que, al igual que geólogos, biólogos o arqueólogos han realizado el esfuerzo por incorporar la Física o la Química a sus procedimientos de medida, físicos y químicos conocieran lo mejor posible las aplicaciones a otras disciplinas. La mejora de los procedimientos de medida de muestras biológicas, geológicas o arqueológicas siempre será más asequible a físicos o químicos, que comprenden mejor los fundamentos del método, que a los mismos biólogos, geólogos o arqueólogos, muchas veces más preocupados por las consecuencias de los resultados experimentales, que por el rigor del procedimiento empleado para obtenerlos.

[i] La bioestratigrafía considera el estudio de la edad de los estratos a partir de los restos fósiles que se encuentran en ellos.
[ii] La palinología estudia el pasado a partir de los restos de polen que aparecen en los estratos.
[iii] La dendrocronología utiliza los anillos de crecimiento de los árboles para estudiar el pasado.
[iv] La paleolingüistica considera la evolución de las lenguas como método de estudio del pasado.

Dada la variedad de métodos físico-químicos de datación, consideraremos en primer lugar los basados en la desintegración radiactiva. Dentro de estos distinguiremos entre los de origen cosmogénico y los de origen natural. Seguidamente trataremos los métodos que aplican técnicas dosimétricas para la evaluación de la edad de la muestra. A continuación, estudiaremos los métodos que se ocupan de las variaciones temporales del campo magnético terrestre. Después analizaremos los métodos puramente químicos. Finalmente, detallaremos como puede datarse una muestra después de someterla a reacciones nucleares.

Entendemos por desintegración radiactiva el proceso nuclear por el que un isótopo pasa espontáneamente a otro distinto emitiendo partículas cargadas y, en ocasiones, radiación electromagnética en forma de rayos γ. La palabra desintegración puede llevar a engaño. En realidad el radioisótopo no desaparece, sino que se transforma en otro. Son dos los tipos de desintegraciones radiactivas: beta y alfa.

Cabe preguntarse sobre cual es el criterio para conocer cuando un isótopo es estable o puede sufrir desintegración radiactiva. El hecho es que no se conocen leyes generales. Sin embargo, podemos afirmar que si un isótopo tiene exceso de neutrones, este sufrirá desintegración β^-. Por el contrario, si posee protones en exceso, se producirá captura electrónica y desintegración β^+. Es más, cuanto mayor sea el exceso de protones o neutrones, el periodo de semidesintegración será más corto (siempre que se comparen radioisótopos todos ellos de número másico impar o par). Para ilustrar estas afirmaciones con un ejemplo, hemos comparado los distintos isótopos del yodo en la Tabla 0.2.

Tabla 0.2. Desintegración nuclear y periodo de semidesintegración en distintos isótopos del yodo

Isótopo	Estructura Nuclear	Desintegración	$T_{1/2}$*
^{123}I	exceso de protones	captura electrónica	13,22 h
^{125}I	exceso de protones	captura electrónica	59,39 d
^{127}I	Estable		
^{129}I	exceso de neutrones	β^-	16,1 Ma
^{131}I	exceso de neutrones	β^-	8,02 d
^{133}I	Exceso de neutrones	β^-	20,8 h

* Periodos de semidesintegración tomados de la tabla de valores recomendados por el CEA/LHNB (2012)

Los isótopos radiactivos pueden generarse artificialmente en Centrales Nucleares o mediante aceleradores de iones. En el primer caso, un isótopo estable se somete a un flujo de neutrones, lo que produce la captura de un neutrón por parte del núcleo, generándose un radionucleido que sufre desintegración β^-. La captura de protones se consigue, por otra parte, haciendo colisionar los protones acelerados con isótopos estables, formándose radionucleidos β^+ y de captura electrónica.

Lo isótopos radiactivos tienen aplicaciones muy variadas. En el caso que deseemos usarlos para realizar dataciones, lo que realmente nos interesa es su capacidad de actuar como relojes. El mecanismo de funcionamiento de los relojes radiactivos es muy sencillo. Salvo algunas particularidades, su forma de operar es bastante similar a la de un reloj de arena. Como sabemos el reloj de arena se compone de dos recipientes unidos por un conducto muy fino, de forma que la arena caiga lentamente del recipiente superior al inferior. Para poner a cero el reloj sólo tenemos que situar toda la arena en el recipiente superior. En ese preciso instante comenzará a caer y a llenar el recipiente inferior. La analogía es la siguiente. Supongamos que los granos de arena en el recipiente superior son átomos del isótopo radiactivo ^{n}X , mientras que los granos en el recipiente inferior átomos del isótopo hijo ^{m}Y. Dos formas de saber el tiempo que ha transcurrido consisten en pesar la arena que ha caído al recipiente inferior, o bien, pesar la arena que falta en el recipiente superior. Como veremos ambos métodos se emplean indistintamente. El primero de los casos es la base del método de datación K/Ar, mientras que mediante el segundo puede medirse el tiempo trascurrido en dataciones por radiocarbono.

La comparación de un reloj radiactivo con un reloj de arena es bastante aproximada, excepto en una salvedad. Los relojes radiactivos contienen una sofisticación que no esta presente en los relojes de arena. Para que la analogía sea completa, el reloj de arena debería emitir un chasquido cada vez que un grano de arena pasa por el conducto estrecho que comunica el recipiente superior y el inferior. Esto equivaldría a la emisión de una partícula cargada por parte de isótopo radiactivo. Tendríamos dos métodos completamente diferentes de medir el tiempo: bien pesando la arena en el recipiente inferior o superior, bien contando los chasquidos que emiten los granos de arena al pasar por el estrechamiento. El primero de los métodos sería el utilizado para determinar la cantidad del isótopo radiactivo una muestra mediante un espectrómetro de masas, mientras que el segundo implicaría la utilización de un contador para radiaciones ionizantes.

Los relojes implicados en las técnicas dosimétricas poseen un funcionamiento algo distinto al del reloj de arena que hemos descrito anteriormente. Para visualizarlo es mejor pensar en una cesta, en la que van metiéndose progresivamente con el tiempo, pelotas de ping-pong. Si cada día introducimos, por ejemplo, 3 de estas pelotas en la cesta, al cabo de un tiempo, tendremos un número considerable de pelotas, el cual, por un simple cálculo puede proporcionarnos el tiempo que llevamos introduciendo pelotas en la cesta. Supongamos que al volcar la cesta contamos 384 pelotas. En ese caso el tiempo que ha trascurrido es 128 días. Todas las técnicas dosimétricas están basadas en este mismo principio. La termoluminiscencia, la luminiscencia por estimulación óptica o la resonancia paramagnética de espín, emplean un cociente para medir la edad. En él se divide la dosis total acumulada (paleodosis) entre la dosis anual. Cada una de las técnicas dosimétricas permite medir la dosis total acumulada, mientras que, para conocer la dosis anual se requiere de otros procedimientos de medida o de meras simulaciones por ordenador. En este último caso un observador exterior necesitará conocer el número de pelotas que introducimos diariamente en la cesta.

Las dataciones por medios exclusivamente físicos o quimicos suelen apoyarse en otro tipo de medidas, tanto radiométricas como dosimétricas. Sin embargo, son de inestimable ayuda en multitud de ocasiones. Por ejemplo, la inversión de la polaridad magnética que tuvo lugar hace 780 ka, puede emplearse como frontera temporal en multitud de dataciones. Puede marcar la linea divisoria, como queda reflejado en los yacimientos de Atapuerca, para comparar sedimentos anteriores y posteriores a dicho acontecimiento. La inversión magnética no proporcionará fechas exactas a las unidades estratigráficas, que tendrán que datarse por otros medios radiométricos o dosimétricos, pero constituirá un apoyo muy valioso para verificar que las edades datadas son fiables.

España cuenta con yacimientos arqueológicos y paleontológicos de primera magnitud. Por ello, y a pesar de que los métodos de datación de cada capítulo cuentan con numerosos ejemplos prácticos extraídos de la numerosa bibliografía, se ha considerado apropiado dedicar un último capítulo a algunos de los yacimientos más relevantes de España. Con ello se pretende dar una visión global de como se aborda el problema de las dataciones desde un principio, una vez comenzada la excavación del yacimiento; de lo adecuadas y necesarias que pueden llegar a ser las dataciones en el estudio general de un yacimiento, y de la cantidad de información valiosa que se puede llegar a perder si descuidamos este aspecto.

Agustín Grau Carles

Índice General

Capítulo 1
MÉTODOS DE DATACIÓN QUE TIENEN SU ORIGEN EN LA RADIACIÓN CÓSMICA..1
1.1. RADIOISÓTOPOS GENERADOS EN LA ATMÓSFERA POR LA RADIACIÓN CÓSMICA.....2
1.1.1. Carbono-14.....2
1.1.1.1. Esquema de desintegración del ^{14}C.....3
1.1.1.2. Producción y distribución del ^{14}C 3
1.1.1.3. El reloj radiactivo del ^{14}C.....4
1.1.1.4. Los experimentos de Libby.....7
1.1.1.5. Distorsiones de la escala de tiempos del radiocarbono.....8
1.1.1.6. Equipos de medida.....9
1.1.1.6.1. Contador de centelleo líquido.....9
1.1.1.6.2. Contador proporcional.....9
1.1.1.6.3. Espectrómetro de masas con acelerador (AMS).....10
1.1.1.7. Preparación de muestras.....11
1.1.1.7.1. Centelleo líquido.....11
1.1.1.7.2. Contador proporcional.....12
1.1.1.7.3. AMS.....13
1.1.1.7.4. Pretratamiento de la muestra.....14
1.1.1.8. Método de medida de la edad radiocarbónica convencional.....18
1.1.1.9. Corrección por fraccionamiento isotópico.....20
1.1.1.10. El fondo en medidas radiométricas.....22
1.1.1.11. Otros errores en la edad radiocarbonica convencional.....22
1.1.1.12. El programa CALIB.....23
1.1.1.13. Aplicación de la estadística bayesiana en la datación.....23
1.1.1.14. Datación aplicando la coincidencia de contoneo o 'wiggle-match'.....27
1.1.1.15. Datación de macrofósiles procedentes de plantas.....28
1.1.1.16. Datación de macrofósiles de humanos y animales.....28
1.1.1.17. Datación de restos de pelo.....33
1.1.1.18. Datación de restos de carbón vegetal.....34
1.1.1.19. Datación de restos de cal en morteros empleados en revestimiento de edificios.....35
1.1.1.20. Datación de objetos de acero.....36
1.1.1.21. Datación de restos orgánicos en cerámicas.....37
1.1.1.22. Datación de pinturas rupestres.....37
1.1.1.23. Datación de turbas.....39
1.1.1.24. Datación del contenido orgánico de sedimentos y limos procedentes de ríos y lagos.....41
1.1.1.25. La datación de conchas de moluscos.....41
1.1.1.26. Datación de microfósiles marinos.....42
1.1.1.27. Datación de aguas procedentes de acuíferos.....44
1.1.1.28. Datación de corrientes marinas.....45
1.1.1.29. Incertidumbre en la medida. Intercomparaciones.....47
1.1.1.30. Laboratorios de datación por radiocarbono.....47
1.1.2. Tritio.....47
1.1.2.1. Esquema de desintegración del tritio.....48
1.1.2.2. Producción y distribución del ^{3}H 48
1.1.2.3. El reloj radiactivo del ^{3}H 49
1.1.2.4. Equipos de medida.....54
1.1.2.5. Medida del tritio por procedimientos radiométricos.....55

1.1.2.6. Medida de los isótopos de helio y neón....57
1.1.2.7. Aplicación del método $^{3}H/^{3}He$ a la datación de aguas recientes....58
1.1.2.7.1. Datación de lagos y ríos....58
1.1.2.7.2. Datación de aguas subterráneas....58
1.1.2.7.3. Datación de corrientes marinas....58
1.1.2.7.4. Datación de hielos....59
1.1.2.7.5. Humedad en suelos....59
1.1.2.8. Incertidumbre en las medidas. Intercomparaciones....59
1.1.2.9. Laboratorios de datación de aguas por el método $^{3}H/^{3}He$....59
1.1.3. Cloro-36....60
1.1.3.1. Esquema de desintegración del ^{36}Cl....60
1.1.3.2. Producción y distribución del ^{36}Cl....60
1.1.3.3. El reloj radiactivo del ^{36}Cl 61
1.1.3.4. Equipos de medida....67
1.1.3.5. Preparación de muestras....67
1.1.3.6. Datación de aguas fósiles....68
1.1.3.7. Medida de la concentración [^{36}Cl] en aguas marinas....69
1.1.3.8. Datación de hielos....69
1.1.3.9. La evolución temporal de la concentración de ^{36}Cl....70
1.1.3.10. Incertidumbre en las medidas. Intercomparaciones....70
1.1.3.11. Laboratorios de datación por ^{36}Cl....71
1.1.4. Argón-39....71
1.1.4.1. Esquema de desintegración del ^{39}Ar....71
1.1.4.2. Producción y distribución del ^{39}Ar....72
1.1.4.3. El reloj radiactivo del ^{39}Ar....72
1.1.4.4. Equipos de medida....73
1.1.4.5. Preparación de muestras....74
1.1.4.6. Ejemplos de datación....74
1.1.4.7. Incertidumbre en las medidas. Intercomparaciones....75
1.1.4.8. Laboratorios de datación por ^{39}Ar....75
1.1.5. Kripton-81....75
1.1.5.1. Esquema de desintegración del ^{81}Kr....76
1.1.5.2. Producción y distribución del ^{81}Kr....76
1.1.5.3. El reloj radiactivo del ^{81}Kr 77
1.1.5.4. Equipos de medida....78
1.1.5.4.1. Dispositivos AMS....78
1.1.5.4.2. Trampas de átomos....79
1.1.5.5. Preparación de muestras....81
1.1.5.6. Medida de ^{85}Kr por medios radiométricos....81
1.1.5.7. Datación de aguas fósiles....82
1.1.5.8. Incertidumbre en las medidas....82
1.1.5.9. Laboratorios de datación por ^{81}Kr....82
1.1.6. Yodo-129....83
1.1.6.1. Esquema de desintegración del ^{129}I....83
1.1.6.2. Producción y distribución del ^{129}I....84
1.1.6.3. El reloj radiactivo del ^{129}I....85
1.1.5.4. Equipos de medida....86
1.1.6.5. Preparación de muestras....89
1.1.6.7. Incertidumbre en la medida. Intercomparaciones....91
1.1.6.8. Laboratorios de medida de la concentración de ^{129}I natural en agua....91

1.1.7. Silicio-32.....91
1.1.7.1. Esquema de desintegración del ^{32}Si.....91
1.1.7.2. Producción y distribución del ^{32}Si.....92
1.1.7.3. El reloj radiactivo del ^{32}Si.....94
1.1.7.4. Equipos de medida.....95
1.1.7.5. Preparación de muestras.....95
1.1.7.6. Ejemplos de datación por ^{32}Si.....96
1.1.7.7. Incertidumbre en la medida.....97
1.1.7.8. Laboratorios de datación de aguas y sedimentos por ^{32}Si.....97
1.1.8. Berilio-10.....97
1.1.8.1. Esquema de desintegración del ^{10}Be.....97
1.1.8.2. Producción y distribución del ^{10}Be.....97
1.1.8.3. El reloj radiactivo del ^{10}Be.....98
1.1.8.4. Equipos de medida.....99
1.1.8.5. Preparación de muestras.....100
1.1.8.6. Ejemplos de datación por ^{10}Be.....101
1.1.8.6.1. Datación de sedimentos en mares y lagos.....101
1.1.8.6.2. Datación de suelos.....102
1.1.8.6.3. Estudio de la concentración [^{10}Be] en depósitos de hielo.....103
1.1.8.7. Método de datación para hielos polares basado en la relación $^{10}Be/^{36}Cl$.....103
1.1.8.8. Incertidumbre en la medida.....103
1.1.8.9. Laboratorios de datación de aguas y sedimentos por ^{10}Be.....104
1.1.9. Aluminio-26.....104
1.1.9.1. Esquema de desintegración del ^{26}Al.....105
1.1.9.2. Producción y distribución del ^{26}Al.....105
1.1.9.3. El reloj radiactivo del ^{26}Al.....105
1.1.9.4. Equipos de medida.....106
1.1.9.5. Preparación de muestras.....107
1.1.9.6. Ejemplos de datación por el método $^{26}Al/^{10}Be$.....108
1.1.9.7. Incertidumbre en la medida. Intercomparaciones.....108
1.1.9.8. Laboratorios de datación de aguas y sedimentos por ^{26}Al.....108
1.2. ISÓTOPOS GENERADOS EN METEORITOS POR LA RADIACIÓN CÓSMICA.....109
1.2.1. Datación del tiempo de exposición del meteorito.....112
1.2.2. Datación del tiempo de permanencia del meteorito en la Tierra.....113
1.2.3. Datación del tiempo de exposición empleando isótopos estables de gases nobles.....114
1.2.3.1. Neón-21.....115
1.2.3.2. Helio-3.....117
1.2.3.3. Argón-38.....118
1.2.3.4. El modelo de Singer-Nier para meteoritos de hierro.....119
1.2.3.5. Detección de anomalías en la proporción de gases nobles en meteoritos.....121
1.2.3.6. Métodos de medida de gases nobles en meteoritos.....121
1.2.3.7. Ejemplos de datación de tiempos de exposición con gases nobles.....122
1.2.4.1. Tiempo de exposición a partir de la relación $^{26}Al/^{21}Ne$.....123
1.2.4.4. Tiempo de exposición a partir de la relación $^{36}Cl/^{36}Ar$ 128
1.2.4.5. Tiempo de exposición a partir de la relación $^{41}Ca/^{38}Ar$.....129
1.2.4.5.1. Esquema de desintegración del ^{40}K.....130
1.2.4.5.2. Esquema de desintegración del ^{41}Ca.....131
1.2.4.5.3. Preparación y medida de muestras de ^{41}Ca procedentes de meteoritos para su medida por AMS 132
1.2.4.5.4. Ejemplos de datación por ^{41}Ca del tiempo de exposición en meteoritos.....133

1.2.4.5.5. Incertidumbre en la medida de la concentración [^{41}Ca]. Intercomparaciones.....133
1.2.4.5.6. Laboratorios que miden la concentración de ^{41}Ca en muestras naturales.....133
1.2.4.6. Tiempo de exposición a partir de la concentración [^{40}K] de origen cosmogénico.....133
1.2.5. Histogramas del tiempo de exposición según el tipo de meteorito.....135
1.2.6. Ejemplos de datación del tiempo de permanencia del meteorito en la Tierra.....136
1.3. RADIOISÓTOPOS GENERADOS EN LA LITOSFERA POR LA RADIACIÓN CÓSMICA.....138
1.3.1. Mecanismos de producción de TCN.....139
1.3.2. Aluminio-26 y berilio-10.....143
1.3.2.1. Producción in situ de ^{10}Be y ^{26}Al.....143
1.3.2.2. Proyecto CRONUS.....144
1.3.2.3. Datación del tiempo de exposición en rocas mediante el análisis de la concentración de ^{10}Be y ^{26}Al 144
1.3.2.3.1. Procedimiento de cálculo del tiempo de exposición en rocas.....144
1.3.2.3.2. Modo de empleo del '^{10}Be-^{26}Al exposure age calculator'.....147
1.3.2.3.3. Ejemplos de datación de rocas mediante la medida de la concentración de ^{10}Be o ^{26}Al 149
1.3.2.4. Datación mediante la relación ^{26}Al/^{10}Be de sedimentos sepultados de rocas expuestas a la radiación cósmica.....150
1.3.2.5. Preparación de las muestras de ^{26}Al y ^{10}Be para su medida por AMS a partir de sedimentos sepultados 154
1.3.2.6. Ejemplos de datación por el método ^{26}Al/^{10}Be.....155
1.3.3. Carbono-14.....156
1.3.3.1. Determinación de la tasa de producción de ^{14}C en rocas.....156
1.3.3.2. Datación de rocas expuestas a la radiación cósmica a partir del ^{14}C.....159
1.3.3.3. Método de preparación de muestras de ^{14}C generado en el cuarzo de la roca para su medida por AMS 160
1.3.3.4. Ejemplos de datación de rocas por ^{14}C.....161
1.3.4. Cloro-36.....161
1.3.4.1. Producción del ^{36}Cl.....161
1.3.4.2. Cálculo de la tasa de producción de ^{36}Cl.....162
1.3.4.3. Datación del tiempo de exposición.....164
1.3.4.4. Preparación de muestras de ^{36}Cl a partir de rocas de basalto.....164
1.3.4.5. Ejemplos de datación de rocas mediante ^{36}Cl.....165
1.3.5. Calcio-41.....166
1.3.6. Manganeso-53.....168
1.3.6.1. Esquema de desintegración del ^{53}Mn.....168
1.3.6.2. Producción del ^{53}Mn en rocas de la Corteza terrestre.....169
1.3.6.3. Preparación de muestras de ^{53}Mn para su medida por AMS.....169
1.3.6.4. Medida de muestras de ^{53}Mn por AMS.....170
1.3.7. Helio-3.....170
1.3.7.1. Producción del ^{3}He 170
1.3.7.2. Cálculo del tiempo de exposición.....171
1.3.7.3. Preparación y medida de muestras de ^{3}He 172
1.3.8. Neon-21.....175
1.3.8.1. Producción del ^{21}Ne 175
1.3.8.2. Cálculo del tiempo de exposición.....175
1.3.8.3. Ejemplos de determinación de la componente cosmogénica del ^{21}Ne.....177

Capítulo 2
MÉTODOS DE DATACIÓN BASADOS EN RADIONULEIDOS NATURALES DE VIDA LARGA.....210
2.1. MÉTODO GENERAL DE DATACIÓN PARA RADIOISÓTOPOS NATURALES DE VIDA LARGA.....210

2.2. EL MÉTODO DE DATACIÓN DEL RUBIDIO-ESTRONCIO....212
2.2.1. Esquema de desintegración del ^{87}Rb....214
2.2.2. Datación por el método del Rb-Sr....214
2.2.3. Fraccionamiento isotópico del estroncio....215
2.2.4. Mezclas químicas e isotópicas del estroncio....216
2.2.5. Dataciones ficticias debidas a mezclas isotópicas del estroncio....217
2.2.6. Equipos de medida necesarios para la aplicación del método de datación del Rb-Sr....217
2.2.7. Preparación de muestras en el método de datación del Rb-Sr....219
2.2.8. Ejemplos de aplicación del método de datación del Rb-Sr....219
2.2.8.1. Rocas magmáticas....219
2.2.8.2. Rocas metamórficas....220
2.2.8.3. Rocas sedimentarias....221
2.2.8.4. Meteoritos....222
2.2.8.5. Datación de metales en menas....223
2.2.9. El estroncio en aguas y sedimentos....223
2.2.10. El estroncio en el mar....224
2.3. EL MÉTODO DE DATACIÓN DEL POTASIO-ARGÓN....225
2.3.1. Esquema de desintegración del ^{40}K....226
2.3.2. Datación por el método del K-Ar....226
2.3.3. Equipos de medida necesarios para la aplicación del método de datación del K-Ar....229
2.3.4. Preparación de muestras en el método de datación del K-Ar....230
2.3.5. Ejemplos de aplicación del método de datación del K-Ar a rocas sedimentarias....230
2.4. EL MÉTODO DE DATACIÓN DEL ARGÓN-ARGÓN....231
2.4.1. Datación por el método del ^{40}Ar/^{39}Ar....231
2.4.2. Equipos de medida necesarios para la aplicación del método de datación del Ar/Ar....233
2.4.3. Ejemplos de aplicación del método de datación del Ar/Ar a cráteres de impacto de meteoritos y a rocas volcánicas recientes....234
2.4.4. Ejemplos de aplicación del método de datación del Ar/Ar a rocas sedimentarias....235
2.4.5. Ejemplos de aplicación del método de datación del Ar/Ar a rocas con muy bajo contenido en potasio. .236
2.4.6. Ejemplos de aplicación del método de datación del Ar/Ar en rocas de alto grado de metamorfismo. Datación de menas....236
2.4.7. Ejemplos de aplicación del método de datación del Ar/Ar a la datación de hominidos....236
2.5. EL MÉTODO DE DATACIÓN DEL POTASIO-CALCIO....236
2.4.1. Datación por el método del ^{40}K-^{40}Ca....237
2.5.3. Fraccionamiento isotópico del calcio....237
2.5.4. Equipos de medida necesarios para la aplicación del método de datación del K-Ca....238
2.6. EL MÉTODO DE DATACIÓN DEL SAMARIO-NEODIMIO....239
2.6.1. Esquema de desintegración del ^{147}Sm....240
2.6.2. Datación por el método del Sm-Nd....240
2.6.3. La notación ε-Nd....242
2.6.4. Mezclas isotópicas de estroncio y neodimio....242
2.6.5. Equipos de medida necesarios para la aplicación del método de datación del Sm-Nd....243
2.6.6. Preparación de muestras para la aplicación del método de datación del Sm-Nd....243
2.6.7. Ejemplos de dataciones por el método del Sm-Nd....243
2.7. EL MÉTODO DE DATACIÓN DEL LUTECIO-HAFNIO....244
2.7.1. Esquema de desintegración del ^{176}Lu....245
2.7.2. Datación por el método del Lu-Hf....246
2.7.3. Equipos de medida necesarios para la aplicación del método de datación del Lu-Hf....247
2.7.4. Preparación de muestras para la aplicación del método de datación del Lu-Hf....247
2.7.5. Estudio del granate en procesos metamórficos....248
2.7.6. La aplicación del sistema Lu-Hf sobre el zircón....248

2.7.7. Datación de fluoritas por el método de Lu-Hf....249
2.8. EL MÉTODO DE DATACIÓN DEL RENIO-OSMIO....249
2.8.1. Esquema de desintegración del ^{187}Re....250
2.8.2. Datación por el método del Re-Os....251
2.8.3. Equipos de medida necesarios para la aplicación del método de datación del Re-Os....252
2.8.4. Preparación de muestras para la aplicación del método de datación del Re-Os....252
2.8.5. Ejemplos de dataciones con Re-Os....253
2.9. EL MÉTODO DE DATACIÓN DEL PLATINO-OSMIO....253
2.9.1. Esquema de desintegración del ^{190}Pt 254
2.9.2. Datación por el método del Pt-Os....254
2.10. EL MÉTODO DE DATACIÓN DEL LANTANO-CERIO....255
2.10.1. Esquema de desintegración del ^{138}La....255
2.10.2. Datación por el método del La-Ce....255
2.11. EL MÉTODO DE DATACIÓN DE LAS SERIES RADIACTIVAS NATURALES CON EL ÚLTIMO ELEMENTO DE LA SERIE (PLOMO) 258
2.11.1. Esquemas de desintegración del ^{238}U, ^{235}U y ^{232}Th....259
2.11.2. Datación mediante los métodos del U-Pb, Th-Pb....262
2.11.3. Datación mediante el método Pb-Pb....262
2.11.4. Datación mediante los métodos del U-Pb, Th-Pb y Pb-Pb del zircón....264
2.11.5. Equipos de medida necesarios para la aplicación del método de datación del zircón por U-Pb....266
2.11.6. Preparación de muestras para la aplicación del método de datación del zircón por U-Pb....267
2.11.7. Ejemplos de datación por U-Pb, U-Th, Pb-Pb de otros minerales....267
2.11.8. La datación de la galena por el método Pb-Pb....268
2.11.9. Determinación de la edad de la Tierra por el método Pb-Pb....269
2.11.10. Ejemplos de datación de la galena por el método Pb-Pb....269

Capítulo 3
MÉTODOS DE DATACIÓN BASADOS EN EL DESEQUILIBRIO DE LAS SERIES DEL URANIO Y EL TORIO....288
3.1. LA DATACIÓN POR EL MÉTODO ^{230}Th/^{232}Th....288
3.1.1. Esquema de desintegración del ^{230}Th....289
3.1.2. Datación por el método del ^{230}Th/^{232}Th....289
3.2. LA DATACIÓN POR EL MÉTODO ^{230}Th/^{238}U....290
3.2.1. Datación por el método de la relación ^{230}Th/^{238}U....290
3.2.2. Observación del efecto de Miliankovitch en las terrazas de coral de las islas Barbados....292
3.2.3. Datación de dentaduras de Homo neanderthalensis y Homo sapiens de lugares y épocas próximas....293
3.2.4. Datación de espeleotemas....294
3.2.5. Datación de turbas....294
3.2.6. Datación más precisa mediante la resolución numérica de un sistema de ecuaciones no lineales....295
3.2.7. El caso especial de la datación de huesos....296
3.2.8. Equipos de medida y preparación de muestras para dataciones por el método ^{230}Th/^{238}U....297
3.2.9. Datación de rocas volcánicas....298
3.3. LA DATACIÓN EMPLEANDO ISÓTOPOS DEL RADIO....299
3.3.1. Esquemas de desintegración del ^{226}Ra, ^{223}Ra, ^{224}Ra y ^{228}Ra....300
3.3.2. La datación por el método ^{226}Ra/Ba....301
3.3.3. Dataciones por el método ^{228}Ra/ ^{228}Th....302
3.3.4. La datación por el método ^{228}Ra/^{226}Ra....303
3.3.5. Equipos de medida del radio....303
3.4. LA DATACIÓN EMPLEANDO ISÓTOPOS DEL PROTACTINIO....303
3.4.1. Esquema de desintegración del ^{231}Pa....304

3.4.2. La datación por el método $^{230}Th/^{231}Pa$....304
3.4.3. La datación por el método $^{231}Pa/^{235}U$ en carbonatos....305
3.5. LA DATACIÓN EMPLEANDO EL ^{210}Pb....306
3.5.1. El esquema de desintegración del ^{210}Pb....306
3.5.2. La determinación de la velocidad de sedimentación mediante el ^{210}Pb....306

Capítulo 4
MÉTODOS DE DATACIÓN BASADOS EN LA GENERACIÓN DE ^{4}He....310
4.1. LA DATACIÓN POR EL MÉTODO (U-Th)/He....310
4.1.1. Determinación de la cantidad de helio en función del uranio y torio....310
4.1.3. La difusión del helio en los minerales....311
4.1.4. Termocronometría....313
4.1.5. Equipos de medida....314

Capítulo 5
MÉTODOS DE DATACIÓN BASADOS EN RADIONUCLEIDOS EXTINTOS....317
4.1. EL DESCUBRIMIENTO DE J. REYNOLDS....317
4.2. DATACIONES A PARTIR DEL MÉTODO DEL YODO-XENON....318
4.2. DATACIONES DESTACABLES A PARTIR DE OTROS RADIONUCLEDOS EXTINTOS....319

Capítulo 6
MÉTODOS DE DATACIÓN BASADOS EN DAÑO POR RADIACIÓN....323
6.1. DATACIÓN POR TERMOLUMINISCENCIA (TL)....323
6.1.1. Mecanismo físico básico de la termoluminiscencia....323
6.1.2. Características del pico de luminiscencia....327
6.1.3. Método de recombinación isoterma....328
6.1.4. Determinación experimental de la energía de activación mediante calentamiento lineal....330
6.1.5. Rango de dosis acumulada en piezas cerámicas....330
6.1.6. Estabilidad de la energía por termoluminiscencia acumulada....332
6.1.7. Extinción térmica....333
6.1.8. Calibración del cuarzo como dosímetro de termoluminiscencia....333
6.1.9. Métodos de determinación de la dosis arqueológica....334
6.1.9.1. Método de la inclusión de cuarzo....334
6.1.9.2. Método de grano fino....337
6.1.9.3. Método pre-dosis....340
6.1.9.4. Método de la dosis regenerativa de una única alícuota (SAR)....341
6.1.10. Determinación de la dosis anual....342
6.1.10.1. Métodos indirectos....343
6.1.10.2. Métodos directos....344
6.1.11. Influencia de la humedad en la dosis anual de cerámicas....345
6.1.12. Efecto de foto-transferencia....345
6.1.13. Dataciones por TL en distintos materiales....345
6.1.13.1. Cerámica de terracota....346
6.1.13.2. Porcelana....346
6.1.13.3. Ladrillos....346
6.1.13.4. Esculturas de bronce....347
6.1.13.5. Sílex sometido a calentamiento....347
6.1.13.6. Meteoritos....347
6.1.13.7. Sedimentos....348
6.1.13.8. Sedimentos de ceniza volcánica....348

6.2. DATACIÓN POR LUMINISCENCIA ESTIMULADA ÓPTICAMENTE (OSL).....348
6.2.1. El protocolo de medida SAR.....349
6.2.3. Borrado por la luz solar (bleaching).....351
6.2.4. Precalentamiento de la muestra.....351
6.2.5. Errores en la dosis equivalente.....351
6.2.6. Ejemplos de datación de sedimentos en Arqueología y Geología.....351
6.3. DATACIÓN POR LUMINISCENCIA ESTIMULADA EN EL INFRARROJO (IRSL).....353
6.3.1. Corrección del debilitamiento anómalo en IRSL.....353
6.3.2. Equipo de medida de IRSL.....354
6.3.3. Particularidades sobre la señal IRSL.....354
6.3.4. Protocolo SAR en IRSL para eliminar el debilitamiento anómalo.....354
6.3.5. Ejemplos de datación de feldespatos por IRSL.....355
6.4. DATACIÓN POR RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA (EPR o ESR).....355
6.4.1. Principio físico de la ESR.....356
6.4.2. Señales ESR.....357
6.4.3. Versión pulsada de la ESR.....359
6.4.4. Preparación de muestras y equipo.....359
6.4.5. Ejemplos de dataciones por ESR.....360
6.4.5.1. Corales.....360
6.4.5.2. Conchas de moluscos y caracoles.....360
6.4.5.3. Espeleotemas.....360
6.4.5.4. Huesos.....361
6.4.5.5. Esmalte en dientes.....361
6.5. DETECTORES DE HUELLAS DE PARTICULAS.....362
6.5.1. Formación de las huellas.....362
6.5.2. Revelado de las huellas.....363
6.5.3. Revelado electroquímico.....363
6.6. DATACIONES MEDIANTE HUELLAS DE FISIÓN.....364
6.7. HUELLAS DE RETROCESO POR EMISIÓN DE PARTÍCULAS ALFA 364
6.8. DATACIÓN DE ESPELEOTEMAS CON DETECTORES SSNTD PLÁSTICOS.....365

Capítulo 7
MÉTODOS DE DATACIÓN BASADOS EN LA FÍSICA.....372
7.1. PALEOMAGNETISMO.....372
7.1.1. Principios básicos del paleomagnetismo.....372
7.1.2. Tipos de gránulos superparamagnéticos.....373
7.1.2.1. Los óxidos de hierro.....373
7.1.2.1 Causas de la superparamagnetización.....374
7.1.3. Recogida de muestras y su medida en estudios paleomagnéticos.....375
7.1.4. Eliminación de la magnetización secundaria.....378
7.1.5. La tectónica de placas y el paleomagnetismo.....378
7.1.6. La inversión magnética.....379
7.1.7. Datación por paleomagnetismo.....380
7.1.8. Datación por arqueomagnetismo.....381
7.2. PALEOTERMÓMETRO A PARTIR DE LA RELACIÓN DE ISÓTOPOS ESTABLES 18O/16O.....381

Capítulo 8
MÉTODOS DE DATACIÓN BASADOS EN LA QUÍMICA.....387
8.1. EL TEST DE F-U-N.....387
8.2. LA HIDRATACIÓN DE LA OBSIDIANA 388

8.3. EL MÉTODO DE REHIDROXILACIÓN....391
8.4. METODOS DE DATACIÓN DE BARNICES ACUMULADOS SOBRE ROCAS DEL DESIERTO....393
8.5. DATACIÓN POR RACEMIZACIÓN DE AMINOÁCIDOS....394
8.5.1. Algoritmo de racemización de aminoácidos....396
8.5.2. Preparación y equipos de medida de racemización de aminoácidos....398
8.5.3. Ejemplos de datación por racemización de aminoácidos....399

Capítulo 9
DATACIONES EN YACIMIENTOS PALEÓTOLOGICOS EN ESPAÑA....404
9.1. LOS YACIMIENTOS DE LA SIERRA DE ATAPUERCA....404
9.1.1. La Sima del Elefante....406
9.1.2. La Sima de los Huesos....407
9.1.3. La Gran Dolina....408
9.1.4. La Galería....410
9.2. EL YACIMIENTO DE LA CUEVA-ABRIGO DE BAJONDILLO EN TORREMOLINOS....411
9.3. LOS YACIMIENTOS DE CERRO DE LOS BATALLONES....412
9.4. LOS YACIMIENTOS DE LAS TERRAZAS DEL MANZANARES....415
9.5. LOS YACIMIENTOS DE TORRALBA Y AMBRONA....422
9.6. LOS LAGERSTÄTTEN DE LAS HOYAS (CUENCA) Y LIBROS (TERUEL)....424
9.7. EL YACIMIENTO DE LA CUEVA DE ALTAMIRA....427

Apéndice A
LA DESINTEGRACIÓN RADIACTIVA....433
A.1. TIPOS DE DESINTEGRACIÓN RADIACTIVA....434
A.2. ECUACIÓN DE LA DESINTEGRACIÓN RADIACTIVA....436
A.3. CADENAS DE DESINTEGRACIÓN RADIACTIVA....437
A.4. LAS REACCIONES NUCLEARES....438
A.5. ACTIVACIÓN NEUTRÓNICA....439
A.6. LA FISIÓN NUCLEAR....439

Apéndice B
EQUIPOS DE DETECCIÓN DE RADIACIONES IONIZANTES....442
B.1. DETECTORES DE IONIZACIÓN DE GAS....442
B.2. DETECTORES DE CENTELLEO....443
B.3. DETECTORES DE SEMICONDUCTOR....445
B.4. DETECTORES DE TRAZAS DE PARTÍCULAS....446

Apéndice C
ESPECTROMETRÍA DE MASAS....449
C.1. PRINCIPIOS DE LA ESPECTROMETRÍA DE MASAS....449
C.2. FUENTES DE IONES....449
C.3. ANALIZADOR DE MASAS....452
C.4. DETECTORES DE IONES....453
C.5. ESPECTROMETRÍA DE MASAS Y CROMATROGRAFÍA....454

Apéndice D
NOCIONES BÁSICAS DE GEOFÍSICA....457
D.1. LA TIERRA EN EL SISTEMA SOLAR....457
D.2. LA COMPOSICIÓN DE LA TIERRA....458
D.3. ROTACIÓN, PRECESIÓN Y LA GRAVEDAD TERRESTRE....459

D.4. TECTÓNICA DE PLACAS....459
D.5. LAS ONDAS SÍSMICAS Y EL INTERIOR DE LA TIERRA....461
D.6. PROPIEDADES TÉRMICAS DE LA TIERRA....462
D.7. EL CAMPO GEOMAGNÉTICO TERRESTRE....463
D.8. EL VULCANISMO DE LA TIERRA....466

Apéndice E
MINERALES....469
E.1. LOS CRISTALES Y SU MORFOLOGÍA....469
E.2. SIMETRÍAS....470
E.3. SISTEMAS CRISTALOGRÁFICOS Y ESTRUCTURA RETICULAR....471
E.4. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS MINERALES....471
E.5. METODOS DE IDENTIFICACIÓN MINERALÓGICA....475
E.6. CLASIFICACIÓN DE LOS MINERALES. EJEMPLOS....476

Apéndice F
ROCAS....480
F.1. ROCAS MAGMÁTICAS....481
F.1.1. El proceso magmático....481
F.1.2. Clasificación de las rocas magmáticas....482
F.1.3. Ejemplos de las rocas magmáticas....482
F.2. ROCAS METAMÓRFICAS....482
F.2.1. El proceso metamórfico....485
F.2.2. Clasificación de las rocas metamórficas....485
F.2.3. Ejemplos de las rocas metamórficas....486
F.3. ROCAS SEDIMENTARIAS....487
F.3.1. El proceso sedimentario....487
F.2.2. Clasificación de las rocas sedimentarias....487
F.2.3. Ejemplos de las rocas sedimentarias....487
F.4. EL CICLO PETROGÉNICO....487

Apéndice G
NOCIONES BÁSICAS DE PALEONTOLOGÍA....492
G.1. EL PROCESO DE FOSILIZACIÓN....495
G.2. CLASIFICACIÓN TAXONÓMICA....496
G.3. VARIABILIDAD EN LAS ESPECIES Y EVOLUCIÓN....499
G.4. EL ORIGEN DE LA VIDA....500
G.5. EVOLUCIÓN A ORGANISMOS PLURICELULARES....503
G.6. EXTINCIONES MASIVAS....503
G.7. EJEMPLOS DE LOS FÓSILES....503
G.8. PALINOLOGÍA....503
G.9. MICROFÓSILES....504
G.10. BIOESTRATIGRAFÍA....504
G.11. BIOGEOGRAFÍA....504
G.12. PALEOANTROPOLOGÍA....505

Apéndice H
NOCIONES BÁSICAS DE BIOLOGÍA....522
H.1. LA BIOQUÍMICA DE LA VIDA....523
H.2. LOS GLÚCIDOS....524

H.3. LOS ÁCIDOS GRASOS: LÍPIDOS Y GRASAS....524
H.4. LOS AMINOÁCIDOS: PROTEÍNAS....524

Apéndice I
DOSIMETRÍA DE RADIACIONES IONIZANTES....526
I.1. FOTODOSIMETRÍA....526
I.2. DOSIMETRÍA QUÍMICA FRICKE....526
I.3. TERMOLUMINISCENCIA (TL)....527
I.4. LUMINISCENCIA ESTIMULADA ÓPTICAMENTE (OSL)....527
I.5. RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA (EPR)....528

Apéndice J
NORMATIVA LEGAL EN LOS BIENES DE INTERÉS CULTURAL....531

Apéndice K
INSTRUMENTOS DE POSICIONAMIENTO GEOGRÁFICO PREVIOS AL SIGLO XX. 535
K.1. LA BRÚJULA Y EL GIROCOMPÁS....536
K.2. LAS CORREDERAS....536
K.3. EL ASTROLABIO, EL CUADRANTE, EL ANILLO ASTRONÓMICO Y LA BALLESTILLA....537
K.4. EL OCTANTE, EL QUINTANTE Y EL SEXTANTE....541
K.5. EL TEODOLITO....541
K.6. DEL GNOMON AL ASTROLABIO....541

Apéndice L
UTILIZACIÓN DEL GPS, PLANIMETRÍA Y REPRESENTACIÓN TOPOGRÁFICA DE SIMAS Y CUEVAS....545
L.1. COMPONENTES ESENCIALES DEL GPS....545
L.2. FUNCIONAMIENTO DEL GPS....546
L.3. APLICACIONES PRÁCTICAS DEL GPS....546
L.4. PLANIMETRÍA DE YACIMIENTOS....547
L.5. TOPOGRAFIADO DEL INTERIOR DE UNA SIMA....549

Apéndice M
PRINCIPIOS BÁSICOS DE QUÍMICA ANALÍTICA....552
M.1. CONCEPTOS BÁSICOS....552
M.2. CALIBRACIONES....554
M.3. LAS MEMBRANAS DE SELECCIÓN Y LA ECUACIÓN DE NERNST....554
M.4. LA QUÍMICA DEL EQUILIBRIO....555
M.5. LA VELOCIDAD EN LAS REACCIONES QUÍMICAS....556
M.6. RECOGIDA, CONSERVACIÓN Y PRETRATAMIENTO....556
M.7. MÉTODOS GRAVIMÉTRICOS....558
M.8. MÉTODOS VOLUMÉTRICOS....559
M.9. MÉTODOS ESPECTOSCÓPICOS ÓPTICOS....559
M.10. MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS Y ELECTROFORÉTICOS....560

Apéndice N
ESTADÍSTICA Y ERRORES....563
N.1. VALOR MEDIO Y MEDIDA DE LA DISPERSIÓN....563
N.2. VALORACIÓN DE LOS DISTINTOS ERRORES EXPERIMENTALES....564
N.3. DISTRIBUCIÓN DE LOS RESULTADOS DE LAS MEDIDAS....564

N.4. INCERTIDUMBRE....565
N.5. LÍMITE DE DETECCIÓN....565
N.6. ACTIVIDAD SIGNIFICATIVA MÍNIMA Y ACTIVIDAD VERDADERA MÍNIMA DETECTABLE EN MEDIDAS RADIACTIVAS....566

Apéndice O
FÍSICA DEL MAGNETISMO....571
O.1. DEFINICIÓN DE CAMPO MAGNÉTICO H....571
O.2. DEFINICIÓN DE INDUCCIÓN MAGNÉTICA B....571
O.3. MOMENTO DIPOLAR MAGNÉTICO μ....571
O.4. MAGNETIZACIÓN M....572
O.5. RELACIÓN ENTRE LA INDUCCIÓN MAGNÉTICA B EN FUNCIÓN DEL CAMPO MAGNETICO H .574

Apéndice P
RELATIVIDAD ESPECIAL....576

Apéndice Q
ABSORCIÓN LINEAL DE URANIO EN HUESOS. RESOLUCIÓN DEL SISTEMA DE ECUACIONES DIFERENCIALES....578

TABLAS....582

LIBROS CONSULTADOS....595

LIBROS DE DIVULGACIÓN CIENTÍFICA CONSULTADOS....595

TESIS CONSULTADAS....596

LISTA DE ACRÓNIMOS....597

Capítulo 1

MÉTODOS DE DATACIÓN QUE TIENEN SU ORIGEN EN LA RADIACIÓN CÓSMICA

Los isótopos radiactivos pueden generarse artificialmente en el laboratorio colisionando neutrones o protones con isótopos estables. Por otro lado, la interacción de radiación cósmica con isótopos estables es también un mecanismo natural de producción de radioisótopos. Las reacciones nucleares implicadas son similares a las que se emplean artificialmente, aunque las limitaciones en el tipo de isótopos diana y en la radiación incidente hacen que exista un número mucho más reducido de posibilidades, si lo comparamos con la generación artificial de radioisótopos.

Los tipos de radiación que forman parte de la radiación cósmica y su espectro de energías son muy amplios. Por lo que se refiere a la radiación electromagnética, procedentes del espacio exterior, llegan a la Tierra desde ondas de radio hasta radiación γ. Gran parte de esta radiación electromagnética procede del Sol. En particular, y por su importancia, recibimos del Sol luz en el visible, fácilmente detectable por el ojo humano. Junto con la luz en el visible también llega a la Tierra radiación ultravioleta y en el infrarrojo. El espectro de radiación solar coincide con el de un cuerpo incandescente a elevada temperatura. Hablando en términos físicos está relacionada con la emisión del cuerpo negro a 5.700 K (temperatura solar de la fotoesfera). El Sol también emite radiación en el rango de radiofrecuencias y rayos x, cuando se producen movimientos violentos de plasma como consecuencia de las erupciones solares. La radiación γ no es de procedencia solar. Los astrónomos han detectado objetos generadores de radiación γ muy energética en puntos concretos de nuestra Galaxia, como la constelación del Cisne, pero los mecanismos que originan dicha radiación γ, de energía mayor que cualquiera de las producidas artificialmente en la Tierra, se están investigando actualmente.

Además de la radiación electromagnética, también llega a la Tierra, procedente del espacio exterior, radiación en forma de partículas cargadas. Estas partículas son en su mayoría protones (89%), partículas α (10%) y otro tipo de iones más pesados (1%). Los campos eléctricos producidos por la actividad de la corona solar son capaces de acelerar protones hasta velocidades de escape en torno a 600 km s^{-1}. Estos protones constituyen una masa ingente de miles de millones de toneladas por hora (aunque minúscula comparada con la masa del Sol) que abandona el Sol en forma de viento solar. Las erupciones solares son también responsables de la emisión de protones de energía de hasta 100 MeV. De origen distinto al Sol son los nucleones (principalmente protones) que llegan a las capas exteriores de la atmósfera terrestre con energías desde unas decenas de GeV hasta energías asombrosamente elevadas como 10^{20} eV. A dicha radiación se la denomina Radiación Cósmica Galáctica (Galactic Cosmic Radiation, GCR).

Varios son los mecanismos que impiden que parte de toda esa radiación exterior, tanto electromagnética como de partículas cargadas, consiga llegar a la superficie terrestre. Por una parte, el campo magnético terrestre impide que el viento solar y muchas de las partículas cargadas expulsadas por las erupciones solares lleguen siquiera a alcanzar la atmósfera terrestre. No obstante, algunas de ellas, las más energéticas consiguen interaccionar con la atmósfera siguiendo las líneas del campo magnético, originando en ocasiones las auroras boreales. El viento solar en si mismo constituye una barrera contra la Radiación Cósmica Galáctica. Únicamente los nucleones de mucha energía, de decenas de GeV, consiguen atravesar la helioesfera y alcanzar la atmósfera terrestre.

Asimismo, la atmósfera terrestre constituye un blindaje excepcional contra la radiación cósmica.[1] Gracias a la atmósfera terrestre, las partículas cargadas de la radiación cósmica primaria pierden energía en sus colisiones con los átomos atmosféricos y no llegan a la superficie terrestre. Tampoco la radiación γ puede llegar a la superficie terrestre. Su interacción con la atmósfera genera una cascada de pares electrón/positrón, que son rápidamente absorbidos por la misma atmósfera. No obstante, la colisión de la radiación cósmica primaria más energética con los átomos de la atmósfera da lugar a reacciones nucleares que generan nuevas partículas secundarias y nuevos isótopos. Los isótopos así generados se difunden por la atmósfera y pueden llegar a formar parte de los materiales de la corteza terrestre, mediante la absorción por parte de organismos vivos, como las plantas (caso del ^{14}C), o por fenómenos atmosféricos, como la precipitación (caso del ^{36}Cl).

Algunas partículas secundarias, generadas gracias a las reacciones nucleares de las partículas primarias con los átomos de la atmósfera, consiguen alcanzar la superficie terrestre. Una de ellas, la más abundante, es el muón. El muón se genera al colisionar protones muy energéticos (centenares de GeV) con los átomos de la atmósfera. Se trata de una partícula similar al electrón, aunque mucho más masiva (unas 200 veces más masiva). Debido a su masa, el muón no pierde su energía cinética tan rápidamente como el electrón por radiación de frenado y puede alcanzar la superficie terrestre e incluso adentrarse centenares de metros dentro de la Corteza. Aunque la vida media de un muón en reposo es muy corta (2×10^{-6} s), esta puede prolongarse considerablemente debido a que alcanza velocidades relativistas. La radiación cósmica secundaria que llega a la superficie de la Tierra (como es el caso de los muones) es capaz de generar radioisótopos en su interacción con los materiales que componen la Corteza terrestre.

En los apartados sucesivos nos centraremos en los radionucleidos generados por la radiación cósmica en su interacción con la Tierra. Diferenciaremos, no obstante, entre los radioisótopos generados en la atmósfera y los producidos en la litosfera.

1.1. RADIOISÓTOPOS GENERADOS EN LA ATMÓSFERA POR LA RADIACIÓN CÓSMICA

Denominamos nucleido cosmogénico atmosférico a todo aquel radioisótopo producido por la interacción de radiación cósmica (primaria o secundaria) con átomos presentes en la atmósfera. Una vez creado el radioisótopo, este se difunde por la atmósfera, para posteriormente, debido a fenómenos atmosféricos como precipitaciones en forma de lluvia o nieve, o a la captación de los seres vivos, incorporarse a la Corteza terrestre. La medida de la concentración de nucleidos cosmogénicos atmosféricos como el ^{3}H, el ^{32}Si y el ^{36}Cl suele destinarse a la datación de aguas subterráneas, glaciares y cierto tipo de rocas sedimentarias. Por otro lado, la medida de la concentración de ^{14}C o ^{10}Be permite datar seres vivos que han fallecido, o que han dejado de incorporar estos radionucleidos en ciertas partes de éste, como por ejemplo el ^{14}C, en los anillos interiores de un árbol.

1.1.1. Carbono-14

La datación por ^{14}C considera la medida de la variación de la concentración del isótopo radiactivo ^{14}C frente al estable ^{12}C, o la variación en la actividad radiactiva del ^{14}C como un indicador del tiempo transcurrido desde que el ser vivo al que pertenece la muestra dejó de incorporar carbono, bien debido a su muerte o a cualquier otra causa.

[1] En lo que se refiere a la radiación electromagnética procedente del Sol, el ozono atmosférico absorbe la radiación ultravioleta más dañina, incompatible con la existencia de la vida.

1.1.1.1. Esquema de desintegración del ^{14}C

El ^{14}C se desintegra al isótopo estable ^{14}N emitiendo una partícula β^- (Fig.1.1), cuya energía cinética puede variar entre 0 y 156,46 keV según la distribución de Fermi. Por lo que se refiere al periodo de semidesintegración, es decir el tiempo necesario para que se desintegren la mitad de átomos de ^{14}C, el valor mayoritariamente aceptado por geólogos y arqueólogos es de 5.730 años. Este es el valor medio de tres determinaciones experimentales (Hughes y Mann, 1964). Sin embargo, el periodo de semidesintegración de Libby ($T_{1/2}$=5.568 años) sigue utilizándose, sobre todo en lo que se refiere a las correcciones por distorsiones en la escala de tiempos producidas por la variación de la concentración de ^{14}C atmosférico. Por otra parte, los especialistas en metrología de radionucleidos (mayoritariamente físicos y químicos) suelen tomar el valor recomendado por las tablas de radionucleidos del CEA/LNHB (2012), que proponen como periodo de semidesintegración 5.700 años.

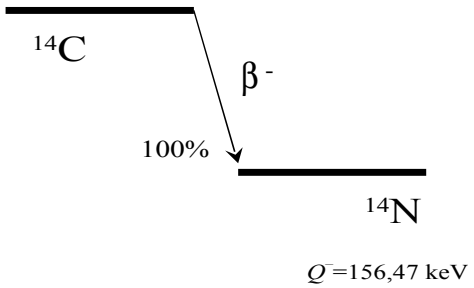


Fig.1.1. Esquema de desintegración del ^{14}C

1.1.1.2. Producción y distribución del ^{14}C

Como hemos visto, la partícula cargada por excelencia, constituyente de la radiación cósmica primaria, es el protón. Si el protón posee una energía mayor que 50 MeV, al colisionar con los átomos de la atmósfera, puede fraccionar los átomos en multitud de partículas más ligeras, entre las que suele encontrarse el neutrón. Esta reacción nuclear se denomina con el nombre de espalación. Si el neutrón generado por espalación, después de sucesivas colisiones con los átomos circundantes, se termaliza[2], puede llegar a interaccionar con un núcleo de nitrógeno, particularmente abundante en la atmósfera, dando lugar a la reacción:

$$^{14}N + n \rightarrow {}^{14}C + {}^{1}H \qquad (1.1)$$

Puesto que los protones de la radiación cósmica primaria siguen las líneas del campo magnético terrestre, la producción de ^{14}C es máxima en los Polos y mínima en el Ecuador. La producción de ^{14}C también varía según la altitud. Esta es máxima a unos 15 km, decrece al 3% de ese valor máximo a unos 3 km, y se reduce a tan solo el 0,3% a nivel del mar. Los átomos de ^{14}C se combinan con el oxígeno dando lugar a dióxido de carbono ($^{14}CO_2$). La posterior difusión del dióxido de carbono en la atmósfera es lo suficientemente eficiente como para poder asumir que el ^{14}C se encuentra uniformemente distribuido en la atmósfera en cualquier momento.

[2] Pierde energía cinética

El dióxido de carbono que contiene ^{14}C es químicamente indistinguible de los dióxidos de carbono que contienen los isótopos estables del carbono (^{12}C, ^{13}C). De esta forma, las plantas al realizar la fotosíntesis, deberían incorporar el ^{14}C en la misma proporción isotópica. Posteriormente, los animales al comer las plantas deberían hacer lo propio. El resultado es que todo ser vivo de la biosfera debería contener la misma proporción isotópica. Sin embargo, la conservación de la proporción isotópica no es rigurosamente cierta. Las plantas durante la fotosíntesis tienden a incorporar los isótopos de carbono más ligeros en una proporción sensiblemente mayor que los pesados. Esta peculiaridad se denomina fraccionamiento isotópico, y también se produce, aunque en menor medida, al alimentarse los herbívoros de las plantas o los carnívoros de otros animales. Se estima que la concentración de ^{14}C frente a ^{12}C es en las plantas aproximadamente 3,6% menor que en la atmósfera.

En los océanos se produce una difusión del dióxido de carbono similar a la de la atmósfera. Los carbonatos de los seres vivos que viven en el mar incorporan el dióxido de carbono oceánico, conservando la proporción isotópica entre ^{14}C y ^{12}C. Al igual que sucede con los seres vivos terrestres, en el mar se produce fraccionamiento isotópico. En este caso, con un enriquecimiento de aproximadamente un 1,4%. Cuando se pretende datar restos de seres vivos que vivieron en el mar pueden aparecer otros efectos adicionales, que suelen modificar la concentración de ^{14}C y ^{13}C de la muestra. Sobre estas particularidades hablaremos más adelante.

La mayor parte de la reserva de ^{14}C natural se encuentra almacenada en el mar (93%) y en la biosfera (5%). Únicamente el 2% restante se encuentra almacenado en la atmósfera. Dos acontecimientos en los últimos 200 años han tenido una importancia singular en la variación de la concentración de ^{14}C en la atmósfera. El primero tiene que ver con la Revolución Industrial. Se estima que la concentración de ^{14}C en la atmósfera disminuyó un 20% como consecuencia de la emisión de dióxido de carbono procedente de la combustión de combustibles fósiles, desde 1855-1864. De ese 20% de variación, un 85% se atribuye a causas humanas, mientras que el 15% restante tiene que ver con causas naturales (Stuiver y Quay, 1981). El segundo acontecimiento es consecuencia de las pruebas nucleares realizadas en la década de los años 50 del pasado siglo. Entre 1950-1963, se estima que la concentración de ^{14}C en la atmósfera aumentó en un 100% en el Hemisferio Norte y en un 70% en el Hemisferio Sur. De 1963 a la actualidad, se han recuperado prácticamente los niveles de concentración de ^{14}C en la atmósfera de 1950 (Levin y col., 1980).[3]

1.1.1.3. El reloj radiactivo del ^{14}C

El tiempo cero del reloj radiactivo se fija cuando el ser vivo muere y deja de incorporar ^{14}C. En algunos casos el ser vivo no necesita morir para que una parte de este deje de incorporar ^{14}C. Es el caso de los árboles, donde únicamente el anillo más externo incorpora el ^{14}C atmosférico. Inmediatamente después del tiempo cero el número de átomos de ^{14}C disminuye con el tiempo según la ley de desintegración radiactiva:

$$N = N_0 e^{-\lambda t}, \qquad (1.2)$$

en la que N_0 es el número inicial de átomos de ^{14}C para t=0, λ es la constante de desintegración radiactiva y N es el número de átomos de ^{14}C transcurrido un tiempo t. Por otra parte, el número de átomos de ^{14}C que se han desintegrado después de un tiempo t sería:

$$N_0 - N = N_0\left(1 - e^{-\lambda t}\right). \qquad (1.3)$$

[3] en 1980 era sólo un 30% superior a 1950

Comparando la Ecuación (1.3) con el sofisticado reloj de arena a que hemos aludido en el Prólogo, podríamos saber el tiempo transcurrido contando los chasquidos que produce cada grano de arena al pasar por el estrechamiento entre los dos recipientes. La Ecuación (1.2) nos proporcionaría directamente como varía el número de granos de arena en el recipiente superior con el tiempo.

Si despejamos t en la Ecuación (1.2) obtenemos:

$$t = -\frac{1}{\lambda}\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = \frac{1}{\lambda}\ln\left(\frac{N_0}{N}\right). \qquad (1.4)$$

Sustituyendo $\lambda = \ln 2 / T_{1/2}$, $T_{1/2}$= 5730 años y $\ln 2 = 0{,}6931$ obtenemos

$$t = 8267 \times \ln\left(\frac{N_0}{N}\right). \qquad (1.5)$$

En ocasiones resulta conveniente calcular el tiempo transcurrido a partir de la evolución del porcentaje de ^{14}C respecto al ^{14}C inicial

$$t = 8267 \times \ln\left(\frac{100}{\%}\right), \qquad (1.6)$$

en donde % es el tanto por cien de átomos de ^{14}C que quedan transcurrido un tiempo t, respecto a la cantidad inicial de ^{14}C a tiempo t=0. La Tabla 1.1 muestra los tiempos requeridos para alcanzar algunos porcentajes. Como puede apreciarse, una variación de tan solo un 1% del ^{14}C inicial implica un lapso de tiempo de 83 años, mientras que una variación del 99% supone 38.070 años. De esta manera podemos definir como lapso de datación teórica (1-99%) al intervalo de tiempo necesario para pasar del 99% al 1%, es decir, de 83 a 38.070 años. Evidentemente, este lapso de datación teórico sólo nos proporcionará una estimación. El lapso real dependerá de la capacidad del equipo de detectar, en comparación con el fondo, variaciones en el tanto por cien de ^{14}C inferiores al 1%, o superiores al 99%.

Tabla 1.1. Evolución temporal de la muestra según la Ecuación (1.6) para distintas proporciones de ^{14}C

Tanto por cien de ^{14}C	Tiempo transcurrido (años)
99%	83
90%	871
80%	1.845
50%	5.730
20%	13.305
1%	38.070

Al emplear curvas de calibración para corregir las distorsiones en el tiempo de la concentración de ^{14}C en la atmósfera, es necesario adaptar la edad radiocarbónica calculada según (1.5) al periodo de semidesintegración de Libby (5.568 años). La edad calculada según los parámetros de Libby se denomina edad radiocarbónica Libby t_{Libby}, y quedaría como:

$$t_{Libby} = 8033 \times \ln\left(\frac{N_0}{N}\right) \tag{1.7}$$

la cual proporciona edades un 3% inferiores que las calculadas según (1.5). Desde un punto de vista radiométrico conviene expresar la Ecuación (1.5) o (1.7) en términos de la actividad radiactiva medida con un contador de radiaciones ionizantes. Teniendo en cuenta que:

$$\frac{N_0}{N} = \frac{A_0}{A}, \tag{1.8}$$

resulta para (1.5) que

$$t = 8267 \times \ln\left(\frac{A_0}{A}\right), \tag{1.9}$$

en donde A_0 y A son las actividades de ^{14}C en Bq o dpm (al ser un cociente de actividades puede utilizarse cualquier sistema de unidades) de la muestra para t=0 y t, respectivamente. Si, en vez de medidas radiométricas convencionales, utilizamos un AMS, tendremos en cuenta que:

$$\frac{N_0}{N} = \frac{\left[^{14}C\right]_0}{\left[^{14}C\right]} \tag{1.10}$$

en la que $[^{14}C]_0$ y $[^{14}C]$ son las proporciones $^{14}C/^{12}C$ para los tiempos t=0 y t.[4] De donde resulta:

$$t = 8267 \times \ln\left(\frac{\left[^{14}C\right]_0}{\left[^{14}C\right]}\right) \tag{1.11}$$

La edad radiocarbónica convencional t_{CRA} (Conventional Radiocarbon Age, CRA) se expresa en años antes del presente (before present, BP), considerándose el presente 1950. Esta se calcula según la expresión:

$$t_{CRA} = t_{Libby} - \left(T_a - 1950\right) \tag{1.12}$$

siendo T_a el año en que se realizó la medida de la muestra.

[4] En lo sucesivo utilizaremos los términos proporción, porcentaje o concentración isotópica indistintamente. Desde el punto de vista físico, una magnitud estequiométrica como la concentración no tiene unidades, es decir, no tendría otra interpretación que una relación entre dos cantidades (masa, volumen, átomos). Desde el punto de vista químico una concentración puede expresarse con unidades dependiendo de las condiciones experimentales elegidas. En una disolución la concentración podría ser: moles de soluto por litro de disolución (o molaridad, que se denota por M), moles de soluto por kilogramo de disolvente (o molalidad, que se denota por m), equivalentes gramo por litro de disolución (o normalidad, que se denota por N), g de soluto por cm^3 de disolución (g cm^{-3}, en el caso de que el soluto se mida gravimétricamente y el disolvente volumétricamente) e incluso cm^3 de soluto por g de disolución (cm^3 g^{-1}, en el caso de que el soluto se mida volumétricamente y el disolvente gravimétricamente). Para distinguir los distintos tipos de concentraciones suelen emplearse notaciones como: at at^{-1} (átomos/átomos) , w/w (masa/masa) o v/v (volumen/volumen).

1.1.1.4. Los experimentos de Libby

S. Ruben y M. D. Kamen fueron los primeros en sintetizar en 1940 una muestra que contenía ^{14}C generado artificialmente. Para ello utilizaron un ciclotrón de 37 pulgadas,[5] con el que hicieron colisionar núcleos de deuterio contra átomos de carbono de una muestra de grafito. La reacción era la siguiente:

$$^{13}C + {}^{2}H \rightarrow {}^{14}C + {}^{1}H \qquad (1.13)$$

Con objeto de obtener una muestra sólida que impregnara las paredes de un contador Geiger-Muller modificado, quemaron el grafito previamente irradiado, hasta obtener dióxido de carbono, el cual precipitaron posteriormente en forma de carbonato cálcico. El contador Geiger-Muller modificado utilizado en el experimento fue diseñado por Libby (1939).[6] Con él pudieron determinar que el periodo de semidesintegración del radioisótopo recién descubierto era aproximadamente de 4.000 años. La producción de ^{14}C consiguió hacerse mucho más eficiente cuando los mismos investigadores recurrieron a la Reacción (1.1). Utilizaron para ello un haz de neutrones que hicieron incidir sobre contenedores de 7,6-15,1 litros saturados con hidróxido amónico (NH_3+H_2O).

El conocimiento de la Reacción (1.1) y el descubrimiento de S. Korff de que la radiación cósmica era capaz de generar neutrones secundarios permitió a Libby (1946) postular la existencia de ^{14}C en los seres vivos. El problema era, sin embargo, que la actividad estimada, 1-10 dpm g^{-1} de carbono, era tan baja, que hacía inviable cualquier tipo de medida con los medios técnicos disponibles hasta el momento. El primer intento de Libby para detectar la existencia de ^{14}C natural consistió en llenar de metano (CH_4) de origen microbiano su contador Geiger-Muller modificado de 1,9 litros. A pesar de que el fondo era cien veces superior a la señal esperada, Libby y sus colaboradores consiguieron demostrar la presencia de ^{14}C en los seres vivos. Los siguientes pasos hasta conseguir desarrollar un método con aplicaciones prácticas requirió un esfuerzo considerable. Un primer avance se produjo cuando Libby consiguió aumentar la señal de manera significativa convirtiendo la muestra en una capa de negro de carbón sólido[7] que impregnaba la pared interior de un contador Geiger-Muller con malla conductora. Para ello quemó la muestra obteniendo dióxido de carbono (CO_2), el cual una vez purificado, pudo reducir[8] a negro de carbón calentando con magnesio. Pero la mejora definitiva del sistema de detección se consiguió cuando Libby diseñó un sistema de anti-coincidencia para eliminar las cuentas producidas por los muones procedentes de la radiación cósmica secundaria. Mediante este sistema pudo reducir el fondo a aproximadamente 5 cpm. De esta forma, pudo medir el ^{14}C natural con una incertidumbre cercana al 2%. El último paso que quedaba a Libby y colaboradores era validar la Ecuación (1.7) como técnica de datación. Para

[5] El primer ciclotrón, precursor del utilizado por Ruben y Kamen en el mismo Laboratorio de Radiaciones de la Universidad de California (Berkeley), fue construido por E. Lawrence en 1932. El ciclotrón está diseñado para evitar las dificultades técnicas que supone acelerar iones linealmente mediante una diferencia de potencial. El acelerador es una cámara de vacío circular formada por dos placas semicirculares huecas a las que se aplica en la región diametral un voltaje oscilante de alta frecuencia que atrae y repele los iones en etapas sucesivas. Los iones recorren una trayectoria circular gracias a un campo magnético orientado perpendicularmente a las placas.

[6] El contador Geiger-Muller con malla conductora incorpora una malla metálica montada dentro de un cilindro de metal. La radiación procedente de la cara interna del cilindro penetra en el volumen de gas del contador a través de la malla conductora sin encontrar una ventana física que impida su paso. La absorción de la malla conductora puede considerarse despreciable utilizando un colector de voltaje positivo entre la malla y el cilindro de metal. La muestra radiactiva sólida se distribuye en una de las mitades de la superficie interna del cilindro, que puede deslizarse coaxialmente a la malla. Cuando el cilindro muestra se inserta hasta el final de la malla y se llena con gas apropiado puede procederse al recuento. El cilindro muestra puede deslizarse hacia arriba, de forma que el contador no detecte la radiactividad de la muestra, y así medir el fondo.

[7] El negro de carbón se utiliza industrialmente para mejorar la resistencia al desgaste en los neumáticos.

[8] El dióxido de carbono, al igual que los óxidos de cualquier metal, puede reducirse a su forma elemental (en este caso el carbono) aportando energía a la reacción.

ello utilizó muestras obtenidas de 6 objetos de madera del antiguo Egipto, datados independientemente por otros métodos, y cuyas edades abarcaban desde una muestra de Sneferu (primer faraón de la cuarta dinastía) del 2.625 a.C. hasta la época ptolemaica en el 200 a.C (Libby, 1952).

Los resultados de Libby tuvieron un impacto considerable en la comunidad científica. Poco después del desarrollo de la técnica de datación mediante ^{14}C por parte de Libby, surgieron cientos de laboratorios por todo el mundo que aplicaban esta técnica, se creó la revista especializada Radiocarbon y se constituyeron congresos trianuales con objeto de debatir sobre la técnica de datación por radiocarbono. En 1960, Libby recibió el premio Nobel de química por sus aportaciones a la técnica de datación por radiocarbono.

1.1.1.5. Distorsiones de la escala de tiempos del radiocarbono

Conforme las técnicas de medida por radiocarbono desarrolladas por Libby fueron perfeccionándose, comenzaron a apreciarse ciertas discrepancias con el calendario egipcio en el periodo 1.500-3.000 a.C., para el que las dataciones por radiocarbono proporcionaban fechas desfasadas unos cientos de años. En 1904, E. Meyer había fijado el calendario egipcio combinando el cálculo de acontecimientos astronómicos con el estudio de los textos egipcios antiguos.[9] Sin embargo, tal era la confianza en el método de datación por radiocarbono que se llegó a dudar del calendario construido por Meyer. La prueba definitiva de la presencia de inexactitudes en las dataciones por ^{14}C vino por parte de la dendrocronología, que confirmó la exactitud del calendario fijado por Meyer. Por otra parte, de Vries (1958), basándose también en la dendrocronología, consiguió demostrar la existencia de fluctuaciones temporales en la concentración de ^{14}C durante los últimos 500 años.

Los estudios dendrocronologicos desvelaban claramente que la hipótesis inicial de una concentración de ^{14}C constante durante los últimos miles de años no era rigurosamente correcta. El Sol ha experimentado variaciones temporales en su actividad y el campo magnético terrestre también fluctúa temporalmente, tanto en intensidad como en orientación. De esta forma, se generan variaciones en la concentración de ^{14}C en la atmósfera que hacen necesario el uso de correcciones respecto a la edad radiocarbónica convencional.

El análisis del contenido de ^{14}C en muestras procedentes de distintos anillos ha permitido conocer la concentración atmosférica de ^{14}C con bastante precisión durante los últimos 12,4 ka. Ello es posible gracias a la superposición de series de anillos internos con los anillos más externos de un árbol de mayor edad. El intervalo de tiempo es pues bastante amplio. Abarca todo el Holoceno, desde la última glaciación hasta el presente. Para la elaboración de las curvas de calibración se han utilizado cronologías de roble (2.570-2.800 años, 3.440–3.640 años) y pino alemanes (0-12.410 años) (Friedrich, 2004), roble irlandés (0-1.000 años, 1.220–1.460 años, 3.450–3.470 años), distintas maderas de bosques de Oregón, Washington, California y Alaska (0-2.100 años).

La base de datos INTCAL04 en el sitio web: http://www.radiocarbon.org/, proporciona datos fiables de las curvas de calibración para los últimos 26.000 años (Reimer y col., 2004). El intervalo entre 12.400 y 26.000 años de la curva de calibración de INTCAL04 está basado en medidas de muestras marinas. Se han utilizado datos de muestras de coral para el intervalo entre 12.400 y 26.000 años y foraminíferos[10] entre 12.400 y 14.700 años (Hughen y col., 2004). La nueva

---

[9] Para calcular el antiguo calendario egipcio Meyer se basó en textos escritos que mencionaban el ascenso de la estrella Sirio la primera noche del año del calendario egipcio. Las citas del acontecimiento astronómico se encontraban en el papiro de Lahun, el de Ebers, así como en un relato de Censorinus del 139 d.C. Sirio, una estrella situada en el hemisferio sur celeste, es únicamente visible en el delta del Nilo durante cierto periodo del año. Sin embargo, cada 1.460 años julianos, su ascenso coincide con el comienzo del año egipcio.

[10] Los foraminíferos son organismos que presentan un esqueleto calcáreo que resiste muy bien el paso del tiempo.

base de datos INTCAL09, ampliación de INTCAL04, permite extender la curva de calibración hasta hace 50.000 años (Hughen y col., 2004; Reimer y col., 2009). Para cálculos de edades calibradas en el Hemisferio Sur se emplea la base de datos SHCal04, valida para muestras de hasta 11.000 años (McCormac y col., 2004).

1.1.1.6. Equipos de medida

En la actualidad, los laboratorios implicados en la datación por radiocarbono no suelen incluir entre sus equipos de medida el diseñado por Libby. La razón fundamental es la inevitable contaminación de la muestra debido a que la superficie de muestra en forma de negro de carbón, que se encuentra en contacto con la atmósfera en el contador Geiger modificado, es muy amplia. Los contadores radiométricos más empleados en dataciones por radiocarbono, que han sustituido al de Libby, son concretamente dos: el contador de centelleo líquido y el contador proporcional. Un tercer método se emplea hoy en día, incluso con mucha más asiduidad que los radiométricos. Se trata del espectrómetro de masas con acelerador (Accelerator Mass Spectrometer, AMS), que ofrece, entre otras ventajas, el poder medir un volumen de muestra cientos de veces menor al necesario en métodos radiométricos. Aunque el AMS sea el método más indicado en la mayoría de los casos, esto no quiere decir que los laboratorios dedicados a la datación por radiocarbono hayan prescindido de los radiométricos definitivamente. Los contadores basados en la emisión radiactiva del ^{14}C son mucho más compactos y no requieren de instalaciones de cientos de miles de euros. Son por ello ideales para medidas rutinarias, cuando se dispone de una cantidad importante de muestra.

1.1.1.6.1. Contador de centelleo líquido

En la técnica de recuento por centelleo líquido, la muestra radiactiva, que suele encontrarse en fase líquida, se incorpora a un vial que contiene un coctel centelleador. Es necesario que la muestra radiactiva se distribuya uniformemente en el centelleador para que las medidas sean correctas. En espectrómetros de centelleo líquido comerciales, el vial con la muestra radiactiva se sitúa en una celda óptica aislada de la luz exterior gracias a un intercambiador de muestras automático. Adosados a la celda óptica se encuentran dos tubos fotomultiplicadores que operan en coincidencia. Cuando se produce una desintegración radiactiva del ^{14}C, la partícula β emitida interacciona con el líquido centelleador emitiendo luz. Dicha luz es detectada por los tubos fotomultiplicadores, los cuales la transforman en un impulso eléctrico. En el caso de que los dos impulsos eléctricos procedentes de los dos tubos fotomultiplicadores coincidan, se abre una puerta electrónica, que los deja pasar, constituyendo una nueva cuenta. En el caso de que no exista coincidencia, la emisión luminosa no se cuenta. Los impulsos eléctricos coincidentes se suman y amplifican, distribuyéndose según su altura mediante un analizador multicanal. La distribución de los impulsos según su altura se denomina espectro de altura de impulsos. Dicho espectro está relacionado con el espectro de emisión de partículas β del ^{14}C.

1.1.1.6.2. Contador proporcional

El contador proporcional es básicamente una cámara rellena de un gas inerte en la que se han colocado dos electrodos en forma de placas paralelas o de cilindros coaxiales.[11] En medidas de

[11]Dentro de los contadores proporcionales pueden distinguirse varios tipos según sea su aplicación. Podemos distinguir entre los de flujo de gas y los rellenos de gas. Los de flujo de gas con ventana suelen emplearse para discriminar

radiocarbono la muestra radiactiva se introduce en la cámara en forma de dióxido de carbono, acetileno (C_2H_2) o metano (CH_2) previamente purificados. Cuando la radiación β procedente de la desintegración del ^{14}C ioniza el gas a lo largo de su trayectoria, si la diferencia de potencial entre los electrodos es suficientemente elevada, los electrones se verán atraídos por ánodo, mientras que los iones positivos se desviarán hacia el cátodo a mucha menor velocidad que los electrones. El contador proporcional se diferencia de una cámara de ionización en que el voltaje aplicado a los electrodos es suficientemente elevado como para que los electrones resultantes de la ionización de la partícula β adquieran suficiente energía cinética como para producir nuevas ionizaciones en el gas. Si el voltaje se elige cuidadosamente, la cantidad de carga creada puede hacerse proporcional a la energía de la partícula β desencadenante del proceso. La cantidad de carga total creada puede medirse mediante un integrador, que suma en el tiempo la corriente eléctrica generada.

Los contadores proporcionales empleados para dataciones por radiocarbono suelen ser de varios litros, para poder introducir una masa de carbono suficiente, de uno o dos gramos. La masa de carbono que puede introducirse en el contador depende de la presión del gas en el interior del contador, que suele ser de 1 o 2 atm.

1.1.1.6.3. Espectrómetro de masas con acelerador (AMS)

Ya ilustramos con la comparación a un reloj de arena la diferencia entre medir el ^{14}C por medios radiométricos o mediante espectrometría de masas. Mediante los métodos radiométricos contamos cada grano de arena que pasa por el estrechamiento del reloj de arena. Con el espectrómetro de masas, lo que hacemos es pesar toda la arena que se encuentra en el recipiente superior. Podemos intuir que la medida por AMS será mucho más sensible que cualquier medida radiométrica. En realidad, podemos estimar que la medida por AMS será un factor:

$$f = \frac{\text{vida media del } ^{14}C}{\text{tiempo de recuento}} = \frac{8267 \times 365{,}25}{2} = 1{,}5 \times 10^6 \qquad (1.14)$$

veces más precisa que una medida radiométrica de 2 días. Sin embargo, debemos añadir que la medida de la proporción isotópica $^{14}C/^{12}C$ en muestras de origen natural no ha sido posible hasta fechas relativamente recientes (Müller, 1977; Nelson y col., 1977; Bennett y col., 1977). El radiocarbono no puede detectarse con un espectrómetro de masas convencional debido a la interferencia de los iones moleculares y el nucleido isóbaro estable ^{14}N. Tuvo por tanto que perfeccionarse la técnica considerablemente hasta conseguir construir un AMS con resultados satisfactorios.

La separación de los isótopos ^{12}C, ^{13}C y ^{14}C mediante AMS consta de varias etapas. En primer lugar, se obtienen iones negativos de la muestra en estado sólido (en forma de grafito o carbón). Para ello se emplea una fuente de iones de cesio que colisionan con la muestra, creando

partículas α y β, mientras que los de flujo de gas sin ventana se utilizan para el recuento del tritio. Los contadores proporcionales rellenos de aire suelen ser equipos portátiles para el recuento de partículas α. Puesto que las partículas β no son capaces de producir suficientes pares ion-electrón en aire, un relleno de aire únicamente es adecuado para la medida de partículas α. En la mayoría de los casos, se recurre a gases nobles para rellenar el contador proporcional. En el caso particular de un contador de flujo de gas con ventana, suele emplearse gas P-10, una mezcla de 90% argón y 10% metano, donde el metano añadido tiene como misión facilitar la discriminación entre partículas α y β. Los contadores proporcionales sellados, generalmente destinados a la detección de neutrones incluyen como gas de relleno el trifluoruro de boro (BF_3) o el ^3He, con el fin de facilitar las reacciones nucleares: $^{10}B+n \rightarrow {}^3Li+2{}^4He$, $^3He+n \rightarrow {}^3H+{}^1H$. En la mayoría de contadores proporcionales portátiles la radiación es de procedencia externa, detectándose al penetrar en la cámara a través de una ventana o mylar de espesor muy fino. Dentro de los contadores proporcionales sin ventana, tenemos aquellos en los que el gas radiactivo se introduce dentro de la cámara del contador proporcional. Estos últimos contadores, denominados también de baja actividad o de gas interno, son los adecuados para medidas de radiocarbono.

sobre ella una fina capa de átomos de cesio neutros.[12] Los átomos desprendidos de la muestra captan electrones de la capa de cesio, convirtiéndolos en iones negativos.[13] Los iones negativos así formados pasan por una primera criba mediante un analizador de masas magnético.[14] Los iones resultantes penetran en un acelerador electrostático de iones tipo tándem, en donde se generan diferencias de potencial de millones de voltios. El acelerador tipo tándem opera en dos etapas.[15] Los iones negativos se transforman en positivos en el punto intermedio entre las dos etapas, interponiendo una hoja fina de material de carbono. Dicho material además de convertir los iones negativos en positivos tiene la doble misión de romper las moléculas ionizadas en sus componentes elementales, eliminando así moléculas isobáricas como $^{13}CH^{-}$. De esta forma, concluimos el proceso con iones C^{3+}, cuyos isótopos ^{12}C, ^{13}C y ^{14}C pueden separarse convenientemente en un analizador de masas magnético. Los iones separados se cuentan individualmente mediante detectores de barrera de superficie de silicio[16], cámaras de ionización o telescopios de tiempo de vuelo[17].

1.1.1.7. Preparación de muestras

El método de preparación de muestras varía según el equipo de medida que se vaya a utilizar. En esencia, es una forma de adaptar la muestra en su forma original (madera, hueso, concha, esparto, etc) al equipo de medida.

1.1.1.7.1. Centelleo líquido

Para su medida por centelleo líquido, la muestra original suele transformarse en benceno (C_6H_6). Esto obedece a múltiples causas. En primer lugar, el benceno es un líquido orgánico en el que se pueden disolver fácilmente centelleadores líquidos comerciales. En segundo, posee excelentes cualidades como transmisor de luz. Se trata de un líquido transparente e incoloro. Por último, el rendimiento químico de la transformación de la muestra original de carbono a benceno es muy alto. Los procedimientos para sintetizar el benceno varían de unos laboratorios a otros. En este apartado describiremos el realizado por el laboratorio de Waikato (Nueva Zelanda).

En primer lugar, el carbono de la muestra orgánica se oxida a CO_2, bien mediante hidrólisis ácida para carbonatos o mediante combustión con flujo de oxígeno (bomba de combustión). A continuación, los gases de combustión pasan a través de óxido cuproso (CuO), previamente calentado, para completar la oxidación del monóxido de carbono (CO), óxido nitroso (NO), monóxido de dinitrógeno (N_2O), óxido de nitrógeno (NO_2) y otras substancias alquitranadas.

[12] Por ello la fuente se denomina pulverizadora de iones de cesio

[13] La formación de iones negativos como fase inicial del proceso es esencial para obtener resultados satisfactorios. La mayor contribución isobárica debida al ^{14}N se elimina debido a que el nitrógeno no forma un ión estable negativo.

[14] El analizador de masas magnético es capaz de seleccionar iones de una determinada relación carga/masa gracias a la distinta curvatura en la trayectoria que pueden experimentar los iones en presencia de un campo magnético. Un analizador de masas magnético puede funcionar como espectrómetro de masas si los distintos iones separados se distribuyen formando un espectro.

[15] En la vida usual el término tándem se aplica a las bicicletas con dos sillines colocados uno detrás de otro o carros de dos caballos enganchados uno a continuación del otro.

[16] Los detectores de barrera de superficie de silicio son un tipo de detectores de radiación ionizante basados en semiconductores. Los semiconductores, como es el caso del silicio, se caracterizan por la formación de pares electrón-hueco cuando la radiación ionizante penetra en ellos. El número de pares electrón-hueco puede medirse de forma similar a los iones y electrones en un contador proporcional, mediante la utilización de electrodos a una tensión determinada. Los detectores de barrera de superficie suelen emplearse en espectrometría alfa o para el recuento de iones de energías del orden del MeV. Un inconveniente práctico es que precisan refrigeración con nitrógeno líquido.

[17] El telescopio (o espectrómetro) de tiempo de vuelo permite saber la masa de los iones a partir del tiempo que invierten los iones en recorrer la distancia entre dos detectores.

Posteriormente, el dióxido de carbono se purifica utilizando nitrato de plata ($AgNO_3$) y de mercurio ($Hg(NO_3)_2$) con objeto de precipitar los halógenos (como el Cl_2). Por su parte, los compuestos de nitrógeno y azufre pueden eliminarse mediante agentes oxidantes como el yodo (I_2) y el dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$). El vapor de agua restante puede eliminarse mediante gel de sílice y trampas de hielo seco (-80ºC). El dióxido de carbono, ya purificado, se hace reaccionar con litio fundido en un vaso de acero inoxidable o de aleación de niquel-cromo, en el que se ha practicado el vacío

$$2CO_2 + 10Li \rightarrow Li_2C_2 + 4Li_2O \qquad (1.15)$$

El carburo de litio (Li_2C_2) se calienta a 800ºC y se introduce 30 min en vacío activo para completar la síntesis del carburo de litio. A continuación, el carburo de litio se enfría y se hidroliza hasta conseguir acetileno (C_2H_2) mediante la reacción:

$$Li_2C_2 + 2H_2O \rightarrow C_2H_2 + 2LiOH \qquad (1.16)$$

El acetileno purificado se hace pasar a través de una trampa de acido fosfórico (H_3PO_4) para eliminar los compuestos del amoniaco. El vapor de agua se elimina nuevamente mediante trampas de hielo seco. Finalmente, se emplean catalizadores de vanadio o cromo a baja temperatura (5ºC) para conseguir la trimerización del acetileno

$$3C_2H_2 \rightarrow C_6H_6 \qquad (1.17)$$

El benceno se extrae del catalizador calentándolo a 100ºC, guardándose en un vial que se mantiene refrigerado durante 3-4 semanas (para permitir la desintegración del radón, ^{222}Rn), antes de proceder a la incorporación del centelleador para su recuento. El centelleador incorporado al vial suele ser PPO+POPOP o PBD-butil. En el laboratorio de Waikato se emplea PBD-butil en una concentración de 15 g/l. Dependiendo de la cantidad de benceno sintetizado se pueden utilizar viales de 0,3, 3 y 12 ml. Debido a que la cantidad de benceno que se puede incorporar al vial es hasta 10 ml, es factible obtener tasas de recuento por encima de las 100 cpm.

La síntesis del benceno para dataciones por radiocarbono requiere una destreza y pericia considerables, no sólo por el material implicado, sino por la naturaleza de las reacciones químicas que se necesitan realizar. Ténganse en cuenta que las reacciones deben realizarse evitando cualquier contacto con el aire atmosférico.

1.1.1.7.2. Contador proporcional

El contador propocional puede llenarse directamente con el dióxido de carbono, previamente purificado, obtenido de la combustión de la muestra. Los procesos químicos necesarios para la purificación del dióxido de carbono ya se han detallado en el apartado anterior. También pueden utilizarse otros gases sintetizados a partir del dióxido de carbono purificado, para los que el recuento con contador proporcional es más eficiente. Entre ellos destacamos el acetileno (C_2H_2) y el metano (CH_4). Sobre la síntesis del acetileno, ya hemos descrito el método en el apartado anterior. Por lo que se refiere al metano, sólo mencionaremos que puede sintetizarse haciendo reaccionar el dióxido de carbono purificado con hidrógeno.

1.1.1.7.3. AMS

La cantidad de muestra implicada, cientos de veces menor que la empleada en procedimientos radiométricos, complica más aún si cabe el proceso de preparación de la muestra destinada a la pulverización con iones de cesio. Los procedimientos de reducción del dióxido de carbono pueden diferir de unos laboratorios a otros. En este apartado describiremos uno de los procedimientos pioneros empleados en el Laboratorio de Isótopos del Cuaternario de la Universidad de Washington.

Como en los procedimientos anteriores, se requiere previamente la purificación del dióxido de carbono resultante de la combustión. La combustión, no obstante, debido al tamaño de la muestra, se realiza de forma diferente. En este caso la muestra se introduce en un tubo de vidrio de vycor[18] debidamente precintado. El dióxido de carbono ya purificado se transforma en monóxido de carbono (CO) haciéndolo pasar junto a polvo de zinc a 400ºC. Posteriormente el monóxido de carbono se disocia en un tubo de descarga. El carbono disociado precipita lentamente sometiéndolo a la presión adecuada, obteniéndose muestras de grafito de espesor suficiente. El laboratorio de Arqueología e Historia del Arte de la Universidad de Oxford emplea la reducción catalítica de Bosch para obtener el grafito. En la reacción se emplea hidrógeno como reductor y polvo de hierro como catalizador.

Con anterioridad a la invención del AMS, se desarrollaron técnicas de enriquecimiento controlado de la muestra, para aumentar las posibilidades de los equipos radiométricos en dataciones por ^{14}C. El método consistía en aplicar fraccionamiento isotópico controlado, hasta conseguir aumentar la concentración de ^{14}C en una proporción conocida, y multiplicar así la tasa de recuento respecto al fondo. En particular, en 1980, dos laboratorios, el de Isótopos del Cuaternario de Seattle y el de Gröningen, empleaban métodos de enriquecimiento de las muestras de radiocarbono para realizar dataciones (Grootes y Stuiver, 1980). Ambos laboratorios basaban el enriquecimiento en el fraccionamiento isotópico que se produce en un gas cuando este se difunde como consecuencia de un gradiente de temperatura. El procedimiento conectaba en serie columnas de difusión térmica[19], para de esta forma, multiplicar el efecto de enriquecimiento. La difusión térmica se aplicaba en particular al monóxido de carbono. El gas se introducía entre dos tubos concéntricos en posición vertical. Tras calentar uno de ellos y enfriar el otro se generaba un gradiente de temperatura horizontal. La difusión del gas entre los tubos producía como resultado un aumento de la concentración de las moléculas de monóxido de carbono más pesadas. Para determinar el rendimiento que tenía la difusión térmica sobre el fraccionamiento isotópico de $^{14}C^{16}O$, se medía por espectrometría de masas convencional el enriquecimiento que había experimentado la molécula isobárica $^{12}C^{18}O$. Mediante este procedimiento podía aumentarse 4,5 veces el recuento de ^{14}C de la muestra, si se aplicaba el proceso de enriquecimiento durante 3 días; y 8,5 veces, si se aplicaba durante 7 días.

Con el advenimiento de la datación por AMS, el enriquecimiento por difusión térmica cayó en desuso, puesto que la cantidad mínima de muestra necesaria para conseguir el enriquecimiento por difusión térmica era del orden del gramo. Kitagawa y van der Plicht (1997) han conseguido adaptar este método de enriquecimiento para muestras por debajo del mg. En su caso, el monóxido de carbono se difunde entre dos tubos concéntricos de pirex de 3 m de largo y diámetros de 6 y 3 mm. El sistema consta de una sola columna. La pared exterior del tubo se enfría con agua. Entre ambos tubos hay un cable de platino-iridio en espiral que se calienta hasta 630ºC para conseguir el gradiente de temperaturas entre los dos tubos.

Hedges y Moore (1978) consideran que es posible aumentar el enriquecimiento del radiocarbono en más de 100 veces mediante la aplicación de luz láser. La luz coherente intensa puede aplicarse de diversas formas para conseguir fraccionamiento isotópico: bien ionizando

[18] Vidrio especialmente diseñado para resistir altas temperaturas.
[19] La conexión de columnas en serie se denomina esquema de Fazier

preferentemente unos isótopos frente a otros gracias a sus diferencias en la estructura hiperfina[20], o bien induciendo reacciones químicas en las que existe cierta preferencia por un determinado isótopo, como pudiera ser el caso de la fotosíntesis de las plantas. A pesar de la expectación que despertó el método en un principio (Hedges, 1980), su consecución en la práctica parece haberse estancado definitivamente a partir del desarrollo de la datación por AMS.

1.1.1.7.4. Pretratamiento de la muestra

Antes de proceder a la combustión de la muestra esta debe ser sometida una serie de procesos físicos y químicos para eliminar los posibles contaminantes que pueda contener. Aunque la primera fase de pretratamiento es común a todos los materiales, consistente en un examen al microscopio o la eliminación de contaminantes claramente visibles como raíces o escamas, el análisis posterior dependerá de la naturaleza del material que se desee datar, de la cantidad disponible de este y de su calidad. El pretratamiento de la muestra deberá realizarse con bata limpia de tejido sintético, red tupida para el cabello y guantes limpios de plástico. Es conveniente que el pretratamiento químico tenga lugar dentro de una campana que renueve el aire y que esté provista de filtros adecuados para evitar la presencia de polen y otros contaminantes presentes en ambiente. Es imprescindible que el agua desionizada[21], ácidos y bases sean de la mejor calidad posible. En general, la contaminación de compuestos carbonados sin contenido radiocarbónico aumenta considerablemente la edad de la muestra, mientras que los contaminantes biológicos modernos disminuyen su edad. A continuación detallamos los pasos a seguir para el pretratamiento de muestras de madera, hueso y carbonatos. Los detalles del proceso de limpieza se han tomado de la Unidad de Acelerador de Radiocarbono de Oxford (Oxford Radiocarbon Accelerator Unit, ORAU).

Madera, restos de plantas, carbón vegetal, turba y sedimentos orgánicos. En el caso de la madera, ésta se tritura hasta convertirla en porciones de tamaño adecuado para realizar sucesivos ataques químicos con ácidos y bases (comúnmente denominado AAA[22]). Con el fin de eliminar resinas, azúcares y carbonatos se somete a la madera triturada a ataque químico con ácido clorhídrico (HCl) durante 10 horas. Posteriormente se limpia con agua desionizada hasta conseguir un pH=7. Luego se somete a ataque alcalino con hidróxido sódico (NaOH) a 60ºC para eliminar el ácido tánico y parte de la lignina. La muestra de madera vuelve a limpiarse con agua desionizada hasta un pH=7. A continuación, vuelve a realizarse un ataque ácido con el fin de eliminar el dióxido de carbono atmosférico que pudiera haber absorbido la muestra durante el ataque alcalino. Finalmente, vuelve a lavarse la muestra con agua desionizada y se introduce para secarla en un horno a 60ºC durante al menos 8 horas.

En dataciones de muestras de carbón vegetal[23], la calidad del pretratamiento de la muestra es fundamental. El carbón vegetal es susceptible de recibir contaminantes de varios tipos: por absorción directa de compuestos orgánicos del suelo, por actividad microbiana en su interior o por la formación de carbonatos a partir de la hidratación de residuos de ceniza que pudieran haber existido en la muestra primitiva. El método de pretratamiento es similar al descrito para la madera, consistente en ataques ácidos y alcalinos en sucesivas etapas (AAA). Con ello se pretende eliminar de forma contundente cualquier contaminación por el ácido húmico. Sin embargo, en el caso del carbón vegetal, Alon y col. (2002) y posteriormente Yizhaq y col. (2005) consideran que la

[20] Las perturbaciones de los niveles energéticos de los electrones del átomo como consecuencia de su interacción con el núcleo se denomina estructura hiperfina.
[21] Como agua desionizada suele emplearse la del tipo Mili-Q, que ha sido purificada mediante desionización y con filtros de resina.
[22] El pretratamiento AAA (ácido-alcalino-ácido) también se denomina ABA (ácido-base-ácido).
[23] Por carbón vegetal se entiende aquel material resultante de la combustión incompleta de los tejidos leñosos de las plantas.

completa eliminación del ácido húmico debe verificarse por espectrometría Raman. El hecho de emplear espectrometría Raman tiene que ver con la posibilidad de identificar el ácido húmico cuando se hace incidir sobre la muestra luz láser de He/Ne (Yang y Wang, 1997). En particular, la microscopia de imágenes Raman es especialmente eficaz cuando se desea analizar una porción muy pequeña de muestra (de hasta 1 μm). Para ello, la luz dispersada Raman[24] se amplía con ayuda de un microscopio, y después de pasar por un monocromador,[25] puede digitalizarse mediante la utilización de una cámara CCD[26]. Para mejorar el pretratamiento AAA, Gillespie y col. (1992) han propuesto someter la muestra a un ataque inicial con ácido fluorhídrico para eliminar los posibles silicatos que pudieran proteger a los contaminantes frente al pretratamiento AAA. Por su parte, Bird y col. (1999) han reemplazado el último ataque ácido por una oxidación ácida que pretende eliminar cualquier contaminante adherido a la superficie de la muestra. Asimismo, han propuesto un proceso de combustión por etapas, en las que el dióxido de carbono resultante de cada combustión se destina a una muestra distinta. Con esta forma de proceder se ha conseguido eliminar, en las etapas de combustión a menor temperatura, posibles contaminantes residuales después de realizar el pretratamiento.

Debido a la complejidad orgánica de la turba, esta requiere un pretratamiento complicado antes de conseguir una muestra adecuada para su datación por radiocarbono. Las muestras de turba suelen someterse a un pretratamiento AAA para eliminar el ácido húmico. Debemos, no obstante, recalcar que la demostración experimental de la fiabilidad del pretratamiento AAA en el caso de la turba requirió numerosos esfuerzos de investigación. En realidad, el pretratamiento de turbas debería consistir esencialmente en el fraccionamiento químico del componente orgánico de la turba[27] o la hidrólisis de esta con ácidos. Hammond y col. (1991) estudiaron hasta 14 formas diferentes de pretratamiento de la turba, llegando a la conclusión que el pretratamiento por hidrólisis[28] con ácido nítrico era el que permitía obtener muestras de mejor calidad. Posteriormente, Cook y col. (1998) propusieron un pretratamiento alcalino para la turba con el fin de extraer el ácido húmico. En su publicación aseguran que el tiempo invertido en la extracción es más eficaz en la calidad final de la muestra que un pH alto. Hoy en día, en la mayoría de las dataciones, el ácido húmico extraído por pretratamiento AAA, suele someterse también a datación, con objeto de evaluar el grado de contaminación inicial de la muestra.

Para el pretratamiento de la componente orgánica de sedimentos también se recurre al ataque químico AAA. En este caso particular, en que la concentración de carbono suele ser especialmente baja, se recomienda la datación adicional del ácido húmico extraido. En muestras orgánicas de sedimentos es también frecuente separar el ácido húmico del fúlvico, para ello se disuelve la mezcla en una disolución de hidróxido sódico. Posteriormente, después de añadir ácido

[24] En espectroscopia Raman la luz dispersada proporciona información sobre los modos de vibración y rotación de las moléculas.

[25] Un monocromador es un dispositivo electrónico que permite únicamente el paso de luz en un intervalo muy estrecho de longitudes de onda.

[26] Una cámara de CCD (Charge-Coupled Device) o dispositivo de carga acoplada en un circuito integrado que contiene un determinado número de condesadores que pueden transferir carga a sus vecinos. Los CCD para capturar imágenes están formados por diminutas células fotoeléctricas. En este caso la resolución de la imagen depende del número de células fotosensibles. Los CCD necesitan estar acoplados para conseguir la mezcla de contrastes y colores.

[27] Por fraccionamiento de la turba entendemos la separación de los ácidos húmicos y fúlvicos del resto de componentes orgánicos que no se disuelven por el tratamiento ácido o alcalino.

[28] Las sales en disolución acuosa pueden experimentar distinto tipo de reacciones dependiendo del tipo de sal. Los carbonatos o acetatos experimentan reacciones básicas. Por el contrario, el cloruro de amonio, de aluminio o zinc experimentan reacciones ácidas. El cloruro sódico o potásico sufren reacciones neutras al disolverse en agua. Si el anión de la sal es una base más fuerte que el agua, este puede aceptar un protón de esta, y como resultado se produce una reacción de hidrólisis. Por lo que se refiere a los compuestos orgánicos, su reactividad con el agua es poco frecuente. En ese caso debe añadirse un ácido o base fuerte para conseguir la hidrólisis. Decimos entonces que el ácido o la base actúan como catalizadores.

clorhídrico o sulfúrico a la disolución, ésta se somete a centrifugado a 3000 rpm, para separar el precipitado (Kigoshi y col. 1980).

Hueso. El pretratamiento del hueso pretende ante todo aislar y purificar el colágeno del hueso después de un proceso de descalcificación. El hueso en muestras recientes es en peso un 20% orgánico y un 80% inorgánico. La parte inorgánica es hidroxiapatita, un mineral compuesto de fosfato cálcico ($Ca_3(PO_3)_2$), carbonato cálcico ($CaCO_3$), fluoruro cálcico (CaF_2) e hidróxido cálcico ($Ca(OH)_2$). La parte orgánica la constituyen proteínas, fundamentalmente colágeno. La hidroxiapatita proporciona solidez al hueso, mientras que el colágeno lo hace resistente. La parte inorgánica no se disuelve en agua, pero es susceptible a ataques ácidos, puesto que los iones PO_4^{3-} y OH^- reaccionan fácilmente con H^+.[29] En teoría, tanto la parte orgánica como la inorgánica serían viables para realizar la datación por radiocarbono. Sin embargo, la diagénesis[30] del hueso contamina la hidroxiapatita con carbonatos, los cuales no pueden separarse de esta por métodos químicos. Es por ello que se utiliza la parte orgánica para realizar las dataciones, al ser relativamente insoluble en ácidos.

En el pretratamiento el hueso, este se tritura y pulveriza en un mortero. El polvo de hueso se trata con acetona para eliminar cualquier posible contaminación durante la pulverización. Posteriormente, se somete durante 10 horas a ataque con ácido clorhídrico para eliminar resinas, azúcares y carbonatos. Se lava con agua desionizada hasta pH=7. Luego se somete a ataque alcalino con hidróxido sódico (NaOH) durante 30 min. Se vuelve a lavar con agua desionizada hasta conseguir un pH neutro. A continuación, se somete a ataque ácido para eliminar el posible dióxido de carbono atmosférico absorbido durante el ataque alcalino. Se lava con agua desionizada hasta lograr un pH neutro. Por último, el polvo de hueso se introduce en una solución diluida de ácido clorhídrico (pH=3) a 85ºC durante 8 horas para separar el colágeno.[31] Frecuentemente, se aplica el método Longin (1971) por el que el colágeno obtenido pasa a gelatina por un proceso de desnaturalización (o hidrólisis) mediante ebullición o con agua ligeramente ácida.

Sin embargo, son muchos los que opinan que este pretratamiento no es suficientemente intenso como para eliminar todos los contaminantes en aquellos huesos en los que, por ejemplo, el ácido húmico se ha mezclado con el colágeno. De esta forma, se han desarrollado nuevas técnicas de purificación como la utilización de ninhidrina[32] (Tisnerat-Laborde y col., 2003), métodos de intercambio iónico[33] (Hedges y col., 1989), aislamiento de la hidroxiprolina (Stafford y col., 1987), aislamiento de tripeptidos (van Klinken y col., 1994), digestión con colagenasa[34] (van Klinken y Mook, 1990) y ultrafiltración[35], iniciada por Brown y col. (1988) y desarrollada por la Unidad del Acelerador de Radiocarbono de Oxford en años posteriores (Bronk Ramsey, 2004; Higham y col., 2006). Aunque el colágeno es la proteína más abundante en el hueso, también se ha propuesto la

---

[29] Las bacterias que deterioran el esmalte de los dientes producen ácido láctico a partir del metabolismo de los azúcares. La unión del ión fluoruro con la hidroxiapatita da lugar a hidroxiapatita fluorada, mucho más resistente al ataque ácido.

[30] La diagénesis es el lento proceso de compactación por el que las rocas sedimentarias, incluidos los fósiles que albergan, pasan a convertirse en piedra.

[31] Cada molécula de colágeno es aproximadamente de 300 nm de longitud y está compuesta por 3 cadenas de polipéptidos. Las cadenas son ricas en aminoácidos como la prolina, la hidroxiprolina y la glicina. Para formar las fibrillas de colágeno, unas cadenas se unen a otras por medio de enlaces de algunos aminoácidos específicos.

[32] La ninhidrina es un compuesto químico utilizado para detectar mediante cambio de color la presencia de aminoácidos gracias a su reactividad con los grupos amino. El método es capaz de detectar trazas de aminoácidos en partes por millon (ppm).

[33] Los métodos de intercambio iónico se emplean para separar iones o moléculas polares según su carga eléctrica. Un ejemplo típico son las resinas de intercambio iónico, con las que, mediante cambios de pH, es posible atrapar (filtrar) en la resina cierto tipo de iones de una disolución acuosa mediante un proceso de intercambio.

[34] La colagenasa es una encima capaz de romper el colágeno en sus aminoácidos componentes.

[35] El método de ultrafiltración consiste en separar de la glicerina procedente del colágeno los componentes de mayor peso molecular (> 30 kDa) de los que se supone contaminantes de menor peso molecular (< 30 kDa). Para realizar la separación se emplean filtros de membrana de plata porosa de 0,45 μm.

osteocalcina (aproximadamente en proporción de un 1%) como alternativa para realizar dataciones (Ostrom y col., 2000).

Puesto que la parte orgánica e inorgánica están íntimamente ligadas en el hueso, los mecanismos de deterioro del hueso una vez enterrado, pueden provenir de tres factores: el deterioro químico del mineral, el deterioro del colágeno y la biodegradación como consecuencia de la pérdida del mineral (Collins y col., 2002). La supervivencia del mineral depende sobre todo de la hidrología del lugar (Hedges, 2002). Las reacciones de glicación, o de modificación de los aminoácidos constituyentes, son responsables de la fragilidad que sufre el hueso con el tiempo. Los daños en el colágeno inducen un aumento de la porosidad del hueso y destruyen el hueso con mayor rapidez. Los cambios de pH y de temperatura aceleran la hidrólisis del colágeno. El ataque microbiano del colágeno es generalmente inducido por la pérdida de mineralización del hueso y suele estar limitado a ciertas zonas ya deterioradas.

El rendimiento de extracción del colágeno en el pretratamiento de huesos para su datación por radiocarbono suele utilizarse como un indicador del deterioro del hueso con el tiempo. Para entender mejor los procesos de deterioro, Dobberstein y col. (2009) han simulado la diagénesis del colágeno artificialmente en el laboratorio. Por otra parte, Brock y col. (2010) han sistematizado un método para predecir si el colágeno presente en la muestra de hueso será suficiente como para poder realizar una datación por radiocarbono. Los autores han estimado que un porcentaje de nitrógeno menor que el 0,75% predice, con un 84% de probabilidad, que la muestra contiene una cantidad insuficiente de colágeno. Para medir el porcentaje de nitrógeno del polvo de hueso se puede emplear un analizador CHNS (carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre) automatizado, como el Carlo Erba EA1108[36].

Carbonatos. En una primera fase, las muestras carbonatadas, como esqueletos de moluscos (conchas), se limpian mecánicamente para eliminar las uniformidades e incrustaciones. Posteriormente, se eliminan las primeras capas de la muestra con agua oxigenada (30%) o ácido clorhídrico (0,2 M) en un baño de ultrasonidos. La muestra se lava con agua desionizada y se seca a 60ºC durante 8 horas.

Con objeto de identificar y minimizar las alteraciones en las conchas debidas a la diagénesis se ha desarrollado un protocolo de identificación de los minerales presentes en la muestra. Por ejemplo, se recomienda emplear difracción de rayos x (x-ray difraction) o microscopía electrónica de barrido (Scanning electron Microscopy, SEM) para identificar los polimorfismos[37] del carbonato cálcico como la calcita, el aragonito y la vaterita (Chiu y col., 2005; Sepulcre y col., 2009). Recientemente se han desarrollado métodos de separación de la formas polimórficas del carbonato cálcico basados en la distinta densidad que estas tienen (Douka y col., 2010; Russo y col., 2010).

La cantidad de muestra necesaria para realizar dataciones por radiocarbono depende de la naturaleza de la muestra y del método empleado para datarla. La Tabla 1.2 ilustra las cantidades solicitadas por la compañía Beta Analytics para realizar dataciones por radiocarbono. Las cantidades se refieren a material seco y libre de componentes no esenciales.

[36] El principio de funcionamiento del analizador comprende los siguientes pasos. La muestra se introduce en un recipiente de estaño y se somete a combustión a 1000ºC. Tanto la muestra como el recipiente se fusionan provocando un reacción violenta en una atmósfera enriquecida de oxígeno. Bajo estas condiciones los componentes de la muestra quedan completamente oxidados. Los productos de la combustión pasan por un catalizador de trióxido de cromo que los convierte en dióxido de carbono, nitrógeno gas, óxidos de nitrógeno y agua. A continuación, estos pasan a un tubo de reducción de cobre a 650ºC que reduce los óxidos a sus componentes elementales. Después de eliminar el agua y separar el carbono del nitrógeno mediante una columna de cromatografía, se mide su conductividad térmica, que es proporcional a la concentración.

[37] Por polimorfismo se entiende aquellos minerales con idéntica composición química y distinta estructura cristalina.

Tabla 1.2. Cantidades de muestra solicitadas por Beta Analytics para dataciones por radiocarbono

Material	AMS	Radiométrica
Carbón vegetal	10-50 mg	20 g
Madera	20-50 mg	50 g
Barro con materia orgánica	1-2 g	50-100 g
Concha, coral	20-50 mg	50 g
Quitina de insectos	20 mg	200 g
Cabello	20-50 mg	50 g
Hueso, cuerno	2-10 g	No disponible
Dientes	1 a 2 dientes	No disponible
Polen	20 mg	No disponible
Foraminíferos	10-20 mg	No disponible

1.1.1.8. Método de medida de la edad radiocarbónica convencional

Debido a que las medidas radiométricas del ^{14}C natural son siempre de muestras muy poco activas, resulta indispensable tener en cuenta el fondo producido por la radiación cósmica y la radiación natural del entorno. El recuento del fondo se realiza repitiendo la operación realizada para medir la muestra de ^{14}C con otra muestra similar, aunque esta vez sin ^{14}C. Por ejemplo, para medir el fondo puede utilizarse una muestra de origen geológico como el carbón o el lignito.

En medidas radiométricas, para evaluar la eficiencia de recuento del detector (contador de centelleo líquido o contador proporcional) suelen emplearse patrones previamente calibrados como el ácido oxálico I o II,[38] los cuales son distribuidos por el National Institute of Standards and Technology (NIST). Los patrones de ácido oxálico I proceden de remolacha azucarera de 1955. La actividad actual del patrón de ácido oxálico I, A_{Ox}, es el 105% de la actividad actual de un patrón de madera de 1840-1860 d.C, A_0, el cual se considera no afectado por la emisión de combustibles fósiles a partir de la Revolución Industrial. Es decir,

$$A_0 = 0{,}95 \times A_{Ox} \tag{1.18}$$

Lo que, expresado de otra forma, significa que la proporción isotópica $^{14}C/^{12}C$ del patrón, que corresponde al 95% de la proporción del patrón de acido oxálico I, es $[^{14}C]_0=(1{,}176\pm0{,}010)\times10^{-12}$ (fijado para dataciones radiocarbónicas en el año 1950 d.C.). Los patrones de ácido oxálico II proceden de una partida de melaza procedente de remolacha azucarera francesa de 1977, cuya actividad de ^{14}C es muy similar a la de los patrones de ácido oxálico I.

En contadores de centelleo líquido, la eficiencia máxima de recuento de la muestra de ^{14}C respecto al fondo se consigue limitando el recuento de la altura de los impulsos a valores menores que un valor determinado. Este método de recuento se conoce como fijar una ventana. El problema estriba en que las cuentas detectadas de la desintegración del ^{14}C, según la ventana fijada, distan mucho de ser el 100%. Para determinar la eficiencia del ^{14}C según la ventana, suele emplearse un patrón como los de ácido oxálico descritos anteriormente.

Existen dos maneras de proceder si se desea obtener la edad radiocarbónica convencional y su error estadístico a partir de medidas radiométricas. El primer método obtiene la edad de la muestra, del patrón y del fondo a partir de *n* medidas no demasiado prolongadas. El segundo

[38] El ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) puede obtenerse por oxidación de la glucosa mediante ácido nítrico.

método requiere menos medidas, puesto que se obtiene la edad de la muestra a partir de una única medida prolongada (de varios días) de la muestra, del patrón y del fondo.

Metodo 1: En este caso, se realizan *n* medidas en ciclos sucesivos de la muestra, patrón y fondo, empleando tiempos de recuento similares. La eficiencia de recuento del detector en tantos por cien se obtiene de:

$$\varepsilon = \frac{\mathrm{cpm}_{\mathrm{Ox}} - cpm_F}{\mathrm{dpm}_{\mathrm{Ox}}} \times 100 \qquad (1.19)$$

en la que cpm_{Ox} es la tasa de recuento media en cuentas por minuto de las *n* medidas del patrón de ácido oxálico, cpm_F es la tasa de recuento media de las n medidas del fondo y dpm_{Ox} es la actividad del patrón en desintegraciones por minuto. Obtenida la eficiencia de recuento del detector, la actividad de la muestra $(A_M)_i$ para cada medida se obtiene inmediatamente de

$$(A_M)_i = \frac{((\mathrm{cpm}_M)_i - \mathrm{cpm}_F)}{\varepsilon} \times 100 \qquad (1.20)$$

donde $(\mathrm{cpm}_M)_i$ es la tasa de recuento en cuentas por minuto de la muestra para cada medida. Ahora, teniendo en cuenta que $N_0/N = A_0/A_M$ y que $A_0 = 0{,}95 \times A_{Ox}$ obtenemos la edad de Libby para cada medida

$$(t_{Libby})_i = 8033 \times \ln\left(\frac{0{,}95 \times A_{Ox}}{(A_M)_i}\right) \qquad (1.21)$$

de donde, aplicando (1.12), obtenemos la edad radiocarbónica convencional t_i para cada medida. La edad radiocarbonica convencional de la muestra la obtendremos calculando la media de las edades de las *n* medidas.

$$\bar{t} = \frac{\sum_{i=1}^{n} t_i}{n} \qquad (1.22)$$

La ventaja de realizar *n* medidas es que la desviación típica *n*-1 de la media nos proporciona el intervalo de error para que la edad radiocarbónica convencional, que se encuentra en el intervalo entre $\bar{t} - \sigma_{N-1}$ y $\bar{t} + \sigma_{N-1}$ con una probabilidad del 68%

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{(\bar{t} - t_i)^2}{n-1}} \qquad (1.23)$$

Método 2. Puesto que en este caso se trata de medidas únicas, la eficiencia de recuento del detector se obtendrá directamente de la tasa de recuento del patrón y del fondo, cpm_{Ox} y cpm_F, según (1.19). Para calcular la actividad de la muestra tenemos:

$$A_M = \frac{(\mathrm{cpm}_M - \mathrm{cpm}_F)}{\varepsilon} \times 100$$

Por su parte, la edad de Libby de la muestra vendrá dada por:

$$t_{Libby} = 8033 \times \ln\left(\frac{0{,}95 \times A_{Ox}}{A_M}\right),$$

obteniéndose la edad radiocarbónica convencional aplicando (1.12). El inconveniente surge ahora al querer estimar el error estadístico de la edad radiocarbónica convencional calculada. Suponiendo que las medidas radiométricas del fondo, muestra y patrón siguen la estadística de Poisson, podemos asumir que el error de cada medida es la raíz cuadrada del número de cuentas totales. Partiendo de este hecho, resulta necesario aplicar la transmisión de errores para obtener el error de la edad radiocarbónica convencional. Una forma rápida de obtener este valor numéricamente, sin tener que recurrir a la transmisión de errores, consiste en calcular la edad radiocarbonica convencional a partir de una serie de números aleatorios generados siguiendo las distribuciones de Gauss correspondientes a las tasas de recuento del fondo, del patrón y de la muestra. La generación de números aleatorios siguiendo una distribución de Gauss puede realizarse en el sitio web http://www.random.org/gaussian-distributions/.

Las medidas por AMS también utilizan un método similar al radiométrico para obtener la edad radiocarbónica convencional. Únicamente hay que tener en cuenta que, en lugar de actividades, se emplea el porcentaje isotópico $^{14}C/^{12}C$. Los patrones de AMS son también de ácido oxálico I o II. Para medir el fondo se realiza todo el proceso de preparación de muestras con carbón de origen geológico, el cual no contiene ^{14}C. Las muestras de fondo evalúan las pequeñísimas contaminaciones de ^{14}C producidas durante la manipulación y la preparación química de la muestra.

Tanto los AMS como los espectrómetros de centelleo líquido suelen disponer de sistemas de intercambio de muestras automáticos, lo que permite medir las muestras, el fondo y el patrón en una misma sesión. En la mayoría de los casos, estos sistemas de intercambio también permiten medir automáticamente la misma muestra sucesivas veces programando ciclos. El intercambiador de muestras del AMS suele consistir en una rueda giratoria, donde se disponen circularmente las muestras, patrones y fondos destinados a la pulverización catódica. El intercambiador de muestras de los contadores de centelleo líquido está compuesto de un elevador que introduce, extrae e intercambia los distintos viales destinados al recuento. Por lo que se refiere a los contadores proporcionales, las características técnicas de su uso, que requieren introducir y extraer el gas de medida de la cámara, hacen más difícil su automatización.

1.1.1.9. Corrección por fraccionamiento isotópico

Como ya hemos mencionado anteriormente, los intercambios de carbono entre la atmósfera y las distintas entidades biológicas en contacto con esta, o entre la atmósfera y las aguas superficiales de mares, ríos y lagos, están sujetos a fraccionamiento isotópico. Para poder corregir este efecto de incremento o reducción del ^{14}C que se produce tras la captación por parte de una entidad del carbono procedente de otra, se recurre al convenio de que el incremento de la concentración de ^{14}C debido al fraccionamiento isotópico, es el doble que el sufrido por el isótopo estable ^{13}C.[39] En términos de incremento de la concentración en tantos por mil, el fraccionamiento isotópico del ^{14}C se obtendría de la siguiente expresión:

$$\left(\Delta\,^{14}C\right)_f = 2 \times \left([^{13}C]_M - [^{13}C]_{atm}\right) \times 1000 \qquad (1.24)$$

[39] El razón del factor dos tiene que ver con que la diferencia de masas entre el ^{12}C y ^{14}C es el doble que la diferencia de masas entre el ^{13}C y ^{14}C,

en la que $\left[{}^{13}C\right]_M$ y $\left[{}^{13}C\right]_{atm}$ son las concentraciones de ^{13}C en la muestra y en la atmósfera, respectivamente. Bastaría, por tanto, con medir la concentración de ^{13}C atmosférico y en la muestra (por ejemplo, con un espectrómetro de masas convencional) para conocer la pérdida o incremento de ^{14}C debido al fraccionamiento isotópico. No obstante, la medida de la concentración de ^{13}C en la atmósfera plantea problemas prácticos, puesto que puede experimentar pequeñas variaciones temporales y depender del lugar en que nos encontremos. Por ello, al igual que en la medida del ^{14}C, se recurre a un patrón. En particular, suele recurrirse al patrón PDB (de Belemnitella americana, un chipirón extinto que vivió durante el Cretácico).[40]

Con el fin de facilitar comparaciones de la concentración isotópica de una muestra con su patrón se ha definido la magnitud $\delta^{13}C$ como:

$$\delta^{13}C = \left(\frac{\left[{}^{13}C\right]_M}{\left[{}^{13}C\right]_{PBD}} - 1 \right) \times 1000 \qquad (1.25)$$

En caso de conocer $\delta^{13}C$ de nuestra muestra, es posible incorporar la corrección por fraccionamiento isotópico y corregir la actividad de la muestra A_M. La actividad normalizada A_{MN} puede calcularse por convenio según la expresión (Stuiver y Polach, 1977):

$$A_{MN} = A_M \left(1 - \frac{2 \times \left(25 + \delta^{13}C\right)}{1000} \right) \qquad (1.26)$$

Si para realizar las medidas hemos empleado un patrón de ácido oxálico I, cuyo incremento de la proporción isotópica de ^{13}C frente al patrón PBD es de $\delta^{13}C = -19$‰, la actividad A_0 normalizada, teniendo en cuenta el fraccionamiento isotópico del patrón de ácido oxálico I, vendrá dada por:

$$A_{0N} = 0{,}95 \times A_{Ox} \left(1 - \frac{2 \times \left(19 + \delta^{13}C\right)}{1000} \right) \qquad (1.27)$$

Por lo que la edad de Libby quedará de la forma:

$$t = 8033 \times \ln \frac{A_{0N}}{A_{MN}} \qquad (1.28)$$

Para diferenciar la edad radiocarbónica convencional de la corregida por fraccionamiento isotópico suele añadirse la etiqueta PBD o VPBD. Así pues, antes de realizar la calibración mediante el programa CALIB, es recomendable obtener la edad radiocarbónica convencional corregida por el fraccionamiento isotópico.

Puede ocurrir que nuestro laboratorio no disponga de un espectrómetro de masas que permita obtener $\delta^{13}C$ de la muestra. En ese caso es recomendable recurrir a valores aproximados, como los de la Tabla 1.3.

[40] La concentración isotópica $^{13}C/^{12}C$ del patrón PDB es 0.0112372.

Tabla 1.3. Valores aproximados de $\delta^{13}C$ según el material

Material	$\delta^{13}C$ (‰)
Conchas marinas	0±2
Dióxido de carbono atmosférico	-9±3
Plantas C4	-10±2
Patrón ácido oxálico I	-19±2
Patrón ácido oxálico II	-17±2
Colágeno hueso	-20±2
Madera	-20±2
Plantas C3	-23±3
Carbón vegetal	-24±3
Turba	-27±3

1.1.1.10. El fondo en medidas radiométricas

Son muchos los esfuerzos que se han realizado para reducir el fondo al máximo en contadores proporcionales y de centelleo líquido. En la fabricación de contadores proporcionales para medidas de radiocarbono deben utilizarse únicamente materiales libres de radiactividad, como el cobre electrolítico y el cuarzo. El contador debe estar también convenientemente blindado para eliminar en lo posible la radiación cósmica y ambiental. Con objeto de reducir todavía más el fondo, los contadores proporcionales destinados a medidas de ^{14}C natural suelen estar conectados en anticoincidencia con otros detectores externos. Los contadores por centelleo líquido como el Quantulus están también convenientemente blindados y provistos de un detector exterior conectado en anticoincidencia con el detector principal.

En dataciones por radiocarbono mediante métodos radiométricos podemos encontrar tasas de recuento para la muestra muy similares al fondo. En ese caso podemos albergar la duda sobre si el recuento total es únicamente fondo, o si en realidad una parte del recuento procede de la muestra. En estos casos debemos recurrir a un test estadístico. En general, decimos que una medida es estadísticamente significativa (existe algo de ^{14}C y no todo es fondo) cuando el valor medido supera un umbral que permite evitar un error tipo I, o error que se comete cuando se rechaza la hipótesis de existencia del ^{14}C, cuando esta es verdadera (falso positivo). El rechazo de la hipótesis suele producirse cuando la probabilidad de no detección de ^{14}C (probabilidad α) es menor que 0,05% o 0,10%, según distintos criterios. Remitimos al Apendice N a quien desee conocer si una medida es verderamente significativa.

1.1.1.11. Otros errores en la edad radiocarbonica convencional

Las fuentes de error en la medida de la edad radiocarbónica calibrada pueden provenir de muy diversos factores: (1) del recuento realizado con el equipo de medida, (2) de la curva de calibración, (3) del patrón, (4) de $\delta^{13}C$, (5) del pretratamiento de la muestra, (6) de la calidad de la muestra. En los Apartados 1.1.1.8 y 1.1.1.9 hemos descrito como evaluar los errores procedentes de la estadística de recuento, del patrón y de $\delta^{13}C$. En el Apartado 1.1.1.12 analizaremos, con ayuda del programa CALIB, como se calculan los errores de las edades calibradas. Sin embargo, los errores concernientes al pretratamiento de la muestra y a su calidad son difíciles de evaluar. Es por ello que Reimer y col. (2004) han propuesto el concepto de error multiplicador *k*, que han definido como:

$$k = \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \tag{1.29}$$

donde σ_2 es la desviación típica de la edad convencional medida para aproximadamente 100 muestras réplica y σ_2 es la edad teniendo en cuenta únicamente los errores estadísticos de la medida. El error multiplicador k depende de cada laboratorio. Por ejemplo, el laboratorio de Waikato propone para sus medidas de la edad convencional un valor k=1,04. De esta forma, los resultados del σ de la edad convencional se verán incrementados en un factor 1,04 para este laboratorio.

1.1.1.12. El programa CALIB

El sitio web: http://www.calib.org permite la descarga del programa CALIB, que realiza automáticamente las correcciones de la curva de calibración a partir de la edad radiocarbónica convencional. El programa CALIB ha sido desarrollado por el Laboratorio de Isótopos del Cuaternario de la Universidad de Washington (Stuiver y Reimer, 1986). Para ilustrar el manejo del programa calcularemos la edad calibrada de una muestra de esparto procedente de la Iglesia de Santa María de Melque en Puebla de Montalbán (Toledo) medida por Rubinos y col. (1999) en el Laboratorio de Geocronología del CSIC. La edad radiocarbonica convencional medida es 1308±24 BP. Si introducimos los valores 1308 en 'Radiocarbon Age', 24 en 'Age Uncertainty' y el valor 1,04 del Laboratorio de Waikato (desconocemos el error del Laboratorio de Geocronología del CSIC), presionamos los botones 'Enter' y 'Close' seguidamente y seleccionamos 'Go' en la opción 'Calibrate' del menú, obtenemos los resultados de la Tabla 1.4. La distribución de probabilidad para la edad calibrada correspondiente a la convencional (Fig. 1.2) se puede visualizar seleccionando 'Plot' en la opción 'View' del menú.

En el caso que se deseen datar muestras posteriores a las pruebas nucleares, la datación no puede realizarse mediante la ejecución del programa CALIB. Para este tipo de datos puede emplearse el programa CALIBomb, disponible en el sitio web: http://calib.qub.ac.uk/CALIBomb/.

El programa CALIB no es en absoluto el único programa disponible para calibrar medidas de ^{14}C. Destacamos, entre otros, el programa OxCal v4, desarrollado íntegramente por la Universidad de Oxford, y que puede ejecutarse directamente vía Internet, o descargarse para su ejecución en un ordenador personal con sistema operativo Windows o Mac. El programa OxCal v4 puede descargarse del sitio web: http://c14.arch.ox.ac.uk/embed.php?File=oxcal.html. Las ventajas de este programa frente a CALIB son que pueden analizarse datos tanto anteriores como posteriores a las pruebas nucleares. El programa también permite análisis estadísticos bayesianos en dataciones por coincidencia de contoneo, cuyas ventajas trataremos en el Apartado 1.1.1.14.

1.1.1.13. Aplicación de la estadística bayesiana en la datación

En el ejemplo anterior, de obtención de la edad calibrada del esparto de Iglesia de Santa Maria de Melque, puede sorprender que el programa CALIB proporcione tres intervalos: (664-694 a.C), (702-705 a.C) y (748-765 a.C), con probabilidades respectivas del 53,96%, 5,15% y 30,88%. La existencia de estos tres intervalos es debida a que, como puede apreciarse en la Fig. 1.2, la distribución de probabilidad correspondiente a la edad calibrada es irregular, por lo que la edad obtenida no puede reducirse a un único punto estimado con una barra de error simétrica. Para obtener estos tres intervalos de error tendríamos que realizar dos pasos. Primero, normalizaríamos la distribución irregular correspondiente a la edad calibrada. Segundo, tras seleccionar aquellos

valores más significativos de la distribución, tomaríamos un área en conformidad con el área elegida en la distribución de Gauss de la edad radiocarbónica convencional. En gris oscuro tendríamos el área de la distribución irregular correspondiente a 1σ de la distribución de Gauss, mientras que en gris claro tendríamos la correspondiente a 2σ de la distribución de Gauss. Así, las tres áreas en oscuro en la Fig.1.2 corresponderían a los tres intervalos de la edad calibrada mostrados en la Tabla 1.4 para 1σ.

Tabla 1.4. Resultados de la edad calibrada obtenidos con el programa CALIB para una muestra de esparto de la Iglesia de Santa Maria de Melque en Puebla de Montalbán (Toledo).

```
CALIB RADIOCARBON CALIBRATION PROGRAM*
Copyright 1986-2010 M Stuiver and PJ Reimer

*To be used in conjunction with:
 Stuiver, M., and Reimer, P.J., 1993, Radiocarbon, 35, 215-230.

Labcode001
Description
Radiocarbon Age 1308Â±24
Calibration data set: intcal09.14c
# Reimer et al. 2009
One Sigma Ranges: [start:end] relative area
                  [cal AD 664: cal AD 694] 0,639669
                  [cal AD 702: cal AD 706] 0,051507
                  [cal AD 748: cal AD 765] 0,308824
Two Sigma Ranges: [start:end] relative area
                  [cal AD 658: cal AD 725] 0,702453
                  [cal AD 738: cal AD 771] 0,297547

Ranges marked with a * are suspect due to impingment on the end of the
calibration data set

# PJ Reimer, MGL Baillie, E Bard, A Bayliss, JW Beck, PG Blackwell,
# C Bronk Ramsey, CE Buck, GS Burr, RL Edwards, M Friedrich, PM Grootes,
# TP Guilderson, I Hajdas, TJ Heaton, AG Hogg, KA Hughen, KF Kaiser, B Kromer,
# FG McCormac, SW Manning, RW Reimer, DA Richards, JR Southon, S Talamo,
# CSM Turney, J van der Plicht, CE Weyhenmeyer (2009) Radiocarbon 51:1111-
1150.
```

Una vez aclarada la procedencia de los tres intervalos de error de la edad calibrada para la muestra de esparto de la Iglesia de Santa Maria de Melque, vamos a intentar explicar de forma sencilla como se puede calcular la distribución irregular de la edad calibrada a partir de la Gaussiana de la edad radiocarbónica convencional. El primer problema a que nos enfrentamos es que la base de datos INTCAL09 contiene valores discretos, obtenidos experimentalmente, y procedentes, en la mayoría de los casos, de medidas realizadas por varios autores. Lo que nos interesa es una curva continua para que, mediante una transformación, podamos calcular la distribución irregular a partir de cualquier valor de la Gaussiana. Esta curva, que denominaremos curva de calibración, podría obtenerse por interpolación cúbica (aplicando esplines) o mediante el ajuste en series de Fourier. Sin embargo, el método que parece ser más adecuado, y que es el elegido en todos los programas de calibración disponibles, es la aproximación bayesiana.

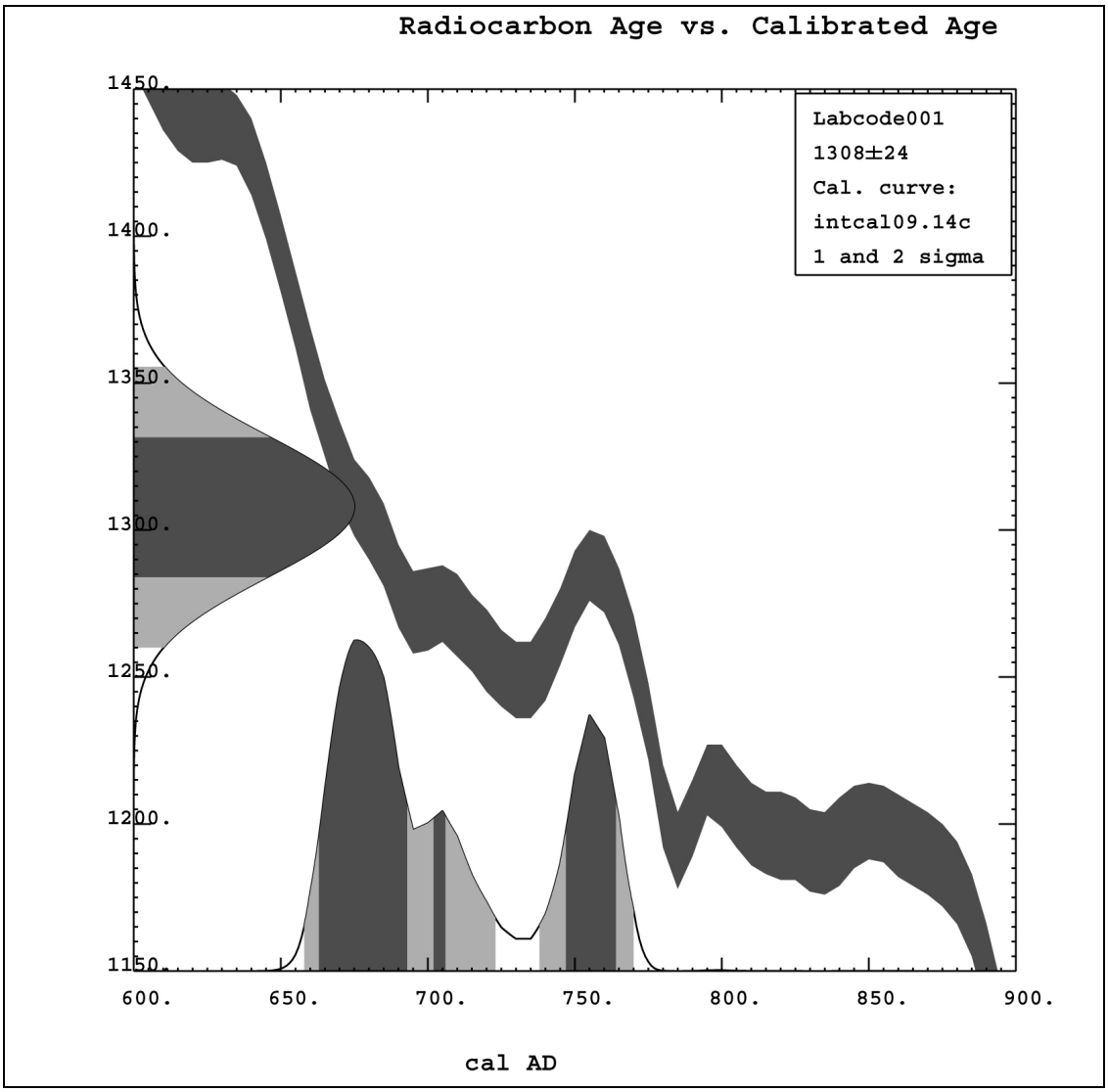


Fig.1.2. Transformación de la Gaussiana correspondiente a la incertidumbre en la medida de la edad radiocarbónica convencional de una muestra de esparto de Iglesia de Santa Maria de Melque, después de someterla a las variaciones de la curva de calibración mediante el programa CALI.

Antes de entrar en más detalles sobre el método de cálculo, vamos a dar unas pautas que permitan calcular la distribución irregular de la edad calibrada de forma sencilla. En primer lugar, sortearemos un número al azar siguiendo la distribución de Gauss para la edad radiocarbónica convencional. Puesto que los puntos correspondientes a cada año de la base de datos INTCAL09, que relacionan la edad radiocarbónica convencional con la calibrada, poseen todos ellos su barra de error, a un único valor de la edad radiocarbónica convencional le corresponden multitud de años de la edad calibrada (Fig.1.3). Para resolver esto, supondremos que cada año de la edad calibrada posee un contador, que señalaremos con su año respectivo. Siempre que el valor de la edad radiocarbónica convencional cruce una barra de error, añadiremos una cuenta al contador correspondiente. De esta forma, sorteando valores de la edad radiocarbónica convencional (digamos que un número apropiado es 10.000) según su distribución de Gauss, obtenemos un conjunto de cuentas para cada contador. Si ahora representamos gráficamente el histograma del número de

cuentas que tiene cada contador, el resultado será la distribución irregular de la edad calibrada. Obviamente, realizar esta tarea a mano es a todas luces impracticable, pero su consecución se sumamente sencilla programando los pasos con ayuda de un ordenador.

Vista la forma aproximada de tratar el problema, mostraremos someramente el método riguroso que se han seguido los programas CALIB u OxCal para obtener la curva de calibración. Supongamos que para una fecha del calendario dada θ, su valor correspondiente en la curva de calibración es $\mu(\theta)$. Puesto que no conocemos la forma de la función que representa la curva de calibración, lo que haremos será determinarla siguiendo un camino aleatorio en que $\mu(\theta+1)$ para el año siguiente es cualquier valor dentro de una Gaussiana con valor medio β y desviación típica r^2. En decir,

$$\mu(\theta+1) \mid \mu(\theta) \cong N\left(\mu(\theta)+\beta, r^2\right) \tag{1.30}$$

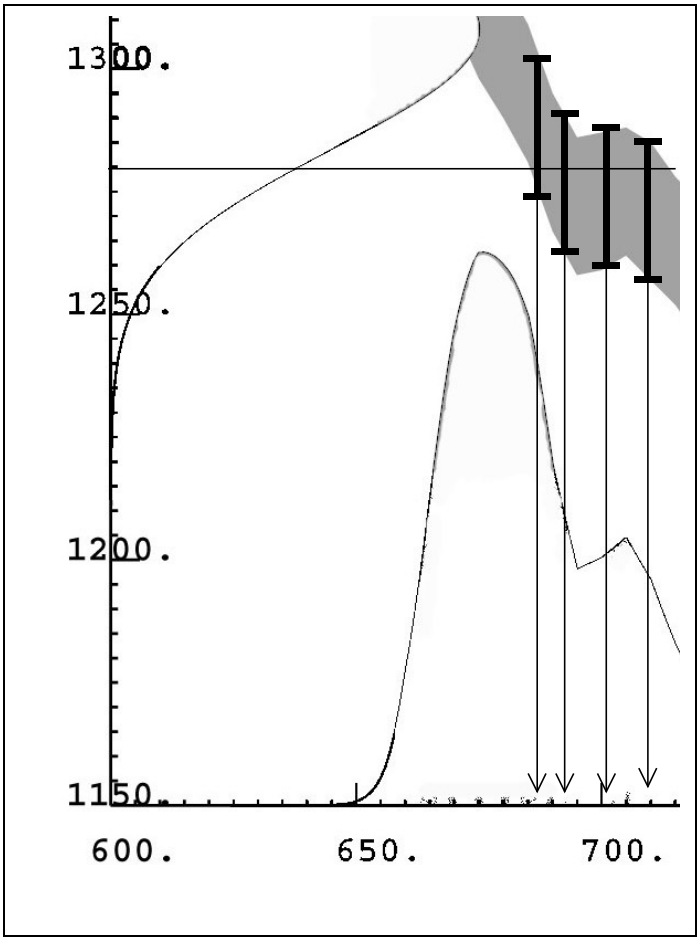


Fig. 1.3. Detalle de la obtención de la edad calibrada de la muestra de esparto de la Iglesia de Santa Maria de Melque. Como se puede apreciar, para un valor determinado de la edad radiocarbónica convencional, sorteado según su distribución de Gauss, los valores correspondientes a la edad calibrada pueden ser muchos, debido a que la curva de calibración, por ser de origen experimental, está formada por puntos con su correspondiente barra de error.

La notación | indica que el valor de $\mu(\theta+1)$ está condicionado a $\mu(\theta)$. Sin embargo, como hemos visto en la Fig.1.3, el problema es que $\mu(\theta)$ depende de otros muchos valores anteriores y posteriores. Es más, los valores discretos en la base de datos no corresponden a un solo año, sino que muchas veces describen un grupo de años sucesivos. Denotemos por I el conjunto de datos que constituyen nuestra base de datos y sean (T_i, X_i) sus coordenadas que representan la edad calibrada y la edad radiocarbónica convencional para esos datos. En ese caso:

$$T_i = \theta_i + \varepsilon_i \tag{1.31}$$

y

$$X_i = \sum_{j=0}^{n_i-1} \mu(\theta_i + j) + \eta_i \tag{1.32}$$

en la que, como puede apreciarse, hemos incluido un sumatorio en j para considerar las barras de error de los valores cercanos. Los parámetros ε_i y μ_i son los errores de las coordenadas de nuestra base de datos respecto a los de la curva de calibración. Lo que pretendemos es buscar valores de ε_i y μ_i lo más pequeños posible, con el fin de acercarnos a los valores verdaderos θ_i y $\mu(\theta_i)$. Para obtener ε_i y μ_i emplearemos un camino aleatorio trazado por simulación Monte Carlo (Markov Chain Monte Carlo, MCMC). Los detalles sobre las bases matemáticas del método MCMC, junto con las subrutinas necesarias para su aplicación práctica, pueden encontrarse en Press y col. (2007). Por su parte, el artículo original de Heaton y col. (2009) muestra los pasos a seguir para construir la curva de calibración aplicando MCMC a partir de la base de datos INTCAL09.

1.1.1.14. Datación aplicando la coincidencia de contoneo o 'wiggle-match'

La técnica de datación por 'wiggle-match' consiste en aprovechar la forma sinuosa y zigzagueante de la curva de calibración para datar una serie de medidas de la concentración de radiocarbono de las que disponemos su edad relativa. Para ello se compara la tendencia que siguen los puntos correspondientes a las medidas con la curva de calibración, obteniéndose un error considerablemente más pequeño que para una sola medida. El método se basa generalmente en la dendrocronología para medir la edad relativa entre varias muestras de madera. En este caso, aunque podemos situar cronológicamente unas muestras respecto a otras, no conocemos la edad del conjunto. Con este fin se emplea el método de datación de coincidencia de contoneo. Existen programas de cálculo que permiten realizar esta tarea. Por ejemplo, el programa OxCal v4 permite datar series de muestras por coincidencias de contoneo automáticamente. La obtención de la edad calibrada y el error final de la calibración se basan nuevamente en la estadística bayesiana (Bronk Ramsey y col., 2001).

Como ejemplo de dataciones por coincidencia de contoneo citaremos el trabajo de Vasileiev y col. (2001), quienes han conseguido datar muestras de madera de tumbas escitas del sur de Siberia, Asia Central y Kazajistán con precisiones cercanas al año. También destacaremos el trabajo de Hogg y col. (2002), los cuales han conseguido datar la erupción del volcán Tarawera (Nueva Zelanda) aplicando el método de coincidencia de contoneo a diversas muestras de un tronco de pino celery (Phyllocladus.genus) atrapado en los depósitos de piroclastos[41] de la región de Kaharoa. La fecha obtenida fue 1314±12 a.C (error 2σ). La determinación de la fecha exacta de la erupción era de interés ya que, en esta misma región, justo debajo de los depósitos de ceniza volcánica, podían apreciarse zonas boscosas que habían sido clareadas, denotando la presencia de los primeros

[41] ceniza volcánica

asentamientos polinesios en Nueva Zelanda. El método de coincidencia de contoneo se ha aplicado también para datar turbas a partir de series de muestras de distintos estratos de la turbera (Blaauw y col., 2003; 2004b).

1.1.1.15. Datación de macrofósiles procedentes de plantas

La datación por radiocarbono de macrofósiles de plantas es relativamente más sencilla que la de otro tipo de muestras, debido principalmente a que su conservación en turberas, sedimentos o suelos, suele estar afectada en menor medida por contaminaciones. Los macrofósiles de plantas incluyen semillas, frutos y pequeños fragmentos de hojas, susceptibles de datarse por AMS, debido a su pequeño tamaño.

Por lo que se refiere al polen, se trata de una entidad demasiado pequeña, incluso para el AMS, como para proceder a su datación individual[42]. Las dataciones de polen suelen realizarse con éxito sobre concentrados (Zhou y col. 1997; Piotowska y col. 2004), aunque existen autores que han detectado problemas en esta forma de proceder (Kilian y col., 2002). Por lo que se refiere a restos de algas procedentes de limos o sedimentos de ríos y lagos, son varios los autores que opinan que su datación debe evitarse debido al efecto de las aguas duras (MacDonald y col., 1991; Fontana, 2005).

Los macrofósiles de plantas no sólo proporcionan datos cronológicos. De su análisis también pueden derivarse cambios en el clima y la vegetación, así como evidencias de la presencia humana. Un trabajo interesante al respecto es el realizado por Hillman y col. (2001) sobre el asentamiento de Abu Hureyra (Siria) hace 10-11,5 ka. Los análisis de granos de centeno demostraron que los habitantes de la zona eran primeramente recolectores de plantas salvajes, para posteriormente convertirse en agricultores en un lapso relativamente corto de tiempo. Los autores son de la opinión que un cambio en el clima, con un progresivo incremento de la aridez, fue el desencadenante del desarrollo de las técnicas agrícolas.

1.1.1.16. Datación de macrofósiles de humanos y animales

Salvo casos excepcionales de conservación, como es el caso de los mamuts (Mammuthus primigenius) congelados o el 'Hombre de Hielo', o preservados artificialmente mediante técnicas de momificación, los restos humanos y animales susceptibles de datación por radiocarbono son únicamente los huesos y las dentaduras.

Hasta hace poco, la datación de huesos fósiles de los últimos 50.000 ha sido poco fiable debido a la diagénesis y a la contaminación isotópica de las muestras. La solución al problema ha sido posible gracias al avance experimentado en la década de los 90 de las técnicas de pretratamiento de huesos y a la posibilidad de emplear AMS para la datación de micromuestras. Se estima que es posible medir el ^{14}C con incertidumbres cercanas al 10% en muestras actuales de solamente 1 μg, siendo el fondo debido a contaminación de únicamente 0,2 μg (Currie y col., 2000). No obstante, parece que, por el momento, las incertidumbres de muestras de finales del Pleistoceno, inicios del Holoceno son, independientemente de su tamaño, algo superiores a lo obtenido estadísticamente mediante la datación por AMS.

En la datación de huesos por AMS suelen realizarse medidas, además de con el colágeno purificado y desnaturalizado, de algunos de los aminoácidos presentes en el colágeno. En un hueso reciente, la proteína de colágeno suele contener: glicina (33%), hidroxiprolina (9%), prolina (11%),

[42] Existen trabajos sobre dataciones por radiocarbono de granos de polen individuales como, por ejemplo, Mensing y Southon (1999).

ácido aspártico (7%), ácido glutámico (9%), hidroxilisina (5%) y otros 12 aminoácidos en porcentajes más reducidos. Durante la diagénesis, la presencia de estos aminoácidos característicos del colágeno del hueso se mantiene, hasta que, con aproximadamente un 5% del colágeno inicial, los aminoácidos no procedentes del colágeno comienzan a predominar. Para aislar los distintos aminoácidos presentes en el colágeno purificado suelen emplearse columnas cromatográficas.[43] Los distintos aminoácidos pueden extraerse utilizando como eluyente ácido clorhídrico a distintas concentraciones. La clasificación de los distintos aminoácidos puede realizarse midiendo la absorbancia[44] de luz utravioleta de 214 nm.

En la investigación de macrofósiles de animales o humanos, las dataciones por radiocarbono, suelen realizarse, siempre que sea posible, conjuntamente con un análisis del ADN mitocondrial. Este tipo de análisis desvela los ancestros del material fósil y permite identificar la rama evolutiva a la que pertenece. La diferencia fundamental del ADN mitocondrial respecto al nuclear, aparte de su muy diferente peso molecular, es que en el ADN mitocondrial se transmite íntegramente la carga genética a través de la madre. Al contrario que el nuclear, este ADN no permite la identificación de individuos, sino la pertenencia del individuo a un grupo evolutivo determinado, del cual ha heredado una misma carga genética a través del ADN mitocondrial. En otras palabras, el ADN mitocondrial está únicamente sometido a variaciones provocadas por mutaciones, y no se modifica como consecuencia de la herencia.

Sin minusvalorar la importancia que tiene la datación por radiocarbono de otro tipo de restos orgánicos como plantas, moluscos o foraminifera, el hallazgo de megafauna extinta en conjunción con asentamientos humanos, despierta un interés inusual en el público. No podemos pasar por alto la popularidad que ha alcanzado en todo el Mundo la serie de novelas de M.L. Auel, 'Los Hijos de la Tierra', que discurren en Europa Central hace unos 35 ka, y describen interacciones de grupos humanos con neandertales, mamuts, leones cavernarios y un largo etcétera de animales extintos.

En la Tabla 1.5 se muestran los yacimientos más conocidos a nivel mundial en lo que se refiere a megafauna extinta. La extinción de mamíferos de gran tamaño acaecida a finales de Pleistoceno pasa por ser, junto a la extinción de los dinosaurios, uno de los acontecimientos más enigmáticos de la Prehistoria. Por lo que conocemos, se trató de un fenómeno global, que afectó de forma significativa a Australia y América y, en menor medida, a Eurasia y África. Las extinciones alcanzaron dimensiones especialmente importantes en América del Sur, Australia y Norteamérica, dejando Sudamérica y Australia completamente despobladas de cualquier gran mamífero. Las causas de semejante extinción, gracias a la datación masiva de muestras por radiocarbono y a la mejora de los métodos de pretratamiento y medida de muestras procedentes de huesos, comienza a dilucidarse, aunque siguen quedando, no obstante, detalles sin aclarar.

En un principio la extinción se atribuyó a un cambio del clima a escala global. Sin embargo esto no explicaría las razones por las que afectó prácticamente sólo a la megafauna. Tampoco esclarecería el hecho de que apenas tuviera repercusión en África. Por otro lado, parece extraño que especies perfectamente adaptadas a climas semiáridos y áridos, como el caballo y el dromedario, desaparecieran completamente de Norteamérica por causas climáticas.[45] A esto debemos añadir que

---

[43] La cromatografía considera todas aquellas técnicas de separación de mezclas de compuestos basadas en las diferentes velocidades de elución de los componentes de la mezcla. En las columnas cromatográficas, la mezcla disuelta en un líquido se hace pasar a través de una columna sólida de un material determinado. La separación se produce debido a la diferente velocidad con que cada uno de los componentes de la mezcla atraviesa la columna. Para separar aminoácidos suelen emplearse columnas de intercambio iónico. En este caso la columna contiene iones o grupos funcionales de un signo determinado que son capaces de captar iones de signo contrario de la mezcla y retenerlos en la columna.

[44] La absorbancia, absorbencia o densidad óptica para una determinada longitud de onda λ se define como $A_\lambda = \log_{10}(I_0 / I)$, en la que I_0 e I son las intensidad de luz incidente y trasmitida, respectivamente.

[45] Posteriormente a la conquista española de América, los caballos cimarrones se adaptaron especialmente bien al hábitat que les ofrecían las praderas de Estados Unidos y Argentina. Asimismo es de destacar la espectacular adaptación de los dromedarios cimarrones de Australia.

el estudio de excrementos de animales extintos, como los gonfotéridos[46] y perezosos gigantes, parece indicar que no hubieron cambios significativos en su dieta hasta prácticamente su extinción (Janzen y Martín, 1982).

Existen distintos argumentos a favor de una extinción debida a la caza excesiva por parte del hombre. La coincidencia de las extinciones con la llegada del hombre a continentes como Australia (hace 50 ka) y América (hace 11 ka) parece en principio una explicación bastante plausible. Por lo que se refiere a la influencia humana en las extinciones de megafauna en Norteamérica, ésta se ha relacionado con la cultura Clovis[47]. Entre los vestigios de esta cultura no se ha encontrado ningún resto humano. Únicamente se han conservado restos de diferente tipo de caza (mamuts, bisonte antiguo, perezosos gigantes), o fragmentos de carbón vegetal, junto a sus características puntas de lanza de piedra. La datación exacta del intervalo de permanencia de la cultura Clovis en Norteamérica mediante radiocarbono ha estado sujeta a continuas revisiones desde los primeros intentos por datar sus vestigios por parte de Libby en 1949. Las medidas de Libby dieron como resultado edades comprendidas en el intervalo entre 12.850 y 13.440 años. Además de otras muchas revisiones intermedias, en las que se proponen intervalos similares a los de Libby, los valores finalmente aceptados son los de Waters y Stafford (2007), que proponen un intervalo de apenas 200 años, entre hace 12,9 ka y 13,1 ka.[48] A la cultura Clovis siguió la cultura Folsom, cuya característica diferencial respecto a la cultura Clovis es la ausencia del mamut o del perezoso gigante entre los restos de caza. Como testigo de los grandes mamíferos queda únicamente el bisonte antiguo. Collard y col. (2010) estiman que los primeros asentamientos de la cultura Folsom pudieron aparecer hace 12,8 ka. Todos estos resultados parecen indicar que la extinción de la megafauna en Norteamérica tuvo lugar en el intervalo de tiempo increíblemente corto de 1,5 ka, en el que la principal causa pudo ser la caza excesiva. Queda no obstante por aclarar la causa de la extinción de caballos y dromedarios primitivos, mucho más difíciles de cazar en principio que el bisonte. Al respecto, Faith y Surovell (2009), basándose en las investigaciones de Firestone y col., (2007), insisten de nuevo sobre la vieja idea del impacto de un asteroide para explicar la repentina desaparición de la megafauna en Norteamérica.

La extinción de megafauna en Sudamérica no parece haber sido tan abrupta como en Norteamérica. Las extinciones pudieron tener una fase intensa entre hace 11,2 y 13,5 ka, por efecto sinérgico del clima adverso y la acción del hombre, pero sin que algunas de las especies de megafauna desaparecieran completamente. Los hallazgos dispersos de algunos ejemplares de este tipo de fauna prueban que algunas especies como el esmilodón y el megaterio consiguieron salvarse de la extinción total adentrándose al menos 2 ka en el Holoceno (Barnosky y Lindsey, 2010).

Por lo que se refiere a Australia, la extinción de megafauna tuvo lugar durante un intervalo considerablemente superior al de Norteamérica y Sudamérica, probablemente entre hace 32 y 50 ka. En este periodo de tiempo parece poco probable que un cambio en el clima interviniese en la extinción, sino más bien la acción del hombre (Brook y col., 2007). Europa también sufrió extinción de megafauna a principios del Holoceno. Las causas fueron probablemente una combinación del clima y un incremento de la población humana (Nogués-Bravo y col., 2008). Los cambios climáticos tuvieron una influencia importante, puesto que la mayoría de las especies desaparecidas estaban adaptadas a un entorno de bajas temperaturas (especies lanudas de mamut y rinoceronte). En la isla de Wrangel (Rusia) se han encontrado restos de una variedad de mamut enana que pudo haber sobrevivido en este refugio hasta hace unos 4.500 años (Vartanyan y col., 1995; Arslanov y col., 1998). El clima de esta isla está caracterizado por inviernos muy fríos (-25ºC) y veranos frescos (0ºC), que podrían haber permitido la subsistencia de estos animales.

---

[46] Especie extinta de la familia de los elefantes.

[47] La ciudad de Clovis se encuentra en Nuevo México.

[48] Muchas de las publicaciones al respecto proporcionan la edad radiocarbónica convencional. Por ejemplo, las medidas de Waters y Stafford (2007) son '11,050 to 10,800 ^{14}C yr B.P'. Estos valores deben corregirse por la curva de calibración para obtener el intervalo de edades reales.

Por lo que se refiere a África, las extinciones de megafauna de principios del Holoceno parecen haber sido de poca importancia. Únicamente mencionar las extinciones provocadas por el aumento de la desertización en el Norte de África, ya bien entrado el Holoceno, como atestiguan las pinturas rupestres de las Cuevas de Tassili n'Ajjer en Argelia.

La causa de la extinción de los elefantes e hipopótamos enanos, que habitaron muchas islas del Mediterráneo (Chipre, Sicilia, Malta) separadas del continente europeo después de la última glaciación, se desconoce. Aunque no se han encontrado evidencias de su caza por parte de humanos, no se descarta completamente esta posibilidad (Simmons, 1999; Grayson, 2000). Todo parece indicar que tanto la variedad de elefante enano[49], del subgénero continental Paleoloxodon[50], como el hipopótamo enano pudieron subsistir en algunas islas del Mediterraneo hasta hace unos 10 ka[51]. Por lo que se refiere al hallazgo de restos de elefantes enanos en islas de otros continentes, es de destacar una variedad de Stegodón endémica de la isla de Flores (Indonesia), que pudo sobrevivir hasta hace 17 ka y que posiblemente se extinguió conjuntamente con el Homo.floresiensis (van den Bergh y col., 2008, 2009) y una variedad de marabú gigante (Hanneke y col., 2010). Entre las causas que se han barajado para explicar su extinción podrían estar una erupción volcánica, un cambio de las condiciones climáticas o la colonización de la isla por parte de humanos (Westaway y col., 2007). También podemos destacar las extinciones, ya en época histórica, de variedades gigantes de aves como los moa de Nueva Zelanda (Anderson, 1989; Cooper, 2001) o las aves elefante de Madagascar, todas ellas causadas por una caza excesiva por parte del hombre. La familia que engloba estas dos variedades de aves gigantes, y otras como el avestruz, que desarrollan su vida en tierra, se denomina de las rátidas. Un estudio filogenético[52] sobre la conexión de los moa de Nueva Zelanda y las aves elefante de Madagascar puede encontrarse en Cooper y col. (2001). Las causas que indujeron a la extinción de megafauna en islas son todavía objeto de profundo debate y continua investigación (Norton y col., 2010).

Los estudios filogenéticos del ser humano durante los últimos 50 ka requieren, al igual que en el caso de los animales, de la datación por radiocarbono y el análisis del ADN mitocondrial. La Tabla 1.6 muestra algunos de los yacimientos más importantes que han servido para estudiar los cambios, tanto geográficos como temporales, del género Homo desde finales del Pleistoceno hasta la actualidad. Tres[53] son las especies del género Homo que han traspasado la barrera de los 50 ka que supone la medida por AMS. La datación por radiocarbono de los restos de Homo floresiensis, descubiertos en 2003 en la Cueva de Liang Bua de la Isla de Flores (Indonesia), ha proporcionado fechas dispersas entre 17 y 95 ka[54]. Los detalles sobre del descubrimiento arqueológico de los restos del Homo floresiensis pueden encontrase en Morwood y col. (2009). Por lo que se refiere a la filogenia del Homo floresiensis, Argue y col. (2009) mediante un estudio cladístico[55] apuntan a dos hipótesis. La primera, que el Homo floresiensis era un homínido primitivo que pudo surgir del Homo rudolfensis, siendo incluso anterior al Homo habilis. La segunda, que se trataba de un homínido más evolucionado que podía provenir del Homo erectus. La segunda de las hipótesis es la que parece más plausible.

---

[49] Una disertación sobre la causa del enanismo de los elefantes insulares puede encontrarse en Maza (2007).

[50] El descubrimiento del subgénero al que pertenece el elefante enano del Mediterráneo es gracias a los estudios de su ADN mitocondrial, no siempre concluyentes, de Poulakakis y col. (2007) y Orlando y col. (2007).

[51] Algunos autores han postulado, basándose en pinturas de la tumba del faraón Rekh-mi-Re en Tebas, que reliquias de este elefante podrían haber sobrevivido hasta tiempos históricos (Masseti, 2001; Palombo, 2001)

[52] La filogenia estudia la historia evolutiva de los individuos.

[53] El estudio filogenético del homínido de Denisova parece indicar que tiene una historia evolutiva distinta a la del Homo sapiens o la del Homo neanderthalensis, y que por tanto se trata de una cuarta especie diferente (Reich y col., 2010).

[54] Un hueso de un brazo no pudo datarse por radiocarbono. Las estimaciones de su edad por estratigrafía parecen indicar que tiene 95 ka. En la isla de Flores existe la leyenda del Ebu Gogo, un ser de pequeño tamaño, peludo y habitante de cuevas. Esto ha llevado a pensar que el Homo floresiensis pudiera haber sobrevivido hasta el siglo XIX (Forth, 2005).

[55] La cladística estudia las relaciones evolutivas entre individuos basándose en sus similitudes morfológicas.

Tabla 1.5. Listado de algunos de los yacimientos más importantes de fauna extinta a finales del Cuaternario

Yacimiento	Localización	Fauna Encontrada	Datación (ka)
Cueva de Liang Bua (Isla de Flores)	Indonesia	Marabú gigante Ratas gigantes Elefantes enanos	20-50
Naracoorte	Australia	Canguro gigante (Diprotodon optatum)	30
Rancho la Brea	Estados Unidos	Tigre dientes de sable (Smilodon fatalis) Caballo mejicano (Equus conversidens) Mamut (Mammuthus columbi) (Mammuthus imperator) Camello americano (Camelops hesterus) León americano (Panthera leo atrox)	10-30
Mammoth Site, Hot Springs	Estados Unidos	Mamut (Mammuthus columbi) Camello americano (Camelops hesterus)	12
Cuddie Springs	Australia		28-33
Cueva del Milodón	Chile	Perezoso gigante (Mylodon darwini) Tigre dientes de sable (Smilodon fatalis)	11
Wairau Bar	Nueva Zelanda	Moa Águila de Haast (Harpagornis moorei) Águila de Eyles (Circus eylesi)	Extinto s.XIV
	Madagascar	Ave elefante	Extinto s.XVII
Isla Wrangel	Rusia	Mamut enano	3
	Chipre	Elefante enano	10
Rio Cuarto	Argentina	Scelidotherium	7
Pe-hunco	Argentina	Megatherium	11

El Homo neanderthalensis fue una especie con mucho más éxito que el Homo floresiensis, puesto que colonizó un área considerablemente más extensa, que abarcaba toda Europa hasta Escandinavia y parte de Asia hasta Irán. La datación de restos de neandertal no se realizan por lo general directamente sobre los huesos: La datación suele efectuarse a partir de muestras procedentes del emplazamiento, como pueden ser espeleotemas, en el caso de cuevas situadas en terreno calizo. En general se emplean las series del uranio, la luminiscencia estimulada ópticamente (Optically-Stimulated Luminiscence, OSL) o la resonancia paramagnética electrónica (Electron Spin Resonance, ESR), aunque para individuos de antigüedad menor que 50 ka, si la diagénesis de los huesos lo permite, también puede emplearse la datación por radiocarbono. En realidad, los restos de neandertal más interesantes son los que corresponden al periodo en que pudo interaccionar con el hombre. Es de relevancia determinar las causas de su extinción, si el Homo sapiens fue la causa, o si por el contrario, pudo producirse en ocasiones un mestizaje entre el Homo neanderthalensis y el Homo sapiens[56]. La manera de resolver todas estas incógnitas viene de la mano de la datación por

[56] La posibilidad de apareamiento entre neandertales y humanos aparece reflejada en la novela 'El clan de oso cavernario' de J.M. Auel.

radiocarbono y del análisis de ADN mitocondrial. Las pruebas extraídas de análisis del ADN mitocondrial de los restos de neandertales de la Cueva de Feldhof (Krings y col., 1997) y de la Cueva de Vindija (Green y col., 2008)[57] son concluyentes: el Homo neanderthalensis y el Homo sapiens eran dos especies diferentes, sin capacidad de cruzarse, procedentes de una rama común que se diversificó hace más de 0,6 Ma.

Tabla 1.6. Listado de algunos de los yacimientos más importantes donde se han localizado restos del género Homo desde finales del Pleistoceno

Yacimiento	Localización	Género	Datación (ka)
Cueva de Liang Bua (Isla de Flores)	Indonesia	H.floresiensis (LB 1)	18
Pestera cu Oase	Rumania	H.neanderthalensis H.sapiens	35-45
Cueva de Kents	Inglaterra	H.neanderthalensis H.sapiens	37-40
Cueva del Sidrón	España	H.neanderthalensis	39
Cueva de Feldhof	Alemania	H.neanderthalensis (Neanderthal 1)	40
Cantera caliza de Minatogawa	Japón	H.sapiens	14-16
Cueva de Vindija	Croacia	H.neanderthalensis H.sapiens	38
Les Eyzies-de-Tayac-Sireuil	Francia	H.sapiens (Cro-Magnon 1)	28
Lago Tandou	Australia	H.sapiens	12
Lago Texcoco	México	H.sapiens (Hombre de Tepexpan)	11
Clovis	Estados Unidos	H.sapiens	11
Cerro Sota	Chile	H.sapiens	11

1.1.1.17. Datación de restos de pelo

El componente proteico básico de pelo y cabello es la queratina. Richardin y col. (2011) han establecido un protocolo para la datación de la queratina del pelo por radiocarbono. El procedimiento pretende fundamentalmente eliminar la cutícula, responsable en la mayoría de las muestras de contaminaciones exteriores. Con el fin de preparar una muestra de calidad, se realiza en primer lugar un pretratamiento AAA similar al empleado para la madera. A continuación se extrae la queratina mediante reducción, empleando ditiotreitol (DTT o reactivo de Cleland), y precipitación, con desoxicolato sódico[58] y ácido tricloracético. La datación de la queratina purificada mediante este método se materializó en una muestra de cabello de una momia andina del Museo del Hombre (Musée de l'Homme) de París.

En el caso de que las condiciones ambientales hayan permitido la preservación del pelo o cabello, este puede ser una fuente inestimable de información a través de la extracción y posterior análisis del ADN mitocondrial. Como ejemplo de aplicación del análisis del ADN mitocondrial en

[57] Según Green y col.(2008) se han secuenciado, total o parcialmente, hasta 15 secuencias de la región hipervariable I (HVRI) y 5 de la región hipervariable II (HVRII) procedentes de neandertales.
[58] El desoxicolato sódico es un detergente iónico especialmente útil para interrumpir y disociar las interacciones entre proteinas.

el pelo, tenemos el uso que hace la policía de esta técnica para averiguar el grupo racial al que pertenece un cabello humano. Uno de los trabajos pioneros, en lo que se refiere a la datación por radiocarbono y el análisis genético del ADN mitocondrial de muestras fósiles de pelos, fue realizado por Bonnichen y col. (2001). Por su parte, Ricaut y col. (2006) han estudiado a partir del análisis del contenido genético del ADN mitocondrial de cabellos, los movimientos de población en el sur de Asia a principios del Holoceno. Es de destacar el trabajo realizado sobre el ADN mitocondrial de la momia Ötzi[59] (Ermini y col., 2008). En él, después de desvelar el genoma completo del ADN mitocondrial del 'Hombre de Hielo', se ha concluido que este no pertenece a ningún grupo humano existente en la actualidad.

Aunque el ADN mitocondrial puede encontrarse en otro tipo de restos, como huesos o dientes, las muestras de pelo tienen la ventaja de preservarse excepcionalmente bien frente a la contaminación de otros ADN externos, y aún en el caso de existir cierta contaminación, esta puede eliminarse fácilmente con un pretratamiento adecuado (Gilbert y col., 2006).

1.1.1.18. Datación de restos de carbón vegetal

El carbón vegetal puede encontrarse en depósitos naturales como sedimentos en lagos y cuevas o en turberas.[60] Por otra parte, también suele estar presente en asentamientos humanos como vestigios de su actividad. Su relativa abundancia respecto a otros restos orgánicos tiene que ver fundamentalmente con el hecho de que el material orgánico carbonizado sufre mucha menor degradación por efecto microbiano que el material orgánico es su estado original.

Por lo que se refiere a la presencia de carbón vegetal en sedimentos, su análisis puede proporcionar datos sobre la climatología del pasado a partir de restos de incendios (Brunelle y Anderson, 2003; Behling, 1997). Un ejemplo interesante constituyó la datación indirecta de moluscos en Kloser Mühle (Alemania) a partir de restos adyacentes de carbón vegetal (Meyrick, 2003). La datación directa de los moluscos no era posible, debido a que estos se encontraban incrustados en toba calcárea[61] que contaminaba las muestras. Por lo que respecta a la datación de carbón vegetal procedente de asentamientos humanos, son de destacar los estudios de Holmes (2001) sobre los antiguos pobladores de Broken Mammoth en la valle del río Tanana (Alaska) y el trabajo de Liedgren y col. (2007) sobre asentamientos prehistóricos en el norte de Escandinavia.

Son de importancia los estudios sobre la diagénesis del carbón vegetal, observándose diferencias estructurales entre muestras modernas y fósiles (Cohen-Ofri, 2006). Por ejemplo, las muestras fósiles analizadas (entre hace 3 y 40 ka) parecen poseer una resistividad eléctrica considerablemente mayor que las modernas. La espectrometría infrarroja también indica la presencia de grupos carboxilo (-COOH) adicionales en la muestras fósiles.

---

[59] Encontrada en un glaciar de los Alpes italianos en 1991, Ötzi u 'Hombre de Hielo' es la momia de origen natural más antigua que se conoce.

[60] La turba se forma como consecuencia de la putrefacción y carbonificación parcial de plantas en pantanos y humedales. El proceso de formación es lento. En una primera etapa actúan las bacterias aeróbicas que reducen el volumen de la materia orgánica en un 50% y consumen el oxígeno del medio. Posteriormente actúan las bacterias anaeróbicas, las cuales son responsables de la formación de ácidos húmicos. La acidez del medio puede incrementarse de tal forma que provoca la muerte de las bacterias. Para que la turba sufra un proceso de enriquecimiento en carbono y se transforme en carbón mineral (lignito y antracita), debe producirse un aumento de la temperatura y presión como consecuencia de la acumulación de sucesivas capas superiores de turba.

[61] La toba calcárea es una roca caliza muy porosa. Se forma cuando las aguas subterraneas, muy cargadas de dióxido de carbono, son capaces de disolver rocas calcáreas. Al emerger en forma de manantiales se desgasifican perdiendo el dióxido de carbono y produciendo la precipitación del carbonato cálcico disuelto. El carbonato cálcico se deposita sobre plantas del entorno (generalmente musgo) formando una corteza. La superposición de capas sobre la planta de apoyo forma la toba.

1.1.1.19. Datación de restos de cal en morteros empleados en revestimiento de edificios

La datación de edificios aplicando radiocarbono suele realizarse a partir de muestras de madera o de cualquier otro material de procedencia vegetal empleado para su construcción. Sin embargo, algunos autores han conseguido datar edificios a partir del mortero de cal que solía usarse para revestir sus paredes exteriores. En el proceso de fabricación de la cal de mortero destinada a revestimientos, se solía calentar rocas calizas en un horno durante días a temperaturas entre 900 y 1200ºC. En estas condiciones el carbonato cálcico experimentaba la siguiente reacción química que lo transformaba en cal viva:

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

Para fabricar el mortero, la cal viva se mezclaba con agua y arena. El agua reaccionaba con la cal viva dando lugar a hidróxido cálcico

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 \qquad (1.33)$$

De esta forma, una vez impregnada la pared exterior del edificio con mortero, el hidróxido cálcico incorporaba dióxido de carbono de la atmósfera (y en consecuencia ^{14}C), formando nuevamente carbonato cálcico al evaporarse el agua

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O \qquad (1.34)$$

Si el mortero de cal se fabricó enteramente con cal viva, y por tanto no contiene porciones de roca caliza, la datación del edificio puede realizarse directamente. Un ejemplo de este tipo de dataciones lo constituye el trabajo realizado por Heinemeier y col. (1997, 2010) utilizando AMS, en el que se analizan los resultados de las medidas realizadas sobre muestras de algunas iglesias de las islas Aland en Finlandia.

Un inconveniente fundamental para la aplicación general del método surge cuando, como ocurre en bastantes casos, se introdujeron fragmentos de caliza en el mortero. En ese caso, la datación proporciona edades sobrestimadas. El problema puede resolverse con un estudio petrográfico, con el fin de diferenciar y separar la caliza agregada al mortero del carbonato cálcico procedente de la cal viva. Nawrocka y col. (2005) resuelven la separación de ambas componentes de carbonato cálcico por medios físicos. En el proceso, el mortero se tritura en primer lugar. A continuación, la muestra se somete repetidas veces a congelación y descongelación; para finalmente tratarse con microondas. La separación es posible gracias a que la caliza es mucho más frágil a estos cambios físicos que el carbonato cálcico procedente de la cal viva. Por su parte, Soninen y Jungner (2001) emplean medios químicos para conseguir la separación de ambas componentes. En este caso, la separación se basa en las diferentes velocidades de reacción de las dos componentes con ácido clorhídrico.

1.1.1.20. Datación de objetos de acero

La datación de objetos de acero por radiocarbono puede realizarse siempre que en el proceso de fundición y fabricación del acero se emplease carbón vegetal procedente de madera recién cortada. En el caso de emplearse carbón mineral o carbón vegetal procedente de madera vieja, el resultado de la datación reflejaría una sobreestimación en la edad.

Teniendo en cuenta la proporción de carbono, podemos distinguir tres tipos de hierros. En primer lugar tenemos el hierro forjado, que es de bajo contenido en carbono (entre 0,05 y 0,1%). Sus características físicas son dureza, maleabilidad y aleabilidad[62]. Sin embargo, es bastante frágil y poco adecuado para la fabricación de armas. Para obtener hierro de forja se calienta el mineral de hierro a temperaturas superiores a 1500ºC, procediendo, cuando se encuentra al rojo, a golpearlo o martillearlo para eliminar la impurezas y escorias que contiene el mineral. El segundo tipo, denominado acero, comprende hierros cuyo contenido en carbono varía entre 0,1 y 2,0%. Es este mayor contenido en carbono lo que aumenta su resistencia respecto al hierro forjado. Antiguamente, para fabricar el acero, se calentaba durante varios días hierro forjado y carbón vegetal en recipientes de arcilla. Por este procedimiento, el hierro absorbía suficiente carbono como para convertirse en acero. Por último, tenemos los hierros colados[63], con más de un 2,0% de carbono, que vuelven a tener por inconveniente su gran fragilidad. Tiene, sin embargo, como ventaja su resistencia a la oxidación y su facilidad para realizar soldaduras.

A temperatura ambiente, el carbono en el hierro se encuentra en su mayor parte formado carburo de hierro (Fe_3C) cuya forma cristalina se denomina cementita[64]. A temperatura ambiente la estructura cristalina del hierro (cúbica centrada) tiene muy poca capacidad de retener los átomos de carbono en los intersticios de la red. Sin embargo, si se eleva la temperatura a más de 1000ºC, el hierro cambia a otra forma alotrópica[65], formando una red cúbica centrada en caras, de forma que su capacidad de alojar átomos de carbono aumenta considerablemente. En este caso, el hierro así formado, con la disolución sólida intersticial de carbono, se denomina austenita. Cuando la austenita se enfría, el hierro no puede retener el carbono en los intesticios de la red cristalina, por producirse de nuevo un cambio de la estructura cristalina a cúbica centrada. En ese momento se forma la cementita por precipitación.

Los pioneros en realizar dataciones por radiocarbono de utensilios de hierro fueron van der Merwe y Stuiver (1968), los cuales, tras extraer dióxido de carbono del material mediante combustión en un medio rico en oxígeno, midieron el contenido en ^{14}C por medios radiométricos. Sin embargo, el bajo contenido de carbono del hierro hace impracticable la utilización de métodos radiometricos en la mayoría de los casos, puesto que la cantidad de material de la pieza original destruida sería muy grande. Téngase en cuenta que 1 g de carbono extraído equivale a 4,3 kg de la pieza original, si el hierro contiene un 0,1% de carbono.

Cook y col. (2001) realizaron las primeras dataciones por AMS de objetos de hierro. Para ello fue necesario diseñar un nuevo método de extracción del carbono, adaptable a los equipos disponibles en los laboratorios de AMS. En este caso, la combustión se realizó en un tubo sellado de cuarzo en presencia de óxido de cobre, sin necesidad de emplear ningún agente químico para capturar el gas. Otras aportaciones sobre el tema son las de Hüls y col. (2004). Por su parte, Scharf y col. (2004) han realizado dos propuestas interesantes. La primera consistiría en extraer el carbono de la muestra de hierro antes de realizar la combustión mediante ataque químico con ácido clorhídrico, mientras que la segunda pretendería realizar una pulverización catódica directamente sobre la muestra que se pretende datar.

Un avance significativo de este tipo de dataciones se ha producido gracias a la posibilidad de datar piezas arqueológicas a partir del óxido de hierro. Las muestras de óxido de hierro deben obtenerse por ataque químico en la superficie de la pieza limpia. Evidentemente, el óxido formado en la superficie del hierro con el paso del tiempo resulta poco adecuado para realizar dataciones por AMS, debido a su alto grado de contaminación. En este sentido, la datación de piezas arqueológicas

[62] Un metal aleable combina bien con otros metales formando aleaciones.
[63] El hierro colado se denomina también hierro gris. Esta coloración es debida a su contenido en grafito.
[64] La estructura cristalina de la cementita es de tipo ortorrómbico con 12 átomos de hierro y 4 átomos de carbono por celda. Para que se forme la cementina el carbono debe exceder el porcentaje del 0,8%.
[65] La alotropía es la propiedad de ciertos elementos químicos de presentarse en diferentes estructuras. Por ejemplo, el carbono puede presentarse como grafito, diamante, grafeno o fulereno. El hierro por su parte puede tener como formas alotrópicas fundamentales el hierro α (a temperatura ambiente) y el hierro γ (a más de 1000ºC).

completamente oxidadas también sería factible tomando muestras del interior, ya que las capas externas ofrecen protección frente a la contaminación. Las recetas para llevar a cabo la datación por AMS a partir de óxidos de hierro han sido descritas por Cook y col. (2003). La medida de la concentración de ^{14}C de la pieza original se realiza en este caso a partir de la cementita presente en el óxido.

1.1.1.21. Datación de restos orgánicos en cerámicas

Entre los restos orgánicos que se pueden encontrar en cerámicas de procedencia arqueológica están: los incorporados a la arcilla antes de su cocción y aquellos contaminantes orgánicos que han penetrado en la cerámica procedentes del suelo. Separar unos y otros es una tarea difícil, pero imprescindible, si se desea datar cerámicas por radiocarbono. La posibilidad de separación entre ambos tipos de componentes orgánicos ha sido estudiada por Hedges y col. (1992), llegando a la conclusión de que, aunque complicada, es posible la separación en ciertos casos. En ocasiones, el mismo proceso de cocción es responsable de que se destruya gran parte de la información sobre la componente orgánica presente en el barro.

Resultados más satisfactorios se han conseguido al datar restos de alimentos o combustible adheridos a cerámicas. Como ejemplos de dataciones de este tipo mencionaremos los trabajos de Stott y col. (2001) y Nakamura y col. (2001).

1.1.1.22. Datación de pinturas rupestres

Los arqueólogos y estudiosos de pinturas hacen la distinción entre pigmentos (que proporcionan a la pintura color) y aglutinantes (que dan al pigmento consistencia y textura). Los artistas rupestres utilizaron ocasionalmente sustancias de origen biológico para elaborar tanto los pigmentos como los aglutinantes, lo cual ha permitido su datación por radiocarbono. Un pigmento utilizado, que puede datarse con relativa facilidad, es el carbón vegetal. Sin embargo, las cantidades de muestra accesibles son evidentemente muy pequeñas. Lo mismo puede decirse de los aglutinantes entre los que puede detectarse en ciertos casos trazas de sangre, orina, miel o cera.

En la Tabla 1.7 se muestran algunos de los ejemplos de pinturas rupestres más conocidas mundialmente. La mayoría, por no decir todos ellas, forman parte del Patrimonio de la Humanidad. Atendiendo al tipo de imágenes representadas, las pinturas pueden clasificarse en tres grandes grupos: colecciones de fauna (incluso extinta) del lugar (Altamira, Tassili n'Ajjer, Kakadu, Pech Merle), escenas con representaciones humanas (Sarga, Pech Merle) y manos estampadas y motivos abstractos (Pech Merle, Cueva de las Manos). Muchas de estas pinturas se han podido datar por AMS gracias a que se empleó en la representación carbón vegetal.

Uno de los trabajos pioneros, en lo que se refiere a identificar y aislar las trazas de componentes de origen biológico en pinturas rupestres, lo realizó Loy y col. (1990) aplicándolo a pequeñas cantidades de sangre humana en el ocre[66] de pinturas rupestres de Tasmania y del Territorio Norte de Australia. Para ello empleó anticuerpos monoclonales[67] capaces de identificar la molécula de albúmina,[68] presente en el plasma sanguíneo. A pesar de lo refinado de la técnica, las edades obtenidas parecen hoy en día controvertidas y de difícil interpretación, dudándose del origen

[66] El ocre es un material arcilloso rico en óxido de hierro. Generalmente de color amarillo en la naturaleza, pero que puede virar al rojo calentándolo convenientemente.
[67] Los anticuerpos monoclonales son sustancias que únicamente se unen a otras de características idénticas a la sustancia de donde han sido extraídos.
[68] La albúmina es la principal proteína del plasma sanguíneo en los mamíferos.

antropogénico de las muestras, sin descartar la posibilidad de interferencia de algún tipo de contaminación externa que haya distorsionado las medidas (Bednarik, 2002).

La dificultad de datar de forma fiable las pinturas rupestres australianas mediante AMS, debida principalmente a la casi total ausencia de restos de carbón vegetal en las representaciones, ha impulsado la utilización de otros métodos como: la datación de los barnices superficiales de la roca por la relación de cationes fácilmente solubles (como K^+ y Ca^{2+}) respecto a cationes más estables (como Ti^{4+}) y el método OSL. Sin embargo, las fechas obtenidas siguen siendo objeto de múltiples controversias. Otros indicios, como el hecho de que en las cuevas de Kakadu aparezca representada fauna que se creía extinta hace más de 40 ka o las dataciones por luminiscencia (50-60 ka) realizadas por Roberts y col. (1990), a partir de arenas asociadas a utensilios de fabricación humana de niveles inferiores, han contribuido a avivar la polémica. Hoy en día, son muchos los que consideran que las primeras manifestaciones artísticas en Australia pudieron producirse hace más de 40 ka, aún a pesar de que, en un trabajo posterior, Roberts y col. (1997a) relacione las pinturas con una fecha mucho más reciente de 17 ka. En esta segunda datación, la metodología empleada parece mucho más refinada, realizándose dataciones por AMS y OSL de una mezcla de barro y polen petrificado procedente de un nido de avispa asociado a una de las pinturas de las cuevas de Kakadu. Es de destacar el trabajo realizado por Morwood y col. (2010) para datar por AMS las pinturas rupestres de la roca de Kimberley (Australia) a partir de muestras de aglutinantes y pigmentos que contienen cera de abeja y carbón vegetal. Las pinturas parecen haber sido realizadas en un intervalo largo de tiempo que comprende desde hace 3.800 años hasta la actualidad.

Probablemente las pinturas rupestres más conocidas, por su policromía, realismo y espectacularidad sean las atribuidas a la culturas magdaleniense (Altamira, Lascaux) y auriñaciense (Pech Merle, Chauvet). Aunque existen dataciones de la cueva de Altamira (Santillana del Mar, Cantabria) anteriores a la aplicación de AMS.[69] La datación directa y definitiva de las pinturas a partir del carbón vegetal empleado para definir los contornos de los bisontes la realizó por primera vez Valladas y col. (1992). Las edades obtenidas para las distintas muestras estaban comprendidas entre dos medidas extremas del 14.330±190 y 13.570±190 Cal BP. Puesto que se supone que todos los bisontes fueron realizados por el mismo artista, el periodo de tiempo entre estas dos medidas parece demasiado largo como para no pensar en algún tipo de error adicional a la medida. Una discrepancia tan grande entre los dos valores se ha atribuido a la presencia de contaminación por ácido húmico en el carbón vegetal utilizado en las pinturas. Por lo que se refiere a la datación de pinturas rupestres pertenecientes a la cultura auriñaciense, se ha recurrido de igual modo al carbón vegetal utilizado en las representaciones (Clottes y col., 1995). Sin embargo, el abultado periodo de tiempo que las separa de las de la cultura magdaleniense (cerca de 20.000 años) hace si cabe todavía más difícil la obtención de una fecha exacta (Pettit y Bahn, 2003). Las aportaciones de Pettitt y Pike (2007) añaden nueva luz en lo que se refiere a la datación de pinturas rupestres. La premisa de que el carbón vegetal presente en las pinturas sea un material infalible para realizar dataciones por AMS se pone en entredicho por estos autores. No resulta descabellado pensar que los artistas emplearan restos de carbón vegetal abandonado por pobladores anteriores. Para confirmar las medidas de radiocarbono los autores recomiendan realizar in situ dataciones complementarias mediante la técnica de series del uranio con un equipo portátil de espectrometría de masas con fuente de plasma por acoplamiento inductivo (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS), a partir de muestras obtenidas por ablación láser. Empleando este método Pike y col. (2005) han conseguido obtener la edad mínima de algunos grabados rupestres de Creswell Crags (Inglaterra) en 12,8 ka, para el más antiguo, a pesar de que estos carecían de pigmentos susceptibles de datación por AMS.

[69] H. Alcalde del Río excavó 20 m^2 del vestíbulo de la cueva de Altamira entre 1903 y 1905, identificando dos estratos como pertenecientes a las culturas solutrense (22.000-17.000 años) y magdaleniense (17.000-9.000 años). Entre 1924 y 1925, H. Obermaier amplió la zona excavada por Alcalde del Río y confirmó sus resultados. En 1980, J. González Echegaray y L.G. Freeman excavaron de nuevo el lugar, y en particular el estrato perteneciente al periodo magdaleniense. La datación de los huesos encontrados en dicho estrato proporcionó fechas situadas entre hace 13.900 y 18.500 años.

Aplicando esta técnica Pike y col. (2012) han datado algunas pinturas ocres de Altamira, El Castillo y Tito Bustillo obteniendo edades comprendidas entre 40 y 35,6 ka, poniendo en entredicho que la totalidad de las pinturas pertenezcan a la cultura magdaleniense o solutrense, sino, más bien, a la cultura auriñaciense, como sería el caso de la cueva Chauvet en Francia.

Tabla 1.7. Algunas cuevas y abrigos con pinturas rupestres que son Patrimonio de la Humanidad

Cueva o Abrigo	Localización	Datación (ka)
Cueva Altamira	España	14
Abrigo de la Sarga	España	6,5-10
Cueva de Lascaux	Francia	15
Cueva de Pech Merle	Francia	27
Cueva de Chauvet	Francia	32
Cueva de las Manos	Argentina	7
Cuevas de Tassili n'Ajjer	Argelia	5
Cave of Swimmers	Egipto	10
Cueva de Apollo 11	Namibia	23-25
Abrigo de Kakadu	Australia	18
Abrigo rocoso de Bhimbetka	India	30
Cuevas de Pedah-Lin	Birmania	11

1.1.1.23. Datación de turbas

La datación de turberas en pantanos puede aportar información muy valiosa sobre cambios de vegetación o efectos de la actividad humana que hayan inducido cambios en la naturaleza del polen o en la humedad del lodo superficial. En el caso particular de zonas ombrotróficas[70], la información aportada puede ser especialmente útil, puesto que permite reconstruir el régimen de precipitaciones del pasado. En el caso de hallarse macrofósiles, tanto vegetales como animales, la datación de la turba que los contiene, proporciona datos adicionales sobre la edad de estos fósiles. Asimismo, también puede aportar información sobre cambios climáticos y de vegetación la extracción y análisis de polen, amebas lobosas con testa[71] y de biomarcadores de lípidos[72].

Aunque el método de medida preferido para la datación de turbas es AMS, Cubizolle y col. (2007) son de la opinión que los métodos radiométricos pueden emplearse con mayor fiabilidad en el caso de turbas de Sphagnum[73]. La razón es que al medirse muestras de mucho mayor tamaño, la posibilidad de que cualquier contaminante de pequeño tamaño interfiera en la muestra es mucho más reducida. La datación de turberas de Engbertsdijksvenenen (Holanda) realizada por Kilian y col. (1995) mediante AMS parecía indicar, en un principio, la existencia de un efecto de reserva en el caso de turbas. Sin embargo, medidas posteriores, llevadas a cabo por métodos radiométricos convencionales, parecen confirmar el hecho de que dicho efecto reserva no es significativo (Blaauw y col., 2004a).

[70] Por ombrotróficos entendemos aquellos suelos que reciben agua únicamente de la lluvia.
[71] Las amebas lobosas con testa o arcellinida son organismos frecuentes en suelos, hojarasca y turberas. Poseen un esqueleto externo o coraza formado por partículas cementadas que toman del exterior. La partículas adheridas pueden ser polen, hifa de hongos o cualquier otro detrito orgánico.
[72] Los lípidos son biomoléculas caracterizadas por ser altamente insolubles en agua. Ejemplos son las grasas y las ceras. En la turba pueden encontrase también lípidos. Lehtonen y col. (2001) han identificado mediante oxidación simple unidades básicas como los triterpenoides, ácidos grasos y beta-sitosterol. Después de reoxidarlos (por oxidación secuencial) se identificaron ácidos diterpenoides, ácidos grasos insaturados y alcanos.
[73] El Sphagnum o esfagno es un tipo de musgo cuya característica principal es su capacidad de retener gran cantidad de agua.

Como ejemplo de datación de turbas por radiocarbono mencionaremos el trabajo de Tudyka y Pazdur (2010), en el que se ha intentado datar la presencia de industria metalúrgica en la zona de la Alta Silesia (Polonia) a partir del siglo IX a.C, midiendo el aumento de la concentración de metales como el plomo, cobre o cinc en la turba de los pantanos. Las medidas se realizaron aplicando espectrometría de centelleo líquido. Para ello, después de aplicar un pretratamiento AAA a la turba, se sintetizó benceno a partir del dióxido de carbono de combustión, para su posterior recuento en un contador de centelleo líquido. Piotrowska y col. (2010) han datado turba Sphagnum procedente de Slowinskie Blota, cerca del mar Báltico (Polonia) por centelleo líquido, empleando un contador proporcional y por AMS. Por su parte, Pancost y col. (2011) han estudiado la posible influencia que la actividad de bacterias metanotróficas pueda tener en dataciones de turbas por radiocarbono, concluyendo que su influencia no es significativa.

Chambers y col. (1997) y Langdon y col. (2003) han estudiado el régimen de precipitaciones de Pentland Hills (Escocia) a partir de la datación de turberas ombrotróficas. Como ejemplo de datación conjunta por ^{14}C de macrofósiles animales y turbas procedentes de la isla de Herschel en la costa del Yukon (Canada) citamos el artículo de Zazula y col. (2009). Otro ejemplo de datación conjunta de huesos, dientes, madera y turba procedente de Niederweningen (Suiza) es el trabajo de Hajdas y col. (2007).

Como ejemplo de análisis de polen y amebas loberas con testa en turbas de esfagno podemos citar el trabajo de Mitchell y col. (2001). Desgraciadamente, en la mayoría de los casos, la cantidad polen[74] o de esqueletos de amebas es claramente insuficiente como para permitir la datación directa por radiocarbono. La separación de las amebas se realiza filtrando la muestra a través de dos mallas de distinto tamaño, descartando tamaños superiores a 300 μm e inferiores a 14 μm. La muestra resultante se centrífuga, eliminando el residuo flotante, y se conserva en glicerina (Hughes, 2000). Por lo que se refiere a la separación del polen de la turba, el método más comúnmente empleado es el de cloración y acetólisis[75] de Erdtman (1943), que se aplica sobre la turba previamente pulverizada.

Zhou y col. (2010) han conseguido descifrar la evolución climática de la región de Hani (China) durante los últimos 16 ka analizando en turbas los biomarcadores procedentes de lípidos, como alcanos[76], alcanoles[77] y ácidos alcanoicos[78].

1.1.1.24. Datación del contenido orgánico de sedimentos y limos procedentes de ríos y lagos

La datación de los componentes orgánicos de sedimentos de ríos y lagos permite situar cronológicamente cambios climáticos y de vegetación. Estos indicadores están basados en el análisis del contenido de polen y esporas, de cutículas[79], de fitolitos[80], de macrofósiles y de biomarcadores de lípidos.

Como en el caso de las turbas, los macrofósiles (como es el caso de las semillas, restos de plantas y animales) suelen datarse por separado. La extracción de fitolitos, cutículas y polen

---

[74] Salvo en casos de acumulación eólica de polen.

[75] La acetólisis consiste en dejar reposar la turba pulverizada en un baño de ácido acético (CH_3-COOH) durante días. A continuación, el preparado se calienta hasta 70-80ºC, sometiéndose el resultado de la reacción a centrifugado y posterior decantación. Frecuentemente, la turba pulverizada, antes de proceder a la cloración y acetólisis, se somete a pretratamientos sucesivos de cocción con HCl y HF.

[76] Los alcanos son compuestos alifáticos (únicamente compuestos por carbono e hidrógeno) se denominan también parafinas o hidrocarburos saturados.

[77] Un alcanol es un alcohol alifático.

[78] Un ácido alcánico es un ácido carboxílico alifático.

[79] La cutícula es la capa de tipo ceroso más externa de la planta que la protege contra la deshidratación.

[80] Los fitolitos son restos de la precipitación de minerales incorporados por las plantas en su metabolismo. En realidad pueden considerarse como microfósiles.

requiere procesos químicos más laboriosos. Para extraer los fitolitos, se elimina de la muestra la parte orgánica mediante digestión con agua oxigenada. A continuación, la muestra resultante se somete a dispersión en una disolución de carbonato sódico y hexametafosfato sódico[81] mediante una sonda ultrasónica. Los fitolitos así obtenidos se deshidratan con alcohol y se depositan en una gota de aceite de silicona de calidad óptica que se encuentra sobre el portamuestras. Para poder observar los fitolitos se recomienda un microscopio óptico de al menos ×250 (Penny y col., 1996).

Wooller y col. (2003) han utilizado el análisis de cutículas y polen procedentes de sedimentos para reconstruir el clima en la región del lago Rutundu (Kenia) durante los últimos 26.000 años. Asimismo, a partir del estudio de la variación de la proporción $^{13}C/^{12}C$ y de biomarcadores de lípidos han podido demostrar que la fotosíntesis tipo C4[82] era más abundante a finales del Pleistoceno que en el Holoceno. Una recopilación más completa sobre el estudio de los cambios climáticos de la región basado en el análisis de carbón vegetal microscópico, polen, diatomeas[83] y cutículas puede encontrarse en Kiage y Liu (2006).

Hoy en día, es bastante común realizar la datación de sedimentos por radiocarbono conjuntamente con OSL. Ejemplos de dataciones que emplean conjuntamente las dos técnicas son los trabajos de van Mourik y col. (2010) o Long y col. (2011).

1.1.1.25. La datación de conchas de moluscos

La datación por radiocarbono de las conchas de moluscos marinos se ha considerado siempre como un problema delicado. La forma química de las conchas es fundamentalmente carbonato cálcico. Los moluscos poseen una matriz proteica (conquiolina) sobre la cual se va depositado, en distintas capas y mediante precipitación, el carbonato cálcico. En la formación de la concha pueden aparecer dos formas polimórficas: la calcita y el aragonito. La forma cristalina predominante en los moluscos es el aragonito, el cual proporciona a las conchas brillo y tersura. Las conchas de algunos tipos de moluscos son una mezcla de calcita y aragonito. Como excepción tenemos las ostras, que están constituidas exclusivamente de calcita. El carbono necesario para la formación del carbonato cálcico de las conchas puede provenir del carbono inorgánico disuelto en el agua en forma de bicarbonato (HCO_3^-),[84] o del dióxido de carbono atmosférico incorporado a partir de la cadena alimenticia.

Son varios los factores que pueden alterar la concentración de ^{14}C en las conchas. El fraccionamiento isotópico producido durante la incorporación del dióxido de carbono del agua marina a las plantas y posteriormente la transferencia del carbono a los animales marinos, tiene como consecuencia un enriquecimiento en los isótopos más pesados. La mayor actividad de ^{14}C de la muestra por fraccionamiento isotópico genera edades inferiores a las reales. Otro factor que altera la concentración de ^{14}C es el denominado efecto de la reserva marina de radiocarbono. En este caso, el intercambio de dióxido de carbono de las capas superficiales del mar con las más profundas es muy lento, por lo que las capas profundas tienen un contenido pobre en ^{14}C. Mediante el denominado fenómeno de 'upwelling', por el que las aguas más profundas ascienden, la concentración de ^{14}C en las aguas superficiales disminuye, proporcionando edades más antiguas que las reales. Otro fenómeno a considerar es el de las aguas duras, ricas en iones Ca^{2+} y Mg^{2+} y bicarbonato, procedentes de las desembocaduras de los ríos. En este caso los moluscos pueden incorporar carbono procedente del bicarbonato (con ausencia de ^{14}C) y disminuir la concentración

[81] El hexametafosfato sódico se utiliza comúnmente para disolver arcillas. Como marca comercial se denomina Calgon.
[82] El mecanismo C4 varía respecto del C3 en el tipo de reacciones químicas que realiza la planta durante la fotosíntesis. La vía C4 permite una reducción importante de las pérdidas de dióxido de carbono durante la fotorespiración. Las plantas tipo C4 contienen menor proporción $^{13}C/^{12}C$ que las tipo C3.
[83] Las diatomeas son un tipo de algas unicelulares que se caracterizan por poseer una pared exterior de dióxido de silicio que permite su preservación como fósiles.
[84] Los bicarbonatos son mucho más solubles en agua que los carbonatos

de ^{14}C. El efecto de las aguas duras genera edades mayores que las reales. En aguas abiertas, este fenómeno es despreciable, debido fundamentalmente a que el carbono inorgánico disuelto en forma de bicarbonato es mucho más abundante. La recristalización o neomorfismo en la diagénesis de las conchas marinas es otro aspecto importante a tener en cuenta. En este caso, los cristales de aragonito o de calcita con alto contenido en magnesio, son sustituidos por cristales de calcita. El contenido isotópico de esta calcita secundaria es distinto al del aragonito inicial.

Las variaciones de la concentración de ^{14}C en la atmósfera y el fraccionamiento isotópico pueden corregirse mediante la utilización de curvas de calibración específicas para animales marinos como las proporcionadas por MARINE09 (Reimer y col., 2009). La base de datos MARINE09 considera una corrección global por la reserva marina de 405 años. Para la elaboración de la base de datos calibrados de MARINE09 en el intervalo 0-12.400 años se han utilizado los datos procedentes del análisis de anillos de los árboles, adaptándolos al medio marino mediante un modelo de difusión mar-atmósfera basado en cajas (Stuiver y Braziunas, 1993). Para obtener el intervalo 12.400-50.000 años se han utilizado muestras procedentes de foraminífera y corales, previamente calibrados por otros métodos.[85] Puesto que los valores calibrados por MARINE09 no contemplan fenómenos locales, resulta necesario, si se desean obtener valores precisos, aplicar un incremento ΔR, que puede variar según regiones, a la edad obtenida por MARINE09. Por ello, en muchas ocasiones, es preferible restar directamente la edad radiocarbónica de la reserva marina local a la edad radiocarbónica convencional. Los valores de la edad radiocarbónica de la reserva marina para una región determinada, conjuntamente con ΔR, pueden obtenerse en el sitio web http://calib.qub.ac.uk/marine/.

En el Apartado 1.1.1.7.4 ya se han descrito las técnicas de pretratamiento necesarias para evaluar el efecto de la recristalización. La corrección del efecto de las aguas duras se realiza mediante la comparación con conchas de edades conocidas extraídas de la misma zona.

1.1.1.26. Datación de microfósiles marinos

Entre los organismos que habitan el mar tenemos el bentos, el necton y el plancton. El bentos lo constituyen todos aquellos organismos tanto macroscópicos como microscópicos que residen en el fondo marino y se alimentan de la materia orgánica que cae al fondo. El necton considera todos aquellos organismos que residen en la zona pelágica (intermedia entre el fondo y la superficie) y que son capaces de nadar independientemente del flujo de las corrientes. El plancton comprende los organismos que habitan en la zona pelágica, pero, aún siendo capaces de moverse autónomamente, no pueden hacerlo contracorriente. El plancton se divide en zooplancton (de origen animal) y fitoplancton (de origen vegetal). El fitoplancton incluye organismos autótrofos, es decir, organismos capaces de sobrevivir con materia inorgánica y realizando la fotosíntesis. El zooplancton precisa para alimentarse de materia orgánica ya elaborada. Los foraminiferos lo constituyen animales (bentos o plancton) que se caracterizan por tener un esqueleto exterior de carbonato cálcico, que puede fosilizar fácilmente, y que está constituido por conductos interconectados denominados forámenes.

La datación por radiocarbono de microfósiles más común es a partir de formaníferos. Puesto que se trata de fósiles carbonatados, su tratamiento es similar al de las conchas. La datación de foraminiferos ha proporcionado información inestimable sobre la evolución de las corrientes marinas en el pasado. Son muchos los trabajos de datación de foraminiferos en los distintos

[85] Una fuente de información sobre el periodo 10-50 ka ha procedido de correlacionar datos de los sedimentos marinos del Golfo de Cariaco en Venezuela con los registros de $\delta^{18}O$ en las capas anuales de hielo del proyecto Inlandsis 2 (Second Greenland Ice Sheet Project, GISP2) en Groenlandia (Hughen y col., 2004) o con los registros de $\delta^{18}O$ en espeleotemas de la cueva de Hulu, China (Hughen y col., 2006). Otra fuente de información ha comparado medidas de ^{14}C y ^{230}Th (series de uranio) en corales de distinta procedencia del Pacífico y el Atlántico (Fairbanks y col., 2005).

océanos. Entre los más recientes podemos mencionar a Macario y col. (2004), quienes han conseguido datar el ritmo de sedimentación en los estratos profundos de la depresión de Campos en el sur del Brasil. Mencionaremos el trabajo de Broecker y Clark (2011) en el que se estudia asincronías entre las edades radiocarbónicas convencionales que se pueden obtener dentro de un mismo estrato dependiendo del tipo de foraminifera.

Ingalls y col. (2004) han desarrollado un método alternativo a la datación de foraminiferos en sedimentos. Para ello emplean los componentes orgánicos de las frústulas (cubierta de sílice) de las diatomeas, susceptibles de fosilizar fácilmente. En el proceso de pretratamiento las muestras de sedimentos deben someterse a una serie de pasos para eliminar toda aquella materia orgánica que no pertenezca a las diatomeas propiamente dichas. En primer lugar, se realiza una hidrólisis con ácido clorhídrico 6 N durante 20 horas a 110ºC. A continuación, se hierve la porción resultante en una disolución compuesta de un 2% de dodecilsulfato sódico[86] y 0,1 M de ácido etilendiaminotetraacético[87], disolviendo la materia orgánica no perteneciente a las diatomeas. Posteriormente, se lava con agua desionizada y se realizan extracciones con metanol, diclorometano y nuevamente con metanol. La muestra resultante se deja secar a 50ºC. Seguidamente se introduce en un recipiente de teflón y se le añade ácido fluorhídrico para disolver las frústulas de las diatomeas. Luego se extrae el ácido fluorhídrico mediante evaporación. La muestra desmineralizada se disuelve en agua y se filtra a través de una membrana de jeringa de teflón. La muestra final se somete a cromatografía de líquidos con posterior espectrometría de masas para identificar los picos individuales. En el trabajo de Ingalls y col. (2004), el espectro resultante proporcionó picos de propanamina de relación carga/masa (m/z) variable (entre 147 y 305) que permitieron identificar y separar aminoácidos característicos de la cubierta silícea de las diatomeas. Aunque el método parece esperanzador, las edades resultantes todavía difieren bastante de las obtenidas mediante la datación de foraminiferos.

Otro tipo de microfósil marino, susceptible de datación por radiocarbono, es la alquenona. Se trata de residuos orgánicos[88] del fitoplancton, altamente resistentes a la diagénesis, que pueden llegar a conservarse en el fondo marino hasta 110 Ma. La alquenona presente en los sedimentos es también un indicador de la temperatura del pasado, pudiéndose correlacionar la temperatura con la concentración de diferentes tipos de alquenonas insaturadas[89] (Prahl y Wakeham, 1987). En un primer trabajo, Mollenhauer y col. (2003) han realizado un estudio detallado sobre las asincronías entre las alquenonas y foraminifera. Posteriormente en dos trabajos, Ohkouchi y col. (2005) y Mollenhauer y col. (2005) han proporcionado las recetas para el pretratamiento y la preparación de muestras de alquenonas procedentes de sedimentos marinos, con el fin de datarlas por radiocarbono. El procedimiento de extracción de las alquenonas es complicado. Mencionamos a continuación los pasos a seguir. En primer lugar, deben extraerse los lípidos de los sedimentos. Para ello se secan con aire y se extraen disolviéndolos en una mezcla de metanol y diclorometano en una proporción de volumen de 3/7. Posteriormente se concentra la extracción empleando un rotavapor[90] hasta obtener aproximadamente 5 mL. Luego se saponifican los lípidos extraídos con una disolución de hidróxido sódico en metanol y se extrae una fracción de los lípidos neutros aplicando una extracción líquido-líquido[91] con agua y hexano. A continuación, con una columna cromatográfica

[86] El dodecilsulfato sódico (SDS) es un tipo de surfactante aniónico utilizado en productos de higiene.

[87] El ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) es un compuesto muy eficaz para disolver la cal resultante de la evaporación de aguas duras, gracias a su gran afinidad por los iones metálicos Ca^{2+} o Fe^{3+}.

[88] El compuesto orgánico es principalmente cetona. Las cetonas se caracterizan por poseer un grupo funcional carbonilo (C=O) unido a dos carbonos. La presencia de carbonilo en la molécula cambia el nombre del compuesto. Por ejemplo, el propano con un carbonilo se denomina propanona, también conocida comúnmente con el nombre de acetona.

[89] Se suelen denominar cetonas insaturadas aquellas que contienen alquenos (cadenas de carbono unidas por un doble enlace) y alquinos (cadenas de carbono unidas por un triple enlace).

[90] El rotavapor es un aparato que permite concentrar el soluto de una disolución de forma más eficiente evaporando el disolvente a presión reducida.

[91] La extracción líquido-líquido, o extracción de disolvente, se emplea para separar mezclas de compuestos valiéndose de la diferente solubilidad de sus componentes en dos líquidos inmiscibles (en este caso, agua y hexano). Por ejemplo,

de gel de sílice (SiO_2) se separan en tres fracciones los hidrocarburos, cetonas y aldehidos[92], y alcoholes y esteroles[93]. Para separar las cetonas de cadena simple de las del tipo cis y de las cíclicas, se forma un aducto[94] de urea, del que posteriormente se extraen las cetonas de cadena simple mediante extracción líquido-líquido con agua y hexano. Para separar las cetonas saturadas de las insaturadas se recurre a una columna cromatográfica con gel de sílice impregnado con nitrato de plata. Finalmente, antes de proceder a la combustión de la muestra, se pasa la muestra por una columna de gel de sílice o de alúmina (Al_2O_3) para purificar las alquenonas.

1.1.1.27. Datación de aguas procedentes de acuíferos

La datación de aguas procedentes de acuíferos que han quedado aisladas de su contacto con la atmósfera, se realiza en primera aproximación midiendo la concentración [^{14}C] de la muestra por AMS y aplicando la Ecuación (1.11). No obstante, para poder aplicar (1.11) de forma apropiada debe conocerse con exactitud la concentración $[^{14}C]_0$ en el momento de la recarga. Asimismo, debe evaluarse si el agua una vez aislada, recibió contribuciones de carbono estable en su fluir hasta la zona de toma de la muestra. Para llevar a cabo esta tarea pueden emplearse modelos geoquímicos, que sobre todo tienen en cuenta la interacción del agua con minerales carbonatados. Para conseguirlo, se emplean datos específicos de la muestra como: el carbono inorgánico disuelto (Dissolved Inorganic Carbon, DIC), el pH, la concentración [^{14}C] o la variación isotópica $\delta^{13}C$. El modelo probablemente más extendido, entre los que se dedican a la datación de aguas por radiocarbono, es el empleado por Fontes y Garnier (1979). Basándose en éste y otros modelos análogos, Plummer y Sprinkle (2001) han desarrollado un modelo general que permite realizar las correcciones pertinentes. Con el fin de facilitar los cálculos se ha desarrollado el programa NETPATH-WIN, que ha sido adaptado a un entorno de Windows por El-Kadi y col. (2011) a partir del programa inicial de Plummer y col. (1994). El programa NETPATH-WIN puede descargarse del sitio web: http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/IHS_resources_sampling.html.

La preparación de las muestras de agua para su medida por AMS requiere ciertas manipulaciones químicas. En primer lugar, el DIC debe precipitarse añadiendo a la muestra cloruro de estroncio ($SrCl_2$), obteniéndose carbonato de estroncio ($SrCO_3$). Posteriormente, el precipitado se lava con agua desionizada hasta alcanzar un pH neutro y se seca. A continuación, el precipitado se hace reaccionar en una disolución de ácido fosfórico (H_3PO_4), almacenando todo el dióxido de carbono desprendido. El CO_2, una vez purificado, se reduce a carbón de grafito, empleando cobalto a 600ºC como catalizador.

En la datación por radiocarbono de aguas procedentes de acuíferos suelen extraerse muestras de agua de distintos pozos practicados a lo largo del acuífero. Después de datar cada una de las muestras, vuelven a extraerse nuevas muestras de los pozos periódicamente. Los cambios en las edades de las muestras permiten, por ejemplo, interpretar la dinámica del acuífero.

---

si queremos separar una mezcla de yodo, sal y azúcar en agua, podemos añadir tetracloruro de carbono. Puesto que la sal y el azúcar no se disuelven en el tetracloruro de carbono, pero si el yodo, que es 100 veces más soluble en tetracloruro de carbono que en agua; después de agitar, el yodo pasa al tetracloruro de carbono. Puesto que el tetracloruro de carbono no es miscible en agua, y además es mucho más denso que el agua, ambas disoluciones pueden separarse por decantación.

[92] Los aldehidos como las cetonas poseen un grupo funcional carbonilo, aunque en esta ocasión está unido a un único carbono al final de la cadena. Por ejemplo, el propano con un carbonilo se denomina propanal.

[93] Los esteroles derivan de una molécula formada por tres anillos hexagonales y uno pentagonal, a la que se añade una cadena de 8 o más átomos de carbono y un grupo hidroxilo. El esterol más conocido es el colesterol.

[94] Un aducto es un compuesto formado por la unión directa de dos moléculas, sin que se produzcan cambios estructurales en el nuevo compuesto respecto a las moléculas de partida.

1.1.1.28. Datación de corrientes marinas

En el estudio de las corrientes marinas mediante radiocarbono podemos distinguir dos procedimientos de medida. El primero está basado en el análisis directo de aguas que han quedado aisladas, mediante la medida de la concentración de ^{14}C de origen natural en el carbono inorgánico disuelto en el agua. Esta técnica permite datar aguas comparando la concentración de radiocarbono de la muestra con la que existía en la superficie cuando el agua quedó aislada. Puesto que el periodo de semidesintegración del ^{14}C es de miles de años, esta técnica permite evaluar flujos de agua lentos, como podrían ser los de tipo descendente a aguas profundas[95]. Una variante de este primer método consiste en aprovechar el pico de aumento de concentración del ^{14}C, producido como consecuencia de las pruebas nucleares en la década de 1950, para utilizar este radionucleido como trazador. El segundo procedimiento para estudiar las corrientes oceánicas del pasado determina la concentración de ^{14}C en restos fósiles del fondo marino como moluscos, corales y foraminífera y lo compara con la que habría en el momento de su muerte. Las corrientes marinas pueden producir, según su procedencia, una disminución o un aumento de la concentración de ^{14}C de los seres vivos marinos. Así pues, una disminución o aumento brusco de la concentración de ^{14}C en los fósiles marinos en comparación con épocas anteriores o posteriores suele ser indicadora de la interrupción del régimen de corrientes en una determinada época del pasado. Al igual que con el primer procedimiento, el aumento de ^{14}C como consecuencia de las pruebas nucleares también puede aprovecharse para estudiar corrientes recientes en determinadas zonas.

A finales de la década de 1990 consiguió llevarse a término la meticulosa tarea de construir un mapa global de distribución de ^{14}C en aguas profundas del fondo oceánico. El proyecto se denominó Experimento de Circulación Oceánica Mundial (World Oceanic Circulation Experiment, WOCE). Las muestras analizadas (más de 15.000) eran tanto de gran volumen como de pequeño volumen. A partir de las muestras de gran volumen (250 L) pudo medirse la actividad de ^{14}C de origen inorgánico mediante métodos radiométricos. Con las muestras de pequeño volumen se realizaron medidas de concentración de ^{14}C por AMS (Key, 1996).

El contenido de ^{14}C en el mar en una región aislada de la superficie suele expresarse como una desviación de la proporción $^{14}C/^{12}C$ presente en la atmósfera. La notación usada es $\Delta^{14}C$, y suele ser negativa debido a la desintegración del ^{14}C. En general, cuanto más tiempo pase desde que la muestra dejó de estar aislada de la atmósfera, más negativo será el valor de $\Delta^{14}C$. Los flujos de agua verticales desde la superficie hacia las capas más profundas son lo suficientemente lentos como para permitir emplear la datación por radiocarbono.

Las recetas para la medida de parámetros como la cantidad de carbono inorgánico y la alcalinidad en muestras de agua marina pueden consultarse en DOE (1994). El carbono inorgánico puede encontrarse en la muestra en forma de dióxido de carbono o de ácido carbónico (H_2CO_3) disuelto en el agua, o bien en forma de iones carbonato (CO_3^{2-}) y bicarbonato (HCO_3^-). En una primera fase, y para evitar que cualquier actividad biológica dé lugar a carbono orgánico, la muestra se somete a un envenenamiento con cloruro de mercurio ($HgCl_2$). Para medir el DIC, la muestra se introduce en una cámara cerrada, donde se acidifica con ácido fosfórico. El dióxido de carbono generado se hace pasar por un absorbente que contiene etanolamina[96]. Posteriormente se realiza una

[95] Cuando el flujo descendente de agua desde la superficie al fondo forma parte de la corriente termohalina se denomina ventilación.

[96] La etanolamina (abreviado ETA o MEA) es un compuesto orgánico que es tanto una amina primaria (grupo amino $-NH_2$) como un alcohol primario (grupo hidroxilo -OH)

valoración[97] por coulombimetría[98] del compuesto resultante. Para medir el pH de la muestra se analiza la transmitancia[99] de un indicador de timoftaleina con luz de 650 nm. La alcalinidad total del agua expresa la concentración de iones hidrógeno equivalente al exceso de captadores de H^+ (se mide en unidades mol kg^{-1}). Para medirla se emplea una celda de valoración cerrada, dotada de un termostato para controlar la temperatura, de un electrodo para medir el pH y de un émbolo para ajustar el volumen de la celda. El ácido clorhídrico diluido necesario para realizar la valoración procedente de la bureta se inyecta en la celda a través de un capilar. Durante la valoración, puede utilizarse un agitador magnético para homogeneizar la disolución. El listado del programa en FORTRAN77 desarrollado por Dickson (1981) para calcular el carbono inorgánico y la alcalinidad a partir de los resultados experimentales puede encontrarse en DOE (1994). Este programa utiliza las aplicaciones MINPACK (Moré y col., 1980) y LMDIF1 para resolver los ajustes no lineales por mínimos cuadrados necesarios y aplicar el algoritmo de Levenberg–Marquardt (Press y col., 2007). Por su parte, Lavigne y Gattusso (2011) han desarrollado el programa SEACARB para calcular la cantidad de carbono inorgánico y la alcalinidad de muestras de agua marina a partir de las valoraciones explicadas anteriormente. Para ejecutar el programa es imprescindible descargarse e instalar el software libre del proyecto R para cálculos estadísticos (Gentleman y Ihaka, 2011).

Para conocer la concentración de radiocarbono de origen natural es necesario restar la contribución debida a las pruebas nucleares realizadas en la década de 1950. Para separar ambas contribuciones suele emplearse el método desarrollado por Rubin y Key (2002), que relaciona el ^{14}C de origen natural con la alcalinidad potencial PALK (Brewer y Goldman, 1976). El parámetro PALK considera la alcalinidad total A_T corregida por la actividad biológica[100] (directamente relacionada con la concentración de NO_3^-, C_N) y normalizada según la salinidad S

$$\mathrm{PALK} = 35 \times \left(A_T - C_N\right)/S \qquad (1.35)$$

El ajuste de los valores PALK frente a la concentración de ^{14}C de origen natural ha proporcionado la ecuación de regresión lineal siguiente:

$$\left[{}^{14}\mathrm{C}\right]_{\mathrm{mat}} = -0{,}59 - 0{,}9\left(\mathrm{PALK} - 2320\right) \qquad (1.36)$$

Una vez cartografiada la abundancia de ^{14}C natural en aguas profundas de toda la Tierra, puede compararse dicha distribución con los resultados de modelos de simulación como el Modelo Oceánico Modular (Modular Ocean Model, MOM)(Griffies y col., 2004) u otros modelos similares, como el de Müller y col. (2006), para visualizar claramente las corrientes de circulación termohalina[101] profunda. Las medidas de radiocarbono han podido demostrar que la corriente

[97] En la valoración volumétrica, análisis volumétrico o volumetría se emplea una bureta para determinar el volumen exacto de valorante (o patrón de concentración conocida) necesario para alcanzar el cambio brusco de concentraciones que se produce cerca del punto final (punto de equivalencia) de una reacción química (reducción-oxidación, ácido-base o precipitación). El punto final de la valoración puede observarse empleando un indicador o sustancia química que cambia de color al producirse un cambio brusco de la concentración. Indicadores químicos de cambio de pH en reacciones ácido-base son, por ejemplo, la fenolftaleina o el naranja de metilo. Como indicador físico del final de la valoración puede emplearse también la conductividad eléctrica.

[98] En una valoración por coulombimetría el valorante químico se genera aplicando una corriente constante a un electrodo. En el punto final de la valoración se produce un cambio brusco en la corriente recibida por el electrodo colector. En este caso el tiempo durante el que se aplica la corriente constante funciona como el volumen de valorante empleado en una valoración volumétrica.

[99] La transmitancia de una muestra a un haz de luz de longitud de onda determinada es la fracción de luz que consigue atravesar la muestra.

[100] El crecimiento del fitoplancton puede producir modificaciones en la alcalinidad del agua marina.

[101] Las corrientes de circulación oceánica pueden dividirse en dos tipos: una circulación debida al viento (que domina la superficie del océano) y otra generada por los cambios de densidad del agua denominada termohalina (por el papel que juegan los cambios de temperatura y salinidad en lo que se refiere a la densidad). La circulación termohalina suele ser

termohalina recorre todo el fondo oceánico terrestre en aproximadamente 600 años (Toggweiler y Key, 2001).

El estudio de las corrientes oceánicas del pasado se realiza mediante el análisis de restos de seres vivos marinos como corales, moluscos y foraminifera. Destacaremos los estudios realizados por Muscheler y col. (2000) sobre la interrupción de la corriente termohalina en el Atlántico Norte durante el Dryas Reciente[102], los de Robinson y col. (2005) sobre la variación de radiocarbono en el Atlántico Norte a finales de la última glaciación y los de McGregor y col. (2008) sobre la costa norte de Papua Nueva Guinea a mediados del Holoceno. Asimismo, han podido realizarse estudios de las corrientes marinas durante las últimas décadas en el Pacífico (Guilderson y col., 1998) y en el Indico (Hua y col., 2005) valiéndose del pico de aumento de la concentración de ^{14}C causado por las pruebas nucleares de la década de 1950.

1.1.1.29. Incertidumbre en la medida. Intercomparaciones

Scott y col. (2007) han recopilado los resultados de la quinta intercomparación internacional sobre datación de radiocarbono (VIRI). Las muestras enviadas a los 70 laboratorios participantes realizaron medidas por centelleo líquido, contador proporcional o AMS de cuatro muestras de cebada. Las dos primeras eran muestras actuales, mientras que las dos restantes eran de origen arqueológico, en particular, grano carbonizado procedente de Beth Saida y Tel Hadar (Israel), de aproximadamente 2.800 años de antigüedad. El número total de conjuntos de resultados fueron más de 100, debido a que algunos laboratorios emplearon más de una técnica para la datación. La desviación típica de la media fue en torno al 2% de la media para la muestras actuales y aproximadamente del 6% de la media para las muestras arqueológicas (2% para AMS, 9% para contador proporcional y 10% para centelleo líquido).

1.1.1.30. Laboratorios de datación por radiocarbono

En la Tabla 1.8 se muestran algunos de los laboratorios de mayor renombre que utilizan la técnica AMS para realizar dataciones por ^{14}C. Una lista completa ordenada según países, que incluye tanto laboratorios de datación por AMS como por técnicas radiométricas, puede consultarse en el sitio web: http://www.radiocarbon.org/Info/lablist.html.

1.1.2. Tritio

La datación por ^{3}H considera la variación de la concentración del isótopo radiactivo ^{3}H frente al estable ^{1}H o de la actividad radiactiva del ^{3}H, como indicadores del tiempo transcurrido desde que una muestra de agua dejó de incorporar ^{3}H procedente de la atmósfera.

---

una corriente de ida y vuelta. El agua calentada en el ecuador fluye superficialmente hacia los polos, donde se enfría y hunde debido a su mayor densidad, fluyendo de nuevo hacia el ecuador como corriente profunda. Como caso local de la circulación termohalina puede considerarse la Corriente del Golfo.

[102] El Dryas Reciente fue un periodo de enfriamiento a finales de Pleistoceno, hace entre 12,7-11,5 ka. Se cree que el enfriamiento fue producido por una reducción significativa o total de la corriente termohalina en el Atlántico Norte. Recibe el nombre Dryas de una planta perteneciente a la familia de las rosáceas oriunda de las regiones árticas y alpinas, que durante el Dryas Reciente se encontraba en cotas más bajas de lo acostumbrado. La medida precisa de cambios de temperatura en el pasado está relacionada con cambios del fraccionamiento isotópico de isótopos estables como el oxigeno o nitrógeno en muestras de hielo.

Tabla 1.8. Laboratorios de datación por radiocarbono que utilizan el método AMS

Laboratorio	Sitio web	Correo electrónico
Beta Analytic	http://www.radiocarbon.com/	lab@radiocarbon.com
Waikato Radiocarbon Laboratory	http://www.radiocarbondating.com/	Dr. A. Hogg alan.hogg@wikato.ac.nz
Washington University Quaternary Isotope Dating Laboratory	http://depts.washington.edu/qil/	Dr. P. Reimer pjreimer@calib.org
Oxford Radiocarbon Accelerator Unit	http://www.rlaha.ox.ac.uk/orau	orau@rlaha.ox.ac.uk
ANTARES AMS Facility	http://www.ansto.gov.au/	Dr. D. Fink david.fink@ansto.gov.au
CNRS/CEA, Centre de datation par le Radiocarbon	http://carbon14.univ-lyon1.fr/actua.htm	Dr. M. Fontugne Michel.fontugne@lsce.cnrs-gif.fr
Max Planck ^{14}C AMS Laboratory	http://www.bgc-jena.mpg.de	Dr. A. Steinhof axel.steinhof@bgc-jena.mpg.de
Centro Nacional de Aceleradores	http://www.centro.us.es/cna	Dr. F.J. Santos fj.santos@csic.es

1.1.2.1. Esquema de desintegración del tritio

El tritio se desintegra al isótopo estable ^{3}He tras sufrir una transición β^- pura de 18,59 keV (Fig.1.4). El periodo de semidesintegración aceptado por los geólogos dedicados a la datación de acuíferos es de 12,43 años (Unterwerger y col., 1980). Un valor sensiblemente diferente puede encontrarse en las tablas de datos nucleares del CEA/LNHB (2012), utilizadas por físicos y químicos dedicados a la metrología de radionucleidos, que proponen como valor para el periodo de semidesintegración del tritio 12,31 años.

1.1.2.2. Producción y distribución del ^{3}H

La reacción nuclear fundamental que da lugar al tritio atmosférico se produce al colisionar neutrones, procedentes de radiación cósmica secundaria y de energías mayores que 5 MeV, con el nitrógeno atmosférico (Libby, 1953),

$$^{14}N + n \rightarrow {}^{12}C + {}^{3}H \qquad (1.37)$$

También existen otras reacciones nucleares naturales menos frecuentes capaces de producir tritio. En estas, los neutrones colisionan con el oxígeno y el argón atmosféricos.[103] El tritio así formado se

[103] El tritio se produce artificialmente en grandes cantidades en reactores de agua presurizada mediante la captura de neutrones por parte del ^{10}B ($^{10}B + n \rightarrow {}^{3}H + 2\,{}^{4}He$). También puede producirse en reactores de agua en ebullición

difunde por la atmósfera y pasa a formar parte de ciclo hidrológico[104] en forma de agua tritiada (THO). La mayor reserva de tritio de origen natural está en el mar, donde se encuentra almacenado un 99% del total[105] (INFO-0792, 2009). La proporción de tritio en aguas superficiales en relación al ^{1}H, antes de las pruebas nucleares de la década de 1950, era 10^{-18}. Esto equivale a una unidad de tritio (Tritium Unit, TU), o lo que es lo mismo, 0,118 Bq/L.

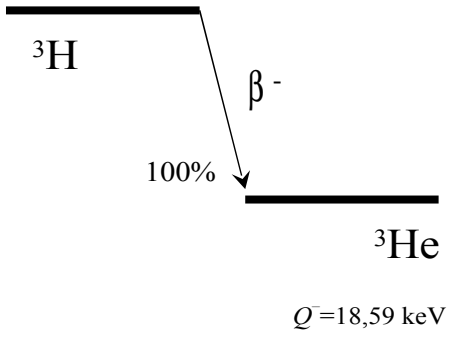


Fig.1.4. Esquema de desintegración del tritio

Las pruebas nucleares realizadas entre 1954-1962 incrementaron aproximadamente 10^{3} veces la presencia de tritio en la hidrosfera. Aunque la concentración de tritio ha disminuido hoy en día a niveles de unos pocos TU, la datación de acuíferos posteriores a 1950 mediante la medida del tritio, no se realiza únicamente midiendo su actividad. Para poder aplicar el ^{3}H como reloj radiactivo se ha introducido una sofisticación que describiremos en el apartado siguiente.

1.1.2.3. El reloj radiactivo del ^{3}H

Teniendo en cuenta el periodo de semidesintegración del tritio, $T_{1/2}$=12,43 años, podemos modificar la Ecuación (1.4) del ^{14}C para adaptarla al tritio, con lo que quedaría de la forma:

$$t = 17{,}93 \times \ln\left(\frac{N_0}{N}\right) \qquad (1.38)$$

Debido a las pruebas nucleares de la década de 1950, la aplicación de la Ecuación (1.38) de forma rigurosa, requiere modificar el valor de N_0 considerando su evolución en el tiempo. La variación de la proporción del ^{3}H respecto al ^{1}H en unidades TU, entre los años 1950 y 2000, puede encontrarse en Plummer y col. (2003). No obstante, la Ecuación (1.38) modificada para considerar porcentajes, es decir,

$$t = 17{,}93 \times \ln\left(\frac{100}{\%}\right) \qquad (1.39)$$

mediante la colisión de neutrones con deuterio ($^{2}H + n \rightarrow {}^{3}H$).

[104] En el ciclo hidrológico se suceden procesos de evaporación y precipitación.

[105] Solamente el 1% de la reserva natural de tritio reside en la atmósfera.

nos permite evaluar el lapso de datación teórico (1-99%) para el ^{3}H. Como resultado obtenemos 0,18-82,5 años, lo cual intuitivamente indica que la muestra debe tener menos de un siglo para que se pueda emplear el tritio como método de datación.

Con objeto de evitar el inconveniente de la variación de la concentración de tritio con el tiempo como consecuencia de las pruebas nucleares, se ha desarrollado el método denominado ^{3}H/^{3}He (Schlosser y col., 1988). Si tenemos en cuenta que, transcurrido un tiempo *t*, la cantidad de ^{3}H en la muestra es *N*, el incremento de la cantidad de ^{3}He debido a la desintegración radiactiva del ^{3}H, es decir N_3, será N_0-N. De donde, sustituyendo en (1.38), obtenemos:

$$t = 17{,}93 \times \ln\left(1 + \frac{N_3}{N}\right) \tag{1.40}$$

Si utilizamos la notación [^{3}He] y [^{3}H] para las proporciones ^{3}He/^{1}H y ^{3}H/^{1}H, respectivamente, resulta:

$$t = 17{,}93 \times \ln\left(1 + \frac{[^3\mathrm{He}]}{[^3\mathrm{H}]}\right) \tag{1.41}$$

El problema en este caso reside en que el ^{3}He presente en la muestra puede tener otros orígenes que el de la desintegración radiactiva del ^{3}H puramente. El ^{3}He puede proceder también de otras fuentes como: del equilibro de solubilidad con la atmósfera, del aire sobrante retenido en las rocas del entorno, del manto terrestre como consecuencia de la reacción de fusión D-D ($^2\mathrm{H} + {}^2\mathrm{H} \rightarrow {}^3\mathrm{H} + {}^1\mathrm{H}$) o de la colisión de neutrones procedentes de fisiones espontáneas del uranio con el ^{6}Li de las rocas ($^6\mathrm{Li} + \mathrm{n} \rightarrow {}^3\mathrm{H} + {}^4\mathrm{He}$) en las capas inferiores[106]. Por desgracia, únicamente podemos medir de forma directa la concentración de ^{3}He total de la muestra y evaluar, mediante cálculo aproximado, la concentración de ^{3}He procedente del equilibrio de solubilidad con la atmósfera. Para obtener indirectamente las contribuciones al ^{3}He de la muestra generadas por exceso de aire o por las reacciones nucleares del Manto y el terreno circundante, deben realizarse medidas de las concentraciones de ^{4}He y Ne en la muestra. A continuación, describiremos someramente el modelo empleado para evaluar cada una de las distintas contribuciones al ^{3}He presente en una porción de agua que, partiendo de la superficie, ha quedado aislada como consecuencia del movimiento hacia una zona más profunda del acuífero (Fig.1.5).

La concentración $[^3\mathrm{He}]_{\mathrm{tri}}$ procedente de la desintegración radiactiva del ^{3}H, necesaria para aplicar la Ecuación (1.43), puede calcularse mediante la ecuación (Stute,2012):

$$[^3\mathrm{He}]_{\mathrm{tri}} = [^3\mathrm{He}]_{\mathrm{tot}} - [^3\mathrm{He}]_{\mathrm{eq}} - [^3\mathrm{He}]_{\mathrm{exc}} - [^3\mathrm{He}]_{\mathrm{terr}} \tag{1.42}$$

en la que únicamente la concentración total $[^3\mathrm{He}]_{\mathrm{tot}}$ puede medirse directamente. Debemos tener en cuenta que la porción de agua aislada de la Fig.1.5 recibe contribuciones del agua circundante para mantener el equilibrio de la disolución. Por lo que se refiere a la concentración de ^{3}He en equilibrio de solubilidad con la atmósfera $[^3\mathrm{He}]_{\mathrm{eq}}$, ésta puede calcularse mediante la ecuación:

[106] El helio, aunque se forme en capas profundas, puede ascender lentamente, por tratarse de un gas inerte, a capas superiores en un proceso que se conoce como desgasificación del Manto.

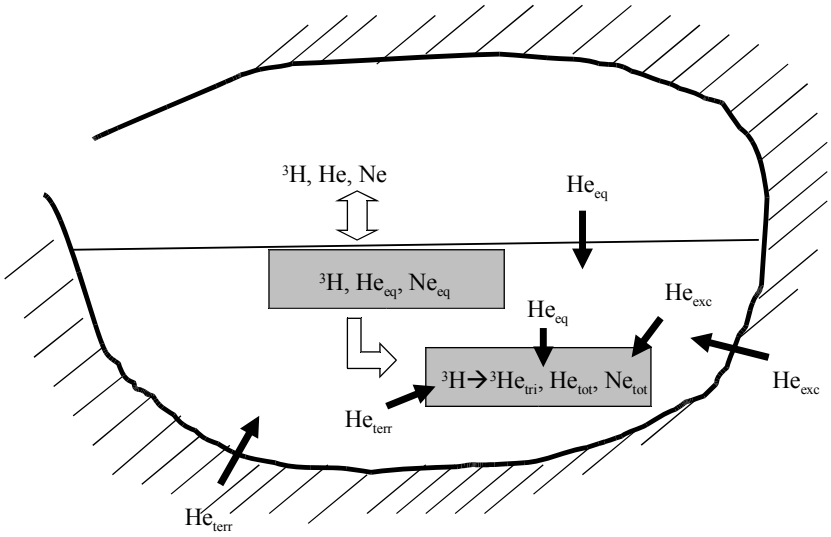


Fig.1.5. Aportaciones de ^{3}He en la porción de agua aislada, además de las de origen tritiogénico,

$$\left[{}^3\mathrm{He}\right]_{\mathrm{eq}} = R_{\mathrm{eq}}\left[\mathrm{He}\right]_{\mathrm{eq}} \tag{1.43}$$

en la que $\left[\mathrm{He}\right]_{\mathrm{eq}}$ es la solubilidad del He en agua a presión atmosférica y a temperatura T (cuyo cálculo trataremos al final del apartado) y R_{eq} viene dado por (Benson y Krause, 1976; Kipfer y col., 2002):

$$R_{\mathrm{eq}} = 1{,}384 \times 10^{-6}\left[\exp\left(r_1 + r_2/T + r_3/T^2\right) + \left(1 + r_4 S\right)\right]^{-1} \tag{1.44}$$

donde r_i son los coeficientes mostrados en la Tabla 1.9 y S es la salinidad en g de sal por kg de agua. En realidad, no es necesario el cálculo de $\left[{}^3\mathrm{He}\right]_{\mathrm{eq}}$ para obtener $\left[{}^3\mathrm{He}\right]_{\mathrm{tri}}$ a partir de (1.42). La suma de concentraciones $\left[{}^3\mathrm{He}\right]_{\mathrm{eq}} + \left[{}^3\mathrm{He}\right]_{\mathrm{exc}}$ puede obtenerse directamente del comportamiento del isótopo ^{4}He mediante la expresión:

$$\left[{}^3\mathrm{He}\right]_{\mathrm{eq}} + \left[{}^3\mathrm{He}\right]_{\mathrm{exc}} = \left(\left[{}^4\mathrm{He}\right]_{\mathrm{tot}} - \left[{}^4\mathrm{He}\right]_{\mathrm{terr}}\right)R_{\mathrm{atm}} - \left[{}^4\mathrm{He}\right]_{\mathrm{eq}} R_{\mathrm{atm}}\left(1 - \alpha\right) \tag{1.45}$$

donde $R_{\mathrm{atm}} = \left[{}^3\mathrm{He}\right]_{\mathrm{atm}} / \left[{}^4\mathrm{He}\right]_{\mathrm{atm}} = 1{,}384 \times 10^{-6}$, $\alpha = \dfrac{\left[{}^3\mathrm{He}\right]_{\mathrm{eq}} / \left[{}^4\mathrm{He}\right]_{\mathrm{eq}}}{\left[{}^3\mathrm{He}\right]_{\mathrm{atm}} / \left[{}^4\mathrm{He}\right]_{\mathrm{atm}}} = 0{,}983$ es el fraccionamiento isotópico de la concentración de ^{3}He en el agua con respecto a la atmósfera (Benson y Krause, 1980) y $\left[{}^4\mathrm{He}\right]_{\mathrm{tot}}$ es la concentración de ^{4}He en la porción de agua aislada, pudiéndose esta última medir directamente. El último término de (1.45) representa la concentración de ^{3}He de la porción de agua en equilibrio con la atmósfera, que posteriormente es transportada a la zona aislada (Fig.1.5). Para evaluar la concentración de ^{4}He procedente del terreno circundante y del Manto $\left[{}^4\mathrm{He}\right]_{\mathrm{terr}}$ nos valdremos de la concentración de neón disuelto en la muestra y asumiremos que el neón únicamente puede provenir de la atmósfera o del exceso de aire:

$$\left[{}^4\mathrm{He}\right]_{\mathrm{terr}} = \left[{}^4\mathrm{He}\right]_{\mathrm{tot}} - \left(\left[\mathrm{Ne}\right]_{\mathrm{tot}} - \left[\mathrm{Ne}\right]_{\mathrm{eq}}\right)\frac{\left[{}^4\mathrm{He}\right]_{\mathrm{atm}}}{\left[\mathrm{Ne}\right]_{\mathrm{atm}}} - \left[{}^4\mathrm{He}\right]_{\mathrm{eq}} \tag{1.46}$$

en la que se ha supuesto que $\left[{}^4\mathrm{He}\right]_{\mathrm{ex}}/\left[\mathrm{Ne}\right]_{\mathrm{ex}} = \left[{}^4\mathrm{He}\right]_{\mathrm{atm}}/\left[\mathrm{Ne}\right]_{\mathrm{atm}}$, la concentración $\left[\mathrm{Ne}\right]_{\mathrm{tot}}$ es relativa a la muestra y puede medirse directamente, $\left[\mathrm{Ne}\right]_{\mathrm{eq}}$ describe la solubilidad del gas neón en agua a presión atmosférica (cuyo cálculo describiremos al final del apartado) y $\left[{}^4\mathrm{He}\right]_{\mathrm{atm}}/\left[\mathrm{Ne}\right]_{\mathrm{atm}} = 0{,}288$.

De todo lo anterior, se deduce que la componente de la desintegración radiactiva del ^{3}He viene dada por la expresión:

$$\begin{aligned}\left[{}^3\mathrm{He}\right]_{\mathrm{tri}} &= \left[{}^4\mathrm{He}\right]_{\mathrm{tot}} R_{\mathrm{tot}} - \left(\left[{}^4\mathrm{He}\right]_{\mathrm{tot}} - \left[{}^4\mathrm{He}\right]_{\mathrm{terr}}\right)R_{\mathrm{atm}} \\ &\quad + \left[{}^4\mathrm{He}\right]_{\mathrm{eq}} R_{\mathrm{atm}}\left(1-\alpha\right) - \left[{}^4\mathrm{He}\right]_{\mathrm{terr}} R_{\mathrm{terr}}\end{aligned} \tag{1.47}$$

en la que $R_{tot} = \left[{}^3\mathrm{He}\right]_{\mathrm{tot}}/\left[{}^4\mathrm{He}\right]_{\mathrm{tot}}$ puede medirse directamente de la muestra y $R_{terr} = \left[{}^3\mathrm{He}\right]_{\mathrm{terr}}/\left[{}^4\mathrm{He}\right]_{\mathrm{terr}}$ puede obtenerse a partir de aguas del mismo acuífero que estén libres de tritio. En el caso de no disponer de aguas de estas características, R_{terr} puede estimarse de una gráfica ^{3}He en función de ^{4}He, la cual suele contener información relevante sobre el He originado en el terreno circundante y en el Manto. El valor de R_{terr} será siempre un valor pequeño, puesto que la contribución de ^{4}He del Manto y del terreno circundante a la muestra suele ser mucho más importante que la de ^{3}He. En definitiva, las reacciones nucleares generadoras de ^{3}He (excluyendo la desintegración del ^{3}H) son mucho menos frecuentes que la desintegración radiactiva α de radioisótopos naturales como el uranio y el torio. En general, podemos suponer que $R_{terr} = 2 \times 10^{-8}$, aunque este valor puede variar considerablemente según los casos (Holocher y col., 2001).

En el caso de que el exceso de ^{3}He sea únicamente de origen atmosférico (no contribuyan fuentes de ^{3}He del terreno circundante y del Manto), el procedimiento de determinación de la concentración de ^{3}He a partir del ^{3}H puede simplificarse considerablemente aplicando la ecuación:

$$\left[{}^3\mathrm{He}\right]_{\mathrm{tri}} = \frac{\left[{}^4\mathrm{He}\right]_{\mathrm{tot}}\left(R_{\mathrm{tot}} - R_{\mathrm{atm}}\right) + \left[{}^4\mathrm{He}\right]_{\mathrm{eq}} R_{\mathrm{atm}}\left(1-\alpha\right)}{1 - \dfrac{S}{1000}} \tag{1.48}$$

en la que S es la salinidad en ‰.[107]

Generalmente las concentraciones de helio y neón en agua no suelen expresarse en TU. En nuestro caso, la forma conveniente de medir la concentración consiste en medir el volumen de gas y pesar el agua. Normalmente se utilizan como unidades μcm^3 STP kg^{-1}, en donde STP indica que el gas se encuentra a presión de 1 atm y a temperatura de 0ºC. Por ejemplo, para obtener la concentración del ^{3}He tritiogénico en unidades TU, partiendo de las concentraciones de helio C(He) de la muestra en unidades μcm^3 STP kg^{-1}, habría que escribir (1.48) como:

[107] Hemos eliminado la contribución de la sal disuelta del peso total de la muestra para saber cuanta agua hay en realidad.

$$\left[{}^{3}\mathrm{He}\right]_{\mathrm{tri}} = \frac{N_{\mathrm{He}}\,\mathrm{en}\,\mu\mathrm{cm}^{3}\,\mathrm{gas}}{N_{\mathrm{H}}\,\mathrm{en\,kg\,de\,agua}} \times 10^{18}\left[\frac{C_{\mathrm{tot}}(\mathrm{He})(R_{\mathrm{tot}} - R_{\mathrm{atm}}) + C_{\mathrm{eq}}(\mathrm{He})R_{\mathrm{atm}}(1-\alpha)}{1-\dfrac{S}{1000}}\right]$$

$$= 4{,}021\times 10^{5}\left[\frac{C_{\mathrm{tot}}(\mathrm{He})(R_{\mathrm{tot}} - R_{\mathrm{atm}}) + C_{\mathrm{eq}}(\mathrm{He})R_{\mathrm{atm}}(1-\alpha)}{1-\dfrac{S}{1000}}\right] \qquad (1.49)$$

en la que el número de átomos de helio en 1 μcm^3 de gas a 1 atm y 0ºC resulta ser 2,688×10^{13}, el número de átomos de hidrógeno en un kg de agua es 6,685×10^{25} at, $C_{\mathrm{tot}}(\mathrm{He})$ es la concentración de helio en la muestra en unidades μcm^3 STP kg^{-1} y $C_{\mathrm{eq}}(\mathrm{He})$ es la solubilidad del helio en agua a 0ºC y 1 atm en unidades μcm^3 STP kg^{-1} (Weiss, 1971).

Las solubilidades de los gases nobles (He, Ne) en agua en condiciones normales de presión y temperatura, pueden calcularse mediante las expresiones (Weiss, 1970; Kipfer, 2002):

$$C_{\mathrm{eq}} = 10^{6}\times\exp\left[t_1 + t_2/\tau + t_3(\ln\tau) + t_4\tau - S(s_1 + s_2\tau + s_3\tau^2)\right] \qquad (1.50)$$

siendo $\tau = T/100$, T la temperatura absoluta, S la salinidad en g (soluto) kg^{-1} (agua), y donde los coeficientes t_i y s_i se muestran en la Tabla 1.10.

La Ecuación (1.43), aunque en realidad no se utilice en el cálculo de $\left[{}^{3}\mathrm{He}\right]_{\mathrm{tri}}$, puede ser útil en el caso de que se desee saber la concentración de aire sobrante $\left[{}^{3}\mathrm{He}\right]_{\mathrm{ex}}$. Según (1.42) y (1.45) tenemos:

$$\left[{}^{3}\mathrm{He}\right]_{\mathrm{exc}} = [\mathrm{He}]_{\mathrm{eq}} R_{\mathrm{eq}} - \left(\left[{}^{4}\mathrm{He}\right]_{\mathrm{tot}} - \left[{}^{4}\mathrm{He}\right]_{\mathrm{terr}}\right)R_{\mathrm{atm}} + \left[{}^{4}\mathrm{He}\right]_{\mathrm{eq}} R_{\mathrm{atm}}(1-\alpha) \qquad (1.51)$$

Tabla 1.9. Coeficientes de la Ecuación (1.42) para R_{eq}

r_1	-0,0299645
r_2	19,8715
r_3	-1833,92
r_4	0

Tabla 1.10. Coeficientes de la Ecuación (1.48) para los gases He y Ne en agua en condiciones normales de presión y temperatura

	He	Ne
t_1	-167,2178	-170,6018
t_2	216,3442	225,1946
t_3	139,2032	140,8863
t_4	-22,6202	-22,629
s_1	-0,044781	-0,127113
s_2	0,023541	0,079277
s_3	-0,0034266	-0,0129095

Otros métodos alternativos, no radiogénicos, que permiten la datación de aguas recientes están basados en la presencia de clorofluorocarbonos[108] (CFC) y hexafluoro de azufre (SF_6) en la hidrosfera.

1.1.2.4. Equipos de medida

La aplicación del método de datación $^3H/^3He$ no sólo requiere disponer de equipos capaces de medir la actividad del ^3H presente en la muestra, también debe recurrirse a técnicas de espectrometría de masas para medir la concentración isotópica de gases nobles como el helio y el neón.

Para la medida radiométrica del ^3H presente en la muestra puede utilizarse (al igual que para el radiocarbono) un contador proporcional o un espectrómetro de centelleo líquido. Los equipos de medida del ^3H son idénticos a los utilizados para medidas de ^{14}C, puesto que ambos radioisótopos son emisores β^- puros de características muy similares. Las diferencias fundamentales entre la medida de tritio y el radiocarbono residen en el método empleado para preparar las muestras. El laboratorio de GNS Tritium and Dating emplea un contador proporcional para medir el tritio, mientras que el Laboratorio de Tritio de la Universidad de Miami utiliza un espectrómetro de centelleo líquido. La concentración de tritio en la muestra puede también medirse indirectamente por espectrometría de masas a partir del crecimiento del ^3He tritiogénico. No obstante, este último método tiene el inconveniente de requerir esperar varios meses para poder medir en la muestra el ^3He procedente de la desintegración del tritio.

Por lo que se refiere a los contadores proporcionales, en el caso de emplear aire para llenar la cámara, las eficiencias de recuento suelen ser muy bajas, debido a que las partículas β emitidas por el tritio son absorbidas mayoritariamente al interaccionar con las moléculas de oxígeno, antes de poder desencadenar la avalancha de electrones. Para conseguir mejorar la eficiencia del contador proporcional, Aoyama y Watanabe (1983) han propuesto emplear una cámara proporcional de multihilos, con el fin de reducir las distancias cátodo-ánodo hasta 1-2 mm. Son también de destacar los avances propuestos por Povinec (1972) en lo que se refiere a la mejora de los sistemas de anticoincidencia del contador proporcional, con objeto de reducir el fondo lo máximo posible.

El sistema de espectrometría de masas para el análisis de gases nobles y tritio[109] en muestras de agua utilizado por el Instituto Federal Suizo de Tecnología (Eidgenössische Technische Hochschule, ETH) consta en realidad de dos espectrómetros de masas que permiten la medida de los isótopos de helio y neón en dos etapas (Beyerle y col., 2000). En una primera etapa, ¼ del volumen de helio y neón se deja expandir en el primer espectrómetro de masas, donde se miden simultáneamente ambos gases. Para conseguir ionizar la mezcla de gases se emplea una fuente de iones Baur-Signer. Los isótopos ^4He, ^{20}Ne y ^{22}Ne se miden con detectores de copa de Faraday[110], mientras que para medir el ^{21}Ne se emplea un multiplicador de electrones[111]. En una segunda etapa,

[108] En los últimos años, la presencia de los clorofluorocarbonos en la atmósfera ha disminuido debido a la prohibición de su consumo como refrigerantes y como propelentes de aerosoles, por estar implicados posiblemente en la disminución de la capa de ozono. No obstante, su presencia en la hidrosfera sigue siendo importante, como para permitir la datación de acuíferos. La medida de la concentración de hexafluoruro de azufre también se emplea en la datación de acuíferos recientes. El hexafluoruro de azufre, debido a su elevada constante dieléctrica, se emplea como aislante en instalaciones de alto voltaje. Una curiosidad de hexafluoruro de azufre es su capacidad de hacer flotar objetos sólidos ligeros debido a su alta densidad. La inhalación de este gas es capaz de provocar una menor vibración en las cuerdas vocales, haciendo más grave la voz (al contrario que el helio, que la hace más aguda).

[109] El tritio se mide indirectamente a partir del crecimiento del ^3He

[110] El detector de copa de Faraday consta de un electrodo en forma de caja donde colisionan los iones que se desean detectar. La señal obtenida es proporcional al número de iones que impactan en el detector. Es un detector de relativa baja sensibilidad. La corriente de iones mínima detectable es aproximadamente de 10^{-14} A.

[111] El multiplicador de electrones consta de un cátodo y sucesivos dinodos, que multiplican la respuesta del cátodo. El principio de funcionamiento es el mismo que el de un tubo fotomultiplicador. Es un detector mucho más sensible que el

los ¾ del volumen restante, se expanden en un segundo espectrómetro de masas en el que se miden los iones de ^4He y ^3He empleando un detector de copa de Faraday y un multiplicador de electrones, respectivamente. Con objeto de evitar la retrodispersión de los iones de neón, producida por la colisión con los iones de helio, la cual causaría pérdidas en el recuento final, la mezcla de helio-neón se transfiere a una trampa criogénica (cryogenic cold trap, CCT) dotada de un filtro de alta porosidad, donde el neón queda retenido. Después de 20 min, la fracción de helio se transfiere al espectrómetro de masas. Posteriormente la trampa se calienta a 100ºC para extraer el neón.

1.1.2.5. Medida del tritio por procedimientos radiométricos

Antes de proceder a la preparación de las muestras específicas para cada tipo de detector: contador proporcional o espectrómetro de centelleo líquido, es absolutamente necesario someter a las muestras de agua a un proceso de pretratamiento común a todos los detectores.

En una primera etapa, la muestra de agua recogida se destila a reflujo continuo[112], para conseguir su purificación. Puesto que en la destilación no debe mantenerse el matraz cerrado, para evitar que estalle por sobrepresión, el reflujo continuo es la forma de evitar la pérdida de material por evaporación. Para impedir que penetre la humedad atmosférica en el matraz, se suele acoplar al alambique un tubo acodado con un producto higroscópico como el cloruro cálcico ($CaCl_2$).

Puesto que la actividad del tritio en muestras ambientales es del orden de TU (0,118 Bq/L), una alícuota de varios mL de la muestra de agua destilada proporcionaría tasas de recuento muy por debajo del fondo, tanto en contadores proporcionales como en espectrómetros de centelleo líquido. Es por ello que resulta imprescindible, en el caso de muestras ambientales, recurrir a su enriquecimiento. El procedimiento consiste en concentrar la mayor parte de la actividad de tritio de unos 300 mL de muestra destilada en un volumen de unos 5 mL. Entre los métodos de enriquecimiento que se podrían adoptar tenemos, como era el caso del radiocarbono, la difusión térmica. Sin embargo, este método presenta el inconveniente que sólo es aplicable a muestras de agua de tamaño muy inferior a 300 mL (unos 10-20 g como máximo). En el caso del tritio, el método de enriquecimiento más utilizado la electrolisis.

En el Tritium Laboratory de Miami, la electrolisis se realiza en un medio básico. Para ello se añade a la muestra 2 mL de una disolución concentrada de hidróxido sódico[113]. La muestra se introduce en varias celdas de electrolisis, consistentes en un recipiente aislado de la atmósfera en la parte superior y conectado a un tubo en la parte inferior, que contiene dos electrodos (Östlund y Dorsey, 1974). Del recipiente superior se hacen pasar unos 50 ml al tubo de la parte inferior. Las reacciones de electrolisis que se producen en el agua destilada son: $2OH^- \rightarrow 0{,}5O_2 + 2e^- + H_2O$ en el ánodo y $2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2$ en el cátodo. Como resultado de la electrolisis del agua se forman gases de oxígeno e hidrógeno en cada uno de los electrodos. El enriquecimiento en tritio se produce debido a que la electrolisis es más efectiva en el agua común que en el agua tritiada. Conforme el agua dentro del tubo inferior va desapareciendo como consecuencia de la evacuación

---

detector de copa de Faraday. La corriente de iones mínima detectable es aproximadamente de 10^{-18} A.

[112] En la destilación se pretende separar los componentes de una mezcla a partir de las diferencias en sus puntos de ebullición. Existen varios tipos de destilación. La destilación simple, en la que el líquido de punto de ebullición más bajo se evapora y posteriormente se condensa, consiguiendo de esta forma la separación. En la destilación con reflujo continuo, la columna de condensación se coloca en posición vertical, de tal forma que la componente condensada vuelve por gravedad de nuevo al matraz donde se encuentra la mezcla. Como caso particular de destilación con reflujo continuo tenemos la destilación fraccionada, que se caracteriza por la existencia de una columna de fraccionamiento, constituida por sucesivas placas de condensación. En la columna de fraccionamiento sólo los vapores más volátiles llegan a la parte superior, desde donde pasan a un tubo de condensación. Una vez condensado el producto, éste se redirige a otro recipiente. En este último caso, las fracciones se van extrayendo de forma continua sin necesidad de repetir la destilación simple numerosas veces.

[113] Para realizar la disolución debe emplearse agua sin contenido de tritio (agua muerta).

de los gases resultantes de la electrolisis, se va incorporando periódicamente agua procedente del recipiente superior. Cuando el volumen de agua en el recipiente superior se agota, se mantiene la electrolisis en el tubo inferior hasta reducir el volumen a unos 5 mL. El proceso completo de enriquecimiento dura de 10-14 días, consiguiéndose concentrar en un volumen de 5 mL aproximadamente un 80% del tritio que existía inicialmente en la muestra. Kondo y col. (1984) han conseguido una mejora significativa en la velocidad del proceso de enriquecimiento empleando varias placas en los electrodos de la celda de electrolisis.

Para determinar el rendimiento del proceso de enriquecimiento, puede repetirse la operación con 300 mL de agua tritiada, cuya actividad sea fácilmente detectable por métodos radiométricos. El rendimiento del fraccionamiento isotópico depende del metal en que están fabricados los electrodos. Al respecto, una combinación de hierro-níquel es la que parece ofrecer mejores resultados. La explicación teórica sobre la razón por la cual la electrolisis del agua común se produce con mayor frecuencia que el agua tritiada no ha sido dilucidada completamente hasta la fecha, aunque parece estar relacionada con las diferencias entre los orbitales moleculares en su interacción con el material del electrodo (Yanase y Oi, 2011).

Una sofisticación de las celdas de electrolisis para el enriquecimiento del tritio lo constituye la utilización de membranas electrolíticas de polímero (Polymer Electrolyte Membrane, PEM).[114] Este tipo de membranas son semipermeables, permitiendo el tránsito de protones, pero impidiendo el flujo de gases como el hidrógeno y el oxígeno. En este caso se realiza la electrolisis en un medio ácido, de forma que las reacciones de electrolisis que se producen son: $2H_2O \rightarrow 4H^+ + 4e^- + O_2$ en el ánodo y $4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2$ en el cátodo. En la electrolisis con membrana, los electrodos más utilizados son una combinación de platino-iridio. Como ejemplo de la utilización de este tipo de membranas en el enriquecimiento puede consultarse el trabajo de Saito (2008). La descripción teórica del fraccionamiento isotópico mediante la utilización de membranas de polímeros la ha llevado a cabo Ivanchuk y col. (2000). La muestra enriquecida debe finalmente volverse a destilar para separar los componentes ácidos o básicos que pudieran haberse empleado durante la electrolisis. Esta última destilación suele realizarse en vacío. Gröning y col. (2009) han introducido algunas mejoras generales en el procedimiento de enriquecimiento de tritio por electrolisis y en las destilaciones previas y posteriores a la electrolisis.

Una vez realizado el pretratamiento de la muestra, consistente en la destilación y enriquecimiento, ésta, inicialmente de unos 300 mL, queda reducida a unos 5 mL. La preparación de la muestra en fase líquida para su recuento por centelleo líquido no ofrece dificultades, puesto que ésta puede mezclarse directamente con el líquido centelleador en un vial de medida. Los líquidos centelleadores para la medida de agua tritiada de baja actividad suelen estar especialmente diseñados para admitir cantidades importantes de agua.[115] Como ejemplo reciente de medida de muestras ambientales de tritio por centelleo líquido, podemos mencionar el trabajo de Fukutani y col. (2008).

La adaptación de la muestra de agua tritiada para su recuento en contadores proporcionales requiere de trabajo adicional. Para la obtención del gas destinado al contador proporcional, la muestra enriquecida se inyecta en un sistema de vacío, en donde se evapora espontáneamente. El vapor de agua se reduce a hidrógeno empleando metal de magnesio previamente calentado como agente reductor. A continuación, después de disminuir el volumen del gas, utilizando como absorbente carbón activo a la temperatura del nitrógeno líquido, el hidrógeno se introduce en un cilindro de acero inoxidable a presión. El hidrógeno de la muestra se mezcla con propano de alta pureza en la cámara del contador proporcional hasta conseguir una presión aproximada de 3 atm.

[114] También denominadas membranas de intercambio de protones.

[115] Ejemplos de centelleadores comerciales de este tipo son Insta Gel o Pico Fluor de PerkinElmer. Estos cócteles centelleadores admiten mezclas de 10 mL de agua y 10 mL de centelleador. El volumen total de la mezcla de agua y cóctel centelleador puede perfectamente adaptarse a viales de medida estándar de 20 mL.

Como ejemplo de medidas de muestras ambientales de tritio, empleando un contador proporcional, mencionaremos el trabajo de Shahbazi-Moghadam y Faghahati (2006).

1.1.2.6. Medida de los isótopos de helio y neón

La recogida de muestras a una determinada profundidad en mares y lagos se realiza utilizando las denominadas botellas de Niskin, consistentes en un tubo cilíndrico de plástico equipado con dos tapas a los extremos. El tubo permanece abierto hasta que, una vez alcanzada la profundidad deseada, mediante un resorte, se activa el cierre de las tapas. El agua procedente de acuíferos suele encontrarse sobresaturada de gases nobles, por lo que resulta imprescindible mantener el agua de muestra bajo presión para evitar pérdidas. Aún así, el agua de muestra se transfiere a tubos de cobre de 1,2 m de largo y 7,7 mm de diámetro interno, que se sellan convenientemente con abrazaderas de acero inoxidable. Para la medida del tritio por métodos indirectos, se transfiere 1 L de muestra de la botella de Niskin a una botella de acero inoxidable. En el laboratorio el agua se somete a un proceso de desgasificación, para posteriormente, después de varios meses medir la concentración de ^{3}He generado por el tritio.

Antes de medir la concentración de isótopos de gases nobles presentes en la muestra de agua en los espectrómetros de masas, debe procederse a su extracción y purificación. Para realizar la extracción, se conecta el tubo de cobre a una campana de vacío[116], que evapora la muestra. Los gases extraídos junto con el vapor de agua pasan por trampas frías y filtros de zeolita[117] a la temperatura del nitrógeno líquido. Este sistema de extracción es de eficiencia muy elevada, en torno al 99,995% según Beyerle y col. (2000). Después de la extracción de todos los gases, entre los que se encuentran los gases nobles de interés, estos pasan a un sistema de purificación formado por dos capturadores de gases, escogidos por no afectar a los gases nobles.

Un método alternativo para la extracción de gases del agua, propuesto por Probst y col. (2007), consiste en la utilización de membranas semipermeables,[118] capaces de poner en contacto el agua con el gas en el interior de sus poros, y extraer el gas basándose en la ley de Henry.[119] Por tratarse de membranas hidrófobas, el agua no puede penetrar en el compartimento donde se encuentra el gas, aunque en éste se genere vacío. Mediante el uso de un compresor, puede reducirse la presión parcial del gas en contacto con el agua a través de los poros de la membrana y extraer el gas disuelto en el agua. Sin embargo, la eficiencia de extracción de este tipo de membranas suele estar en torno al 90%, lo que resulta insuficiente para realizar dataciones $^{3}H/^{3}He$. No ocurrirá así, como veremos más adelante, en la medida de proporciones como $^{39}Ar/Ar$ o $^{85}Kr/Kr$, para lo cual no es imprescindible una extracción del gas presente en el agua con un 100% de eficiencia. En estos casos la utilización de membranas semipermeables constituirá un procedimiento ideal.

Para determinar la actividad del tritio sin necesidad de recurrir a medidas radiométricas, se mide la concentración de ^{3}He con el segundo de los espectrómetros de masas en la muestra desgasificada y apartada durante varios meses que hemos mencionado anteriormente.

---

[116] El vacío para realizar la extracción de los gases debe ser ultra-alto vacío (Ultra High Vacuum, UHV). Para conseguir un vacío semejante es necesario emplear varias bombas sucesivamente: una bomba de membrana (unos pocos mbar), una bomba rotatoria (10^{-1} mbar) y una combinación de bomba de membrana y bomba turbomolecular (10^{-7} mbar).

[117] Puesto que la muestra de agua no ha podido someterse a destilación, la zeolita se utiliza como filtro para las moléculas de mayor tamaño.

[118] Estas membranas, con el nombre específico de 'Liqui-Cel membrane contactors', son un producto de la compañía Polypore International.

[119] La ley de Henry establece que la concentración de gas disuelto en un líquido es proporcional a la presión parcial que el gas ejerce sobre éste.

1.1.2.7. Aplicación del método $^3H/^3He$ a la datación de aguas recientes

1.1.2.7.1. Datación de lagos y ríos

En el caso de un lago, podemos suponer que la concentración de $\left[^3H\right]$ de las aguas superficiales del lago se encuentra en equilibrio con la concentración $\left[^3H\right]$ de la atmósfera. En un momento dado, puede ocurrir que, debido a las corrientes, parte del agua de la superficie pase a ocupar una parte más profunda del lago, y este intercambio con la atmósfera cese. En ese caso, la concentración de $\left[^3He\right]_{tri}$ comienza a aumentar como consecuencia de la desintegración radiactiva del ^3H. Si conseguimos determinar la concentración $\left[^3He\right]_{tri}$, hallaremos cuanto tiempo hace que el agua de la muestra abandonó la superficie del lago (tiempo de aislamiento). Este tipo de estudios es especialmente útil en el caso de lagos profundos con el fin de determinar la existencia de flujos de agua verticales. Algunos ejemplos de la utilización del método de datación $^3H/^3He$ en lagos son los del lago de Lucerna (Aeschbach-Hertig y col., 1996), del mar Caspio (Peeters y col., 2000a) o del lago Baikal (Peeters y col., 2000b).

El estudio de las concentraciones de tritio puede emplearse para conocer los tiempos de residencia de aguas en el continente. Es de destacar el trabajo realizado por Michel (2004) sobre el sistema fluvial del Mississippi.

1.1.2.7.2. Datación de aguas subterráneas

Puesto que el intercambio de helio con la atmósfera en los acuíferos por debajo del nivel freático es bastante limitado, es posible aplicar el método de datación de $^3H/^3He$ (Schlosser y col., 1989). Este método de datación permite determinar velocidades de flujo verticales (Solomon y col., 1993), infiltración de aguas procedentes de ríos (Beyerle y col., 1999), conductividad hidráulica[120], porosidad efectiva y dispersión (Solomon y col., 1995), procesos de contaminación (Dunkle Shapiro y col., 1999) o fractura de rocas de contención (Aeschbach-Hertig y col., 1998).

1.1.2.7.3. Datación de corrientes marinas

La presencia de tritio en el mar puede emplearse para el estudio de corrientes marinas. Normalmente el procedimiento de datación se basa en el pico de aumento de la concentración de tritio en la atmósfera como consecuencia de la pruebas nucleares de la década de 1950. De esta forma, se ha estudiado el perfil de tritio del Océano Atlántico cerca de las Bermudas (Jenkins y Smethie, 1996) detectándose el pico de incremento del tritio a 400 m de profundidad en la década de 1980, lo que implica un flujo de agua hacia zonas más profundas de 18 m a^{-1}. Asimismo se detectaron picos de aumento de la concentración de tritio a 1.500 y 2.500 m de profundidad en las décadas de 1970 y 1980, respectivamente; indicando la existencia de procesos lentos de enfriamiento en las aguas profundas. Del estudio de las concentraciones de tritio en distintas partes del océano ha podido determinarse el intrincado laberinto de corrientes marinas en distintas partes de la Tierra. Son de destacar los estudios realizados en el Atlántico Norte por Doney y col. (1992), en el Océano Índico por Kakiuchi y col. (1999) y en el Pacífico Norte por Fine y col. (1981).

---

[120] La conductividad hidráulica en acuíferos describe la facilidad con que el agua subterránea se difunde a través de la roca que la envuelve. Esta conductividad depende de la permeabilidad y del grado de saturación del material.

1.1.2.7.4. Datación de hielos

La datación de hielos por el método $^3H/^3He$ es problemática debido a la alta difusividad del helio en el hielo, debida fundamentalmente a la compresión de las burbujas de aire atrapadas en el hielo (Jean-Baptiste y col., 1993).

1.1.2.7.5. Humedad en suelos

Actualmente la medida del ^3H procedente de suelos húmedos está fundamentalmente destinada a la detección de contaminaciones de ^3H procedentes de Centrales Nucleares o explosiones nucleares (Olsen y col., 2006). Athavale y Murti (1980) emplearon los picos de contaminación de ^3H debidos a pruebas nucleares chinas para datar la humedad en suelos. Las actividades del ^3H en muestras de humedad en suelos suelen ser demasiado bajas (salvo casos de contaminación) como para permitir la aplicación del método de datación $^3H/^3He$.

1.1.2.8. Incertidumbre en las medidas. Intercomparaciones

Solomon y Sducky (1992) han estimado mediante simulaciones numéricas que el error de las dataciones por el método $^3H/^3He$ puede estar en torno al 10% de la edad real. La Agencia Internacional de la Energía Atómica (International Atomic Energy Agency. IAEA) lleva realizando intercomparaciones de muestras de agua tritiada de baja actividad desde 1965, en las que paulatinamente se ha ido reduciendo la actividad de las muestras hasta proponer en 2001 la medida de cinco muestras entre 0-500 TU (Gröning y col., 2001). En la intercomparación de 2001 participaron más de 50 laboratorios. Las desviaciones de la media respecto a los valores estimados resultaron ser del 20% para 2 TU, 8% para 5 TU, 3% para 10 TU, 2% para 25 TU y 1% para 500 TU.

1.1.2.9. Laboratorios de datación de aguas por el método $^3H/^3He$

En la Tabla 1.11 se muestran algunos de los laboratorios de mayor renombre que utilizan la técnica $^3H/^3He$ para la datación de aguas.

Tabla 1.11. Laboratorios de datación de aguas por el método $^3H/^3He$

Laboratorio	Sitio Web	Correo electrónico
GNS Tritium and Dating Laboratory	http://www.gns.cri.nz/	
University of Miami Tritium Laboratory	http://yyy.rsmas.miami.edu/groups/tritium/	tritium@rsmas.miami.edu
Lawrence Livermore National Laboratory	http://ipo.llnl.gov/	Dr. I. Shum shum3@llnl.gov

1.1.3. Cloro-36

La datación por ^{36}Cl considera la variación de la concentración del isótopo radiactivo ^{36}Cl frente al cloro estable (^{35}Cl y ^{37}Cl sumados) como indicador del tiempo transcurrido desde que una muestra de agua o hielo dejó de incorporar ^{36}Cl procedente de la atmósfera.

1.1.3.1. Esquema de desintegración del ^{36}Cl

El ^{36}Cl tiene un esquema de desintegración un tanto curioso, puesto que puede desintegrase al isótopo estable ^{36}Ar, tras sufrir una transición β^- de 708,6 keV, o bien puede hacerlo al isótopo estable ^{36}S, tras un proceso de captura electrónica (Fig.1.6). Dicho en otras palabras, el núcleo del ^{36}Cl tiene exceso de neutrones y también de protones, aunque el exceso de neutrones parece predominar sobre el de protones. Así, este radioisótopo experimenta desintegración β^- el 98,1% de las veces, y captura electrónica sólo el 1,9% restante. El periodo de semidesintegración aceptado por los hidrólogos es de 301 ka, el cual coincide con las tablas de datos nucleares del CEA/LNHB (2012), utilizadas por físicos y químicos dedicados a la metrología de radionucleidos.

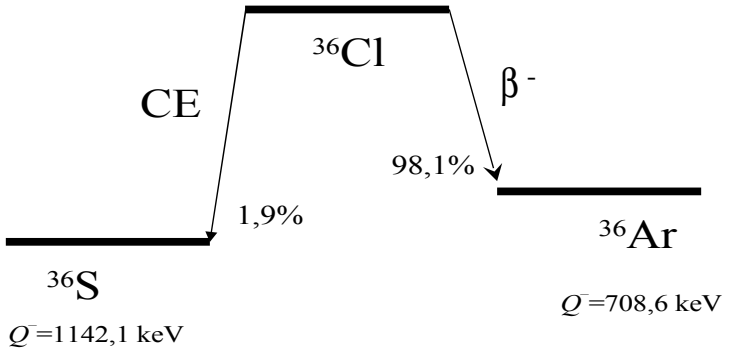


Fig.1.6. Esquema de desintegración del ^{36}Cl

1.1.3.2. Producción y distribución del ^{36}Cl

El ^{36}Cl atmosférico se produce mayoritariamente en la estratosfera como consecuencia de la colisión de protones y neutrones secundarios con el argón.[121] La radiación cósmica secundaria responsable de la generación del ^{36}Cl, es del tipo GCR. La contribución de las erupciones solares ocasionales a la producción de ^{36}Cl es sólo un pequeño porcentaje de la producción anual media. Las reacciones nucleares de espalación que pueden tener lugar son fundamentalmente con ^{40}Ar y ^{36}Ar (Tikhomirov y Blinov, 2009)[122]:

$$^{40}\mathrm{Ar} + \mathrm{n} \rightarrow {}^{36}\mathrm{Cl} + {}^{1}\mathrm{H} + 4\mathrm{n} \qquad (70{,}1\%) \qquad (1.52)$$

$$^{40}\mathrm{Ar} + {}^{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{36}\mathrm{Cl} + 2\,{}^{1}\mathrm{H} + 3\mathrm{n} \qquad (18{,}6\%) \qquad (1.53)$$

[121] El ^{36}Cl puede producirse artificialmente en reactores de fisión mediante activación del ^{35}Cl con neutrones térmicos.
[122] La espalación del ^{38}Ar también sería en principio posible. Sin embargo, su proporción isotópica es muy pequeña en comparación a los otros istótopos estables del argón.

$$^{36}Ar + n \rightarrow {}^{36}Cl + {}^{1}H + n \qquad (11{,}3\%) \qquad (1.54)$$

Como consecuencia de las corrientes de aire que surgen con los cambios de estación, el ^{36}Cl se difunde por la atmósfera, aunque al contrario que el ^{14}C no llega a distribuirse uniformemente debido a que es rápidamente eliminado de ésta como consecuencia de las precipitaciones. Puesto que el gas cloro puede incorporarse fácilmente al agua,[123] el ^{36}Cl entra a formar parte de la hidrosfera en un tiempo relativamente corto. Al contrario que otros isótopos de origen cosmogénico presentes en la hidrosfera, el ^{36}Cl persiste en el agua en su transcurso a través del suelo hasta alcanzar el acuífero. La proporción $^{36}Cl/Cl$ de origen atmosférico en aguas subterráneas es del orden de 10^{-15}, lo cual es equivalente a una actividad de $1{,}24\times10^{-6}$ Bq g^{-1} (cloro). Puesto que la solubilidad del cloro en agua a presión atmosférica es del orden de 7 g L^{-1}, la actividad específica del ^{36}Cl natural en agua es de aproximadamente $8{,}68\times10^{-6}$ Bq L^{-1}, muy por debajo del fondo, en caso de que se quieran aplicar medidas radiométricas. Resulta difícil evaluar en que porcentajes se encuentra distribuida la reserva natural de ^{36}Cl en el mar y en la atmósfera. La alta concentración de iones cloro del agua del mar complica considerablemente la medida de la concentración [^{36}Cl] en el agua del mar, incluso en los AMS de mayor potencial electrostático[124].

Al igual que con el tritio, las pruebas nucleares realizadas en la década de 1950, aumentaron considerablemente la concentración de ^{36}Cl en la hidrosfera. Esta tuvo un pico máximo en 1956, alcanzando una concentración 10^3 veces superior a la etapa anterior a las pruebas. En la actualidad, el contenido de ^{36}Cl en al hidrosfera ha descendido a los niveles anteriores a 1950. Clark y Fritz (1997) han recopilado en su libro una gráfica comparativa de la evolución de la concentración de ^{36}Cl y ^{3}H entre 1950 y 1982.

1.1.3.3. El reloj radiactivo del ^{36}Cl

Teniendo en cuenta que el periodo de semidesintegración del ^{36}Cl es $T_{1/2}$=301 ka, podemos adaptar la Ecuación (1.4) del ^{14}C y obtener:

$$t = 4{,}34 \times 10^5 \times \ln\left(\frac{N_0}{N}\right) \qquad (1.55)$$

De la que, su versión modificada para porcentajes, será:

$$t = 4{,}34 \times 10^5 \times \ln\left(\frac{100}{\%}\right) \qquad (1.56)$$

Podemos calcular que el lapso teórico de datación (1-99%) es de 4.460-2.000.000 años, por lo que resulta útil para datar aguas del Pleistoceno.

En analogía con la Fig.1.5, que indicaba todas aquellas contribuciones de ^{3}He a la porción de agua aislada que no eran de origen tritiogénico, la Fig.1.7 muestra cómo el agua aislada de acuíferos profundos también recibe contribuciones de otras fuentes, aparte de la zona de recarga, que aumentan su concentración en ^{36}Cl. En primer lugar, si el agua penetra en los intersticios de la roca circundante, el ^{35}Cl disuelto en el agua puede activarse por neutrones lentos procedentes de la roca.

[123] El agua puede disolver cantidades importantes de gas cloro (del orden de gramos de cloro por litro de agua) debido a que, además del cloro disuelto, se generan iones de cloro (Cl^-) e hipoclorito (OCl^-), procedentes de la disociación del ácido clorhídrico y del ácido hipocloroso (HClO).

[124] Una complicación adicional proviene de la nada despreciable producción natural de ^{36}Cl en tierra continental debida a la activación del ^{35}Cl por neutrones lentos.

Estos neutrones lentos proceden de la fisión espontánea del uranio (16%) y de la colisión de las partículas alfa con núcleos atómicos (84%) (Amaré y col., 2006). Por otro lado, también pueden existir aportaciones de ^{36}Cl procedentes de lugares del acuífero donde existan concentraciones más elevadas de sales (por disolución de evaporitas[125] o por difusión de sales procedentes de capas semipermeables) en las que existió en el pasado el mismo mecanismo de activación por neutrones lentos. Por tanto, la concentración de ^{36}Cl en una muestra aislada de agua de un acuífero profundo puede expresarse como:

$$C_{tot}\left(^{36}\mathrm{Cl}\right) = R_{res}\mathrm{C}_{\mathrm{res}}\mathrm{e}^{-2,302\times10^{-6}t} + C_{\mathrm{sec}1}\left(^{36}\mathrm{Cl}\right) + R_{\mathrm{sec}2}\left(C_{tot} - C_{res}\right) \qquad (1.57)$$

en la que C_{res} es la concentración de cloro del agua de la zona de recarga en mg L^{-1}, R_{res} es la proporción ^{36}Cl frente al Cl estable en la zona de recarga (o lo que es lo mismo la concentración $[^{36}\mathrm{Cl}]_{res}$ en la zona de recarga),[126] $\mathrm{C}_{res1}(^{36}\mathrm{Cl})$ es la concentración debida a la activación del ^{35}Cl del agua por los neutrones lentos generados en la roca circundante y R_{sec2} es la proporción ^{36}Cl a Cl estable debido a la activación por neutrones de las evaporitas. Debemos hacer hincapié en que, para realizar dataciones por ^{36}Cl, el acuífero debe ser de grandes dimensiones. La distancia entre la zona de recarga y el lugar donde se toma la muestra puede llegar a ser de decenas e incluso cientos de km.

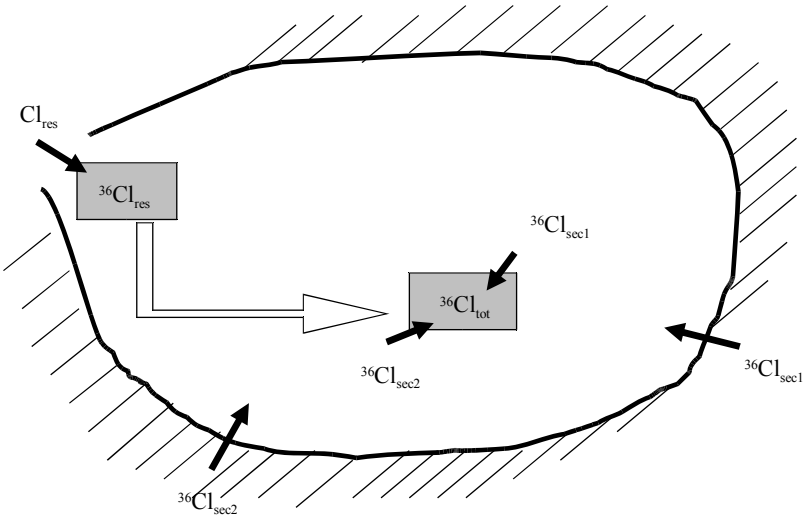


Fig.1.7. Aportaciones adicionales de ^{36}Cl a la porción de agua aislada de la reserva

Entre la diversas aproximaciones para el cálculo de $\left[^{36}\mathrm{Cl}\right]_{\mathrm{sec}1}$ adoptaremos la realizada por Fabryka-Martin y col. (1987), Fabryka-Martin (1988) y Phillips (2011). La producción de neutrones a partir de la fisión espontánea puede obtenerse de la concentración de uranio en las rocas del entorno a partir de la expresión:

$$P_f = 0,429 \times C_U \qquad (1.58)$$

[125] Las evaporitas son rocas sedimentarias que se forman al cristalizar por evaporación las sales disueltas en el agua.
[126] Emplearemos la notación *R* en lugar de [^{36}Cl] para simplificar la escritura.

en la que P_f es la tasa de emisión de neutrones por gramo de roca y por año (n g^{-1} a^{-1}) y C_U es la concentración del uranio en ppm. Por otra parte, la producción de neutrones como consecuencia de la colisión de partículas α con los átomos del entorno viene dada por:

$$P_\alpha = \frac{\sum_i S_i C_i Y_i^{\mathrm{U}} + S_i C_i Y_i^{\mathrm{Th}}}{\sum_i S_i C_i} \tag{1.59}$$

siendo P_α la producción de neutrones por gramo de roca y año, S_i el poder de frenado normalizado según masa[127] del elemento i para partículas α y C_i la concentración del elemento i en ppm; Y_i^U e Y_i^{Th} son los rendimientos de emisión de neutrones por parte del núcleo del elemento i tras la colisión de partículas α procedentes del uranio y torio en equilibrio secular con sus descendientes.

Los neutrones emitidos, antes de alcanzar energías epitérmicas ($0{,}5\,\mathrm{eV} < E \leq 1\,\mathrm{keV}$) o térmicas ($E \leq 0{,}5\,\mathrm{eV}$) en las que son susceptibles de ser capturados por el ^{35}Cl, pueden ser absorbidos o dispersados por el medio. El flujo de neutrones Φ tiene que considerar el equilibrio entre los neutrones producidos y absorbidos. De esta forma, tenemos:

$$\Phi = \frac{p(E_{th})}{\sigma_m} P_t + \frac{1 - p(E_{th})}{I_{\mathrm{eff}}} P_t \tag{1.60}$$

en la que P_t es el número total de neutrones producidos por gramo de roca y año ($P_t = P_f + N_\alpha$), $p(E_{\mathrm{th}})$ es la probabilidad de que el neutrón no sea absorbido en el intervalo epitérmico de energías, σ_{m} es la sección eficaz térmica macroscópica de absorción e I_{eff} es la integral de resonancia.[128] Los dos últimos parámetros deben expresarse en función de las secciones eficaces de absorción e integrales de resonancia relativas a cada elemento i que compone la roca y el líquido dentro del intersticio. Es decir,

$$\sigma_m = \sum_i [X_i] \sigma_{th,i} \tag{1.61a}$$

$$I_{eff} = \sum_i [X_i] I_{a,i} \tag{1.61b}$$

siendo $[X_i]$ la concentración del elemento i en at at^{-1}, $\sigma_{\mathrm{th,i}}$ la sección eficaz de absorción de neutrones para el elemento i, e $I_{a,i}$ la integral de resonancia para el elemento i. Para calcular la probabilidad $p(E_{\mathrm{th}})$ de no absorción en la región epitérmica, emplearemos la expresión:

$$p(E_{th}) = \exp\left(- \frac{I_{eff}}{\sum_i \xi_i [X_i] \sigma_{sc,i}} \right) \tag{1.62}$$

[127] El poder de frenado se define como la pérdida de energía por unidad de longitud recorrida (dE/dx) que experimenta una partícula como consecuencia de las colisiones con el medio. El poder de frenado normalizado según masa es el resultado de dividir (dE/dx) por la densidad del medio. En nuestro caso las unidades del poder de frenado normalizado según masa se expresan en MeV g^{-1} cm^2.

[128] La integral de resonancia efectiva incluye aquellos picos de absorción, existentes para determinadas energías del neutrón dentro del intervalo epitérmico, producidos por resonancias con los nucleones de algún determinado elemento.

en la que ξ_i es la reducción logarítmica media en la energía del neutrón por colisión[129] y $\sigma_{sc,i}$ la sección eficaz de dispersión del elemento *i* para neutrones. En el caso de elementos ligeros[130], ξ_i puede calcularse mediante la expresión:

$$\xi_i = \frac{2}{\Pi_i + 2/3} \tag{1.63}$$

en la que Π_i es el peso atómico del elemento *i*. De esta forma, la tasa de producción de átomos de ^{36}Cl en los intersticios de las rocas del acuífero por año y gramo de líquido resulta ser el producto del flujo de neutrones (1.60) por la sección eficaz de activación del ^{35}Cl,[131] y la concentración $\left[^{35}\mathrm{Cl}\right]$:

$$P_{36} = \frac{\left[^{35}\mathrm{Cl}\right]\sigma_{35}}{\sigma_m} p(E_{th}) P_t + \frac{\left[^{35}\mathrm{Cl}\right] I_{35}}{I_{eff}} (1 - p(E_{th})) P_t \tag{1.64}$$

Transcurrido un tiempo *t*, el aumento de la concentración de ^{36}Cl como consecuencia de la activación por neutrones, es decir $\left[^{36}\mathrm{Cl}\right]_{\mathrm{sec1}}$, vendrá dado por la serie de reacciones:

$$^{35}\mathrm{Cl} \xrightarrow[\text{activación neutrones}]{\mathrm{A}} {}^{36}\mathrm{Cl} \xrightarrow[\mathrm{T}_{1/2}=301.000\ \mathrm{a}]{\mathrm{B}} {}^{36}\mathrm{Ar},\ {}^{36}\mathrm{S} \tag{1.65}$$

Si denotamos por λ_A y λ_B las probabilidades relativas a cada reacción, la concentración $\left[^{36}\mathrm{Cl}\right]_{\mathrm{sec1}}$ transcurrido un tiempo *t* vendrá dada por:

$$\left[^{36}\mathrm{Cl}\right]_{\mathrm{sec1}} = \frac{\lambda_A}{\lambda_B - \lambda_A}\left[^{35}\mathrm{Cl}\right]_{\mathrm{res}}\left(e^{-\lambda_A t} - e^{-\lambda_B t}\right) \tag{1.66}$$

Puesto que $\left[^{36}\mathrm{Cl}\right]_{\mathrm{sec1}} / \left[^{35}\mathrm{Cl}\right]_{res}$ es del orden de 10^{-15}, se verifica que $\lambda_A << \lambda_B$, pudiéndose asumir el equilibrio secular, que permite simplificar la expresión (1.66) de la siguiente forma:

$$\left[^{36}\mathrm{Cl}\right]_{\mathrm{sec1}} = \frac{\lambda_A}{\lambda_B}\left[^{35}\mathrm{Cl}\right]_{\mathrm{res}}\left(1 - e^{-\lambda_B t}\right) \tag{1.67}$$

Los valores de $\left[^{36}\mathrm{Cl}\right]_{\mathrm{sec1}}$ pueden variar entre valores menores que 10^{-15} para rocas ultramáficas[132], hasta 50×10^{-15} en granitos[133] y riolitas[134]. Teniendo en cuenta (1.57) y (1.67) obtenemos:

---

[129] Para cada colisión, la reducción logarítmica es ln E_i-ln E_f, siendo E_i y E_f las energías iniciales y finales del neutrón

[130] Para elementos con número másico menor que 10 el error de la expresión puede ser superior al 3%. En el caso del hidrógeno se asume que ξ=1.

[131] La sección eficaz de activación del ^{35}Cl para neutrones térmicos es σ_{35}=43,6×10^{-24} cm^2 at^{-1}. La integral de resonancia para el ^{35}Cl es I_{35}=18×10^{-24} cm^2 at^{-1}.

[132] Los máficos son minerales de origen magmático con bajo contenido en silicio y alto contenido en magnesio y hierro.

[133] El granito es una roca magmática compuesta fundamentalmente de cuarzo, feldespato y mica.

[134] Las riolitas son minerales de origen magmático ricos en silicio.

Tabla 1.12. Parámetros necesarios para el cálculo de la concentración del ^{36}Cl debida a la activación del ^{35}Cl por neutrones

X_i	S	Y^U	Y^{Th}	σ_{th}	I_a	σ_{sc}	P_{at}	ξ_i
H				0,33	0	20,5	1,0	1,000
Li	584	21,1	9,6	70,5	0	0.95	6,9	0,264
Be	529	265	91,2					
B	527	62,3	19,2	767	1722	4,27	10,8	0,174
C	561	0,45	0,18	0,0034	0,0016	4,74	12,0	0,158
O	527	0,23	0,079	0,0002	0,0004	3,76	16,0	0,12
F	472	30,8	11,8					
Na	456	14,5	6,8	0,53	0,311	3,025	23,0	0,084
Mg	461	5,8	2,6	0,063	0,038	3,42	24,3	0,08
Al	444	5,1	2,6	0,23	0,17	1,41	27,0	0,072
Si	454	0,69	0,335	0,17	0,127	2,04	28,1	0,07
Cl				33,5	13,7	15,8	35,45	0,055
P	433	0	0	0,2		5	31,0	
S	439	0	0					
K	414	0,45	0,305	2,15	1,00	2,04	39,1	0,05
Ca	428	0	0	0,43	0,235	2,93	40,1	0,049
Ti	375	0	0	6,1	3,1	4,09	47,9	0,041
Cr				3,1	1,6	3,38	52,0	0,038
Mn				13,3	14	2,20	54,9	0,036
Fe	351	0,19	0,205	2,56	1,39	11,35	55,8	0,035
Sm				9640	1400	38	150,4	0,013
Gd				41560	390	172	157,3	0,013
UO_2	74,7	0,077	0,027					

S: MeV g^{-1}cm^{-2}
Y^U: neutrones por ppm de U
Y^{Th}: neutrones por ppm de Th
σ_{th}, σ_{sc}, I_a: ($\times 10^{-24}$) cm^2 atom^{-1}

$$C_{tot}\left(^{36}\mathrm{Cl}\right) = R_{res}C_{res}e^{-2,302\times 10^{-6}t} + R_{sec1}C_{res}\left(1 - e^{-2,302\times 10^{-6}t}\right)$$

$$+ R_{sec2}\left(C_{tot} - C_{res}\right) \qquad (1.68)$$

Las magnitudes R_{res}, C_{res} pueden medirse. Por lo que se refiere a R_{sec1}, éste puede calcularse aplicando (1.64) y (1.67)

$$R_{sec1} = \frac{N_{36} \times 35,45}{C_{res} \times 2,302 \times 10^{-6} \times 6,022 \times 10^{23}}\left(\frac{\rho_b + n_e\rho_{sol}}{n_e}\right) \times 10^6$$

$$= 2,557 \times 10^{-11} \times \frac{N_{36}}{C_{res}}\left(\frac{\rho_b + n_e\rho_{sol}}{n_e}\right) \qquad (1.69)$$

siendo ρ_b la densidad aparente de la roca seca (teniendo en cuenta su porosidad)[135], ρ_{sol} la densidad de la disolución en g cm^{-3} y n_e es la porosidad efectiva. El último término de (1.69), es decir $(\rho_b+n_e\rho_{sol})/n_e$, representa los gramos de roca mojada correspondientes a 1 cm^3 de disolución. Aunque los cálculos de R_{sec1} mediante (1.69) suelen ser bastante aproximados, lo más frecuente es obtener R_{sec1} experimentalmente midiendo la concentración $\left[^{36}\mathrm{Cl}\right]_{sec1}$ directamente de la roca. Lo

[135] La porosidad efectiva es $n_e=(\rho-\rho_b)/\rho$, en la que ρ es la densidad real de la roca, sin tener en cuenta los poros.

mismo ocurre con R_{sec2}, que puede determinarse de igual modo midiendo la concentración $\left[{}^{36}\mathrm{Cl}\right]_{\mathrm{sec}\,2}$ directamente sobre la evaporita. En numerosas ocasiones, no aparece la contribución del último término de (1.68), por ausencia de evaporitas o cualquier otra fuente salina. En ese caso, se verifica que C_{tot}=C_{res}, pudiéndose calcular la edad del agua del acuífero aislada a partir de la expresión:

$$t = 4{,}34 \times 10^{5} \times \ln\left(\frac{R_{\mathrm{res}} - R_{\mathrm{sec}\,1}}{R_{\mathrm{tot}} - R_{\mathrm{sec}\,1}}\right) \tag{1.70}$$

Sin embargo, el caso más general lo contempla la Ecuación (1.68), de la cual se obtiene que la edad del agua de muestra viene dada por:

$$t = 4{,}34 \times 10^{5} \times \ln\left[\frac{C_{\mathrm{res}}\left(R_{\mathrm{res}} - R_{\mathrm{sec}\,1}\right)}{C_{\mathrm{res}}\left(R_{\mathrm{sec}\,2} - R_{\mathrm{sec}\,1}\right) + C_{\mathrm{tot}}\left(R_{\mathrm{tot}} - R_{\mathrm{sec}\,2}\right)}\right] \tag{1.71}$$

Con el fin de detectar si otros términos de (1.68) aparte del primero, que considera la desintegración del agua procedente de la zona de recarga, contribuyen a la datación, suelen representarse gráficamente las distintas muestras tomadas para un mismo flujo de agua de forma que, en el eje de ordenadas se sitúa la concentración $\left[{}^{36}\mathrm{Cl}\right]_{tot}$ y en el de abscisas la concentración de ^{36}Cl (en at L^{-1}). Del análisis de esta gráfica se desprende un comportamiento correcto de la ley de desintegración radiactiva, si las muestras siguen una recta descendente hasta alcanzar la concentración secular en $\left[{}^{36}\mathrm{Cl}\right]_{\mathrm{sec}\,1}$, próxima al origen de coordenadas. Por el contrario, si no siguen una recta descendente de este tipo, es muy posible que el reloj radiactivo no indique la edad correcta. Si, por ejemplo, siguiendo el flujo de agua, disminuye $\left[{}^{36}\mathrm{Cl}\right]_{\mathrm{tot}}$, pero se observa que la concentración de ^{36}Cl (en at L^{-1}) aumenta, la edad obtenida no será correcta, empleando únicamente el primer término de (1.68). En este último caso, las medidas simplemente dan a entender que la concentración de cloro va incrementándose conforme avanzamos por el flujo de agua. El origen del cloro adicional podría ser el último término de la Expresión (1.68), es decir, la disolución de evaporitas. Sin embargo, para poder dilucidar el origen de la concentración de cloro hay que recurrir a otro tipo de análisis, como, por ejemplo, medir la proporción de cloro frente a bromo o el incremento isotópico δ^{17}Cl.

La relación entre las concentraciones de cloro y bromo es un indicador de la procedencia del agua. Una proporción Cl/Br en masas cercana a 300 es indicadora de agua de procedencia marina, mientras que una proporción de 50-150 es característica de un agua procedente del interior del continente. El agua resultante de la disolución de evaporitas marinas suele contener proporciones Cl/Br elevadas, entre 300 y 1000. La composición isotópica del cloro es también un indicador de la procedencia del cloro disuelto en el agua. Las evaporitas de origen marino suelen presentar incrementos isotópicos δ^{37}Cl prácticamente nulos. Por el contrario, el cloro procedente de la filtración de sales a través de esquistos[136] suele tener valores de δ^{37}Cl entre -1 y -2‰. Como ejemplo de este tipo de estudios mencionaremos el trabajo de Zhang y col. (2007).

En general, también suele comprobarse si $\left[{}^{36}\mathrm{Cl}\right]_{\mathrm{tot}}$ decrece exponencialmente con la distancia a la zona de recarga (Nolte y col., 1991). Se puede afirmar que, en el caso ideal de que no existan incorporaciones adicionales de cloro o ^{36}Cl, el decrecimiento exponencial de $\left[{}^{36}\mathrm{Cl}\right]_{\mathrm{tot}}$ con la distancia sigue la ecuación:

[136] El esquisto es un tipo de roca metamórfica caracterizada por la presencia de minerales como la mica, la clorita, el talco o el grafito.

$$\left[^{36}\mathrm{Cl}\right]_{\mathrm{tot}} = \left[^{36}\mathrm{Cl}\right]_{\mathrm{res}} \exp\left(- 2{,}302 \times 10^{-6} \times \frac{x}{q_s} \right) \tag{1.72}$$

siendo x la distancia a la zona de recarga y q_s la velocidad de filtración del agua en el subsuelo.

1.1.3.4. Equipos de medida

La muy baja concentración de átomos de ^{36}Cl natural por mL de agua, junto a su elevado periodo de semidesintegración, impiden realizar cualquier medida radiométrica. La datación por ^{36}Cl se efectúa exclusivamente midiendo la concentración de ^{36}Cl mediante AMS. Un inconveniente que surge en las medidas por AMS suele ser la interferencia isobárica del isótopo estable ^{36}S. Aunque mediante un tratamiento químico adecuado puede evitarse dicha interferencia, la probabilidad nada desdeñable de que la muestra a medir se encuentre contaminada con ^{36}S, ha multiplicado los esfuerzos destinados a conseguir la separación espectroscópica y física del ^{36}S y el ^{36}Cl mediante AMS. Ejemplos de los esfuerzos realizados para conseguir reducir la interferencia del ^{36}S en aceleradores de menos de 5 MV son los trabajos de Synal y col. (1994), Nagashima y col. (2000), Steier y col. (2010) y Martschini y col. (2011). Sin embargo, para que la separación espectroscópica o física sea verdaderamente efectiva, los iones deben acelerarse hasta energías por encima de los 50 MeV, lo que requiere potenciales de al menos 5 MV. Espectroscópicamente es posible diferenciar los iones de ^{36}Cl y ^{36}S mediante la utilización conjunta de una cámara de ionización y un detector de tiempo de vuelo suficientemente sensibles (Wolfli, 1987). En la actualidad el acelerador AMS tipo tandem de mayor potencial electrostático, hasta 25 MV, se encuentra en el Laboratorio Nacional de Oak Ridge (Oak Ridge National Laboratory, ORNL). Un AMS de estas características es capaz de separar físicamente iones de ^{36}S y ^{36}Cl, permitiendo medir concentraciones [^{36}Cl] del orden de 10^{-16} (Galindo-Uribarri y col., 2007).

1.1.3.5. Preparación de muestras

Comparado con otros radioisótopos, la preparación de muestras de ^{36}Cl a partir de aguas de acuíferos para su medida por AMS es relativamente sencilla. Debe recogerse un volumen de agua que contenga al menos 10 mg de cloro. Añadiendo nitrato de plata ($AgNO_3$) a la muestra de agua se consigue que el cloro precipite y flocule[137] en forma de cloruro de plata (AgCl). Para ello, la acidificación de la muestra con HNO_3 aumenta la eficiencia de la reacción. Esta forma de proceder puede plantear problemas cuando el cloro presente en la muestra se encuentra en concentraciones muy pequeñas, menores que 5 mg de cloro por litro de disolución. Una forma de proceder en estos casos es la utilización de columnas de intercambio iónico. Sin embargo, debido a que las columnas disponibles en el mercado normalmente contienen iones de cloro, debe tenerse la precaución de eluirlos antes de hacerlo con la muestra. Otro procedimiento alternativo es la adición de un trazador de cloro libre de ^{36}Cl y que se ha enriquecido con cualquiera de los dos isótopos estables, ^{35}Cl o ^{37}Cl. Normalmente suele recurrirse a un enriquecimiento en ^{35}Cl en una proporción $p(^{35}\mathrm{Cl}/^{37}\mathrm{Cl})>10$. En ese caso la concentración de cloro en la muestra puede determinarse mediante AMS. Este tipo de técnica, denominada espectrometría de masas por dilución isotópica (Isotope Dilution Mass Spectrometry, IDMS), ha sido descrita por Desilets y col. (2006a) y requiere añadir el trazador de cloro a la muestra antes de proceder a su precipitación con $AgNO_3$. La proporción de cloro de la muestra respecto al cloro del trazador vendrá dada por:

[137] La floculación es un proceso de coagulación por el que los coloides en suspensión se unen formado copos o flóculos.

$$\frac{N_m(\mathrm{Cl})}{N_{tr}(\mathrm{Cl})}=\left[\frac{p_{\mathrm{AMS}}(^{35}\mathrm{Cl}/^{37}\mathrm{Cl})\left[^{37}\mathrm{Cl}\right]_{tr}-\left[^{35}\mathrm{Cl}\right]_{tr}}{p_m(^{35}\mathrm{Cl}/^{37}\mathrm{Cl})-p_{\mathrm{AMS}}(^{35}\mathrm{Cl}/^{37}\mathrm{Cl})}\right]\times\left[1+p_m(^{35}\mathrm{Cl}/^{37}\mathrm{Cl})\right] \qquad (1.73)$$

en la que los subíndices AMS, m y tr indican que se trata de la mezcla de muestra y trazador, de la muestra y del trazador, respectivamente. La cantidad de cloro en la muestra puede obtenerse directamente de (1.73), ya que la cantidad de cloro en el trazador es conocida. Por lo que se refiere a la concentración de ^{36}Cl en la muestra, el hecho de mezclar la muestra con el trazador diluye la concentración $\left[^{36}\mathrm{Cl}\right]_{\mathrm{AMS}}$ respecto de $\left[^{36}\mathrm{Cl}\right]_{\mathrm{m}}$ según la ecuación siguiente:

$$\left[^{36}\mathrm{Cl}\right]_{\mathrm{m}} = \left[^{36}\mathrm{Cl}\right]_{\mathrm{AMS}} \times \left[1+\frac{N_{tr}(\mathrm{Cl})}{N_m(\mathrm{Cl})}\right] \qquad (1.74)$$

El precipitado de cloruro de plata puede someterse directamente a la pulverización catódica con iones de cesio para el análisis por AMS. Sin embargo, como hemos comentado, cualquier contaminación de la muestra con ^{36}S puede perturbar la medida. Es por ello que se prefiere purificar la muestra y dejarla libre de cualquier contaminación de azufre. Mencionaremos al respecto el procedimiento desarrollado por Bentley y col. (1986) y Phillips y col. (1986a). En primer lugar, se repite varias veces la operación de disolver el precipitado de AgCl y volver a precipitarlo. Para ello, se emplea hidróxido de amonio (NH_4OH)[138] con el fin de conseguir su disolución y HNO_3 para inducir su precipitación. De esta forma es posible disminuir la contaminación de azufre, que pasa a formar parte de la disolución en cada precipitado. A continuación, en la ultima disolución del AgCl, se añade nitrato de bario ($Ba(NO_3)_2$) que produce la precipitación del azufre en forma de sulfato de bario ($BaSO_4$). El precipitado se aparta de la disolución y vuelve a precipitarse el AgCl con HNO_3. Este procedimiento se repite tantas veces como sea necesario, hasta eliminar la contaminación de azufre. Como inconvenientes tenemos que son precisos varios días, dependiendo del número de precipitaciones/disoluciones efectuadas, y que además suele perderse una fracción del cloro en cada precipitado del $BaSO_4$. Otro procedimiento alternativo, basado en la utilización de columnas de intercambio iónico, y que permite reducir el tiempo invertido, ha sido desarrollado por Jiang y col. (2004). En el procedimiento se emplean hasta tres columnas distintas: una columna de bario para separar el azufre, una columna de hidrógeno para absorber los iones metálicos y transferir el cloro a ácido clorhídrico; y por último, una columna de sodio para transferir el cloro del HCl al NaCl. El AgCl se obtiene como precipitado, tras añadir $AgNO_3$ a la disolución de NaCl eluida con la columna de sodio. El Helmholtz Zentrum Dresden Rossendor emplea este último método para la preparación de las muestras de ^{36}Cl destinadas al AMS.

1.1.3.6. Datación de aguas fósiles

Aunque el método de datación de aguas fósiles por ^{36}Cl se ha empleado en numerosos acuíferos, son pocos los casos en los que la gráfica de la concentración de ^{36}Cl en átomos por litro de disolución frente a concentración $\left[^{36}\mathrm{Cl}\right]_{tot}$ no ofrece dudas sobre la calidad de la datación. Uno de esos casos es el estudio realizado por Patterson y col. (2005) sobre el acuífero Nubio (Egipto) entre 600 y 1.200 m de profundidad. Por el contrario, en la mayoría de los casos, la concentración de cloro varía

[138] El hidróxido de amonio no existe como compuesto aislado, en realidad es agua de amoniaco en la que se han disociado el ion amonio (NH_4+) y el ion hidroxilo (OH^-).

a lo largo del flujo de agua y resulta necesario aplicar las correcciones correspondientes a la Ecuación (1.68).

Un ejemplo en el que se han aplicado las correcciones de la Ecuación (1.68) corresponde a la datación de aguas del acuífero del Norte de África en el borde entre las placas euroasiática y africana (Guendouz y Michelot, 2006). Se trata de uno de los acuíferos más grandes del Mundo. Atraviesa parte de Argelia, Túnez y Libia, a lo largo de más de 1.000 km, ocupando un área de aproximadamente 600.000 km^2. Su profundidad varía entre 400 y 1.800 m. El análisis de las concentraciones de cloro en las muestras ha indicado un aumento progresivo de éste con la distancia a la zona de recarga, desde unos 200 mg L^{-1} a 60 km de la zona de recarga hasta 500 mg L^{-1} a 500 km de distancia. En el estudio, los autores no calcularon ni midieron R_{sec1} y R_{sec2}, que estimaron como comprendidos entre 0 y 8×10^{-15}. Como resultado obtuvieron edades para las muestras que abarcaban entre 0 y 900 ka.

Es muy frecuente realizar dataciones de aguas por ^{36}Cl conjuntamente con medidas de otros isótopos, tanto estables como radiactivos. Citaremos el trabajo de Kulongoski y col. (2008) sobre la datación de aguas del acuífero de la depresión Amadeus (Australia) empleando conjuntamente ^{14}C y ^{36}Cl como relojes radiactivos. En este trabajo también se utiliza la concentración del isótopo estable ^{4}He, generado como consecuencia de la desintegración radiactiva del uranio y torio, como método complementario para datar aguas.

El ^{81}Kr es, al igual que el ^{36}Cl, es un radioisótopo de origen consmogénico, con periodo de semidesintegración muy similar, de 229.000 años. Sturchio y col. (2004) han comparado los resultados obtenidos para el ^{36}Cl con los del ^{81}Kr, verificando la concordancia entre ambos relojes radiactivos. Son de destacar las dataciones por ^{36}Cl y ^{81}Kr de muestras de agua del Gran Pozo Artesiano del centro de Australia[139] realizadas por Lehmann y col. (2003).

1.1.3.7. Medida de la concentración [^{36}Cl] en aguas marinas

La concentración [^{36}Cl] del agua marina es del orden de 10^{-16}. La medida de concentraciones tan bajas sólo es posible en AMS de potenciales electrostáticos de más de 20 MV. En la actualidad, el único AMS de estas características es el del ORNL. Doupe (2005) ha conseguido demostrar por primera vez que la concentración [^{36}Cl] del agua marina experimenta variaciones de unos lugares a otros del Planeta. Sin embargo, esta afirmación requerirá de verificaciones experimentales en el futuro por parte de otros laboratorios.

1.1.3.8. Datación de hielos

Las primeras medidas de ^{36}Cl en hielos no estaban precisamente destinadas a la datación, sino más bien al estudio de variaciones del campo magnético terrestre o del flujo de GCR, a partir de su influencia en la producción de ^{36}Cl atmosférico. Elmore y col. (1987) han estudiado la posible correlación entre la actividad solar y la producción de ^{36}Cl y ^{10}Be analizando muestras de hielo de Groenlandia. Estos autores han detectado fluctuaciones de $^{10}Be/^{36}Cl$ de hasta un factor cinco en periodos de tiempo relativamente cortos, que impiden correlacionar estos radioísotopos con la actividad solar o realizar dataciones directas. Asimismo, Beer y col. (1988) han tratado de correlacionar la producción de ^{10}Be atmosférico con los cambios de la actividad solar y la intensidad del campo magnético terrestre. El estudio, realizado a partir de muestras de hielo de Groenlandia,

[139] En los acuíferos artesianos el agua se encuentra confinada entre estratos en forma de U. De esta forma, al excavar un pozo en la base de la U, la presión ejercida por los brazos del acuífero provoca que el agua emerja de forma natural, sin necesidad de emplear bombas para su extracción.

no ha conseguido establecer una correlación directa significativa entre la producción de radioísotopos de origen atmosférico y la intensidad del campo magnético terrestre.

Gilichinski y col. (2007) han aplicado la Ecuación (1.55) para conseguir la datación directa de muestras de las cuñas de hielo[140] que se forman en el permafrost siberiano. Esto requiere suponer que la proporción $^{36}Cl/Cl$ en las precipitaciones atmosféricas se ha mantenido constante en el tiempo en la región de interés y que la disminución de la proporción $^{36}Cl/Cl$ con la profundidad del permafrost es únicamente debida a la desintegración radiactiva. Blinov y col. (2009) han reproducido posteriormente el método con resultados satisfactorios, realizando un estudio exhaustivo con un número mayor de muestras.

1.1.3.9. La evolución temporal de la concentración de ^{36}Cl

Los resultados negativos de las muestras de hielo de Groenlandia de Beer y col. (1988), en cuanto a la existencia de correlaciones significativas entre la producción de radioisótopos de origen atmosférico como el ^{10}Be y la intensidad del campo magnético terrestre, causaron cierto revuelo entre los expertos en el momento de la publicación del trabajo. Estos resultados eran controvertidos puesto que parecían contradecir el hecho perfectamente demostrado de que las fluctuaciones en la producción del ^{14}C atmosférico están muy correlacionadas con las variaciones de intensidad del campo magnético terrestre. La prueba definitiva de la existencia de dicha correlación para el ^{36}Cl llegó de la mano de Plummer y col. (1997), en un trabajo en el que se estudiaba la concentración $[^{36}Cl]$ en la orina fósil de Neotomas de Nevada.[141] La Neotoma de Nevada obtiene el agua a partir de las plantas del desierto que ingiere. Puesto que las plantas del desierto absorben directamente el agua de lluvia, la orina de Neotoma es un indicador de la concentración $[^{36}Cl]$ en el agua de lluvia. Puesto que las deposiciones pueden datarse por radiocarbono, la existencia de una correlación entre la producción de ^{14}C atmosférico y la concentración $[^{36}Cl]$ de la orina, implicaría una relación directa entre la producción de ^{36}Cl en la atmósfera y la intensidad del campo magnético terrestre. Plummer y col. (1997) pudieron demostrar que efectivamente dicha correlación existe. A la vista de pruebas tan contundentes, Baumgartner y col. (1998), después de aplicar correcciones apropiadas, han conseguido demostrar la existencia de correlaciones entre la producción de ^{36}Cl atmosférico y la intensidad del campo magnético terrestre. No obstante, ha quedado demostrado que los hielos polares no son precisamente el mejor indicador para detectar las variaciones en la producción del ^{36}Cl atmosférico. La razón obviamente reside en que, precisamente en los Polos, es donde el campo magnético terrestre ofrece menor protección contra la radiación cósmica.

1.1.3.10. Incertidumbre en las medidas. Intercomparaciones

Mahara y col. (2004) han mostrado los resultados de una intercomparación de 30 muestras de ^{36}Cl de origen natural en la que participaron 3 laboratorios (sin precisar los nombres). Las muestras eran tanto tratadas (en forma de AgCl) como no tratadas (en disolución acuosa). Las concentraciones $\left[^{36}Cl\right]$ de las muestras se hallaban en el intervalo entre 0,5 y $4{,}10\times10^{-13}$, un rango típico de las aguas fósiles procedentes de acuíferos. Los resultados de la intercomparación mostraron que los errores para concentraciones mayores que 1×10^{-14} fueron en torno al 12% para las muestras tratadas, mientras que dichos errores se incrementaban hasta un 16% para muestras no tratadas, dependiendo

[140] Las cuñas de hielo son fisuras formadas por la contracción del permafrost durante el invierno. Las fisuras se llenan de agua durante el verano, que al congelarse en invierno, contribuye a aumentar el tamaño de la cuña. Con el transcurso de los años las cuñas pueden alcanzar tamaños considerables.

[141] Neotoma es un tipo de roedor de Norteamérica cuyo nombre común es 'packrat'. Su apariencia es muy similar a la de la rata común, aunque de mayor tamaño, orejas más desarrolladas y cola más larga y peluda.

del procedimiento empleado por el laboratorio para extraer y purificar el cloro del agua. La desviación de la media respecto a los valores estimados se situó, para concentraciones mayores que 1×10^{-14}, en aproximadamente un 3%.

1.1.3.11. Laboratorios de datación por ^{36}Cl

La Tabla 1.13 muestra algunos de los laboratorios que emplean el ^{36}Cl para la datación de aguas fósiles.

Tabla 1.13. Laboratorios de datación de aguas fósiles por ^{36}Cl

Laboratorio	Sitio Web	Correo electrónico
Lawrence Livermore National Laboratory	https://www.llnl.gov/	Mrs. N. Sorensen sorensen5@llnl.gov
Australian National University	http://physics.anu.edu.au/nuclear/group.php?id=6	Dr. K. Fiefield keith.fifield@anu.edu.au
Swiss Federal Institute of Technology	http://www.ams.ethz.ch/services	Dr. H.A. Synal synal@phys.ethz.ch
Helmholtz Zentrum Dresden Rossendorf	http://www.hzdr.de/db/Cms?pNid=1888	Prof. A. Kolitsch a.kolitsch@hzdr.de
KEK, High Energy Accelerator Research Organization	http://www.kek.jp/intra-e/index.html	Prof. H. Matsumura hiroshi.matsumura@kek.jp

1.1.4. Argón-39

La datación por ^{39}Ar considera la variación de la actividad del isótopo radiactivo ^{39}Ar o de la proporción ^{39}Ar/Ar desde que una muestra de agua o hielo dejó de incorporar ^{39}Ar procedente de la atmósfera.

1.1.4.1. Esquema de desintegración del ^{39}Ar

El ^{39}Ar sufre desintegración β^- pura al isótopo estable ^{39}Kr (Fig.1.8). La energía de la transición es de 565 keV. El periodo de semidesintegración, aceptado por geólogos implicados en la datación de acuíferos y por físicos y químicos dedicados a la metrología de radionucleidos, es $T_{1/2}$=269 años (Stoenner y col., 1965).

1.1.4.2. Producción y distribución del ^{39}Ar

El ^{39}Ar se genera en las capas altas de atmósfera principalmente por espalación, al colisionar neutrones con el isótopo estable ^{40}Ar

$$^{40}Ar + n \rightarrow {}^{39}Ar + 2n \qquad (1.75)$$

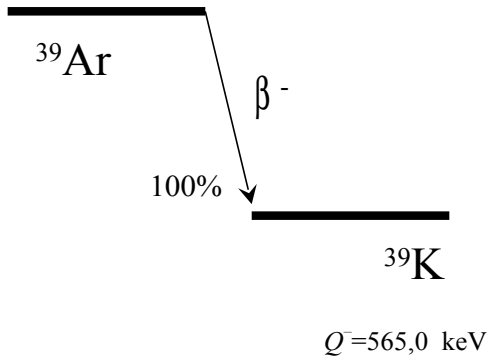


Fig.1.8. Esquema de desintegración del ^{39}Ar

El ^{39}Ar así producido se difunde uniformemente en la atmósfera, manteniendo un valor prácticamente constante en todo el Planeta. Basándose en la solubilidad del argón en el agua a presión atmosférica, se ha estimado que el ^{39}Ar natural de origen consmogénico se concentra en un 99% en la atmósfera. El resto, menos de un 1% de la reserva total de ^{39}Ar, se encuentra disuelto en el agua del mar. En la corteza terrestre, como consecuencia de la generación de neutrones en la fisión espontánea del uranio o la colisión de partículas a con núcleos ligeros, puede tener lugar la reacción nuclear $^{39}K+n \rightarrow {}^{39}Ar+{}^{1}H$. La interferencia del ^{39}Ar a partir del potasio del subsuelo dificulta considerablemente cualquier datación de aguas subterráneas por ^{39}Ar. No ocurre así en el caso del agua del mar o en hielos, para los que este método de datación ha demostrado ser eficaz.

Loosli y Oeschger (1968) han medido por métodos radiométicos la actividad específica del ^{39}Ar en aire, obteniendo 0,121 dpm L^{-1}. Asimismo, han conseguido demostrar experimentalmente que la contribución de las pruebas nucleares de 1950 al aumento de la concentración [^{39}Ar] atmosférico es menor que el 5%.

1.1.4.3. El reloj radiactivo del ^{39}Ar

Teniendo en cuenta el periodo de semidesintegración del ^{39}Ar de $T_{1/2}$=269 años, podemos adaptar la Ecuación (1.4) del ^{14}C, de tal forma que:

$$t = 388 \times \ln\left(\frac{N_0}{N}\right) \qquad (1.76)$$

El lapso teórico de datación (1-99%) puede obtenerse a partir de la versión modificada para porcentajes

$$t = 388 \times \ln\left(\frac{100}{\%}\right) \tag{1.77}$$

la cual proporciona un lapso 40,9-1.790 años, intermedio entre el ^{3}H y el ^{14}C.

1.1.4.4. Equipos de medida

Uno de los pocos laboratorios dedicados a la medida por procedimientos radiométricos de muestras de gases nobles radiactivos como ^{39}Ar, ^{89}Kr o ^{81}Kr, es el laboratorio de baja actividad del Instituto de Física de la Universidad de Berna. Este laboratorio se encuentra situado a 35 m de profundidad, lo que proporciona una reducción en un factor 11 del flujo de muones de radiación cósmica secundaria. Para la construcción de las paredes del laboratorio se ha empleado hormigón de bajo contenido en isótopos radiactivos emisores de radiación γ. En las medidas del ^{39}Ar natural se suele emplear un contador proporcional cilíndrico de 100 mL (25 cm de longitud y 2,2 cm de diámetro), el cual se rellena con el gas de muestra a presión de 10 bars. El hecho de emplear cámaras presurizadas tiene que ver con que la actividad específica del ^{39}Ar en argón atmosférico es unas 20 veces menor que la del ^{14}C en metano de origen natural. La cámara del contador proporcional principal se encuentra blindada por un recipiente cilíndrico de plomo de 5 cm de espesor. Para reducir el fondo, el contador proporcional contiene materiales de baja actividad radiactiva. Asimismo, el contador proporcional principal se encuentra rodeado por dos contadores proporcionales en anticoincidencia, con el fin de eliminar la detección de la mayor parte de la radiación exterior al sistema principal. Todo el sistema de detección está protegido por un blindaje de 12 cm de exterior para el que se ha empleado plomo procedente de un pecio, con baja actividad específica en ^{210}Pb. Para determinar el fondo se emplea un argón desprovisto de ^{39}Ar en un 99%, empleando como técnica la difusión térmica (Monsanto Co., Miamisburg, Ohio), similar a la que ya hemos comentado anteriormente para el enriquecimiento en radiocarbono del CO_2 (Loosli, 1983).

El método AMS puede también emplearse en la datación por ^{39}Ar, aunque para conseguirlo deben realizarse algunas modificaciones respecto a lo que hemos mostrado hasta el momento. Para el ^{39}Ar no se verifica la premisa de el que isótopo traza que se desea medir tenga un número atómico mayor que el resto de los isóbaros contaminantes. Es decir, el número atómico del isóbaro contaminante ^{39}K es 19, mayor en una unidad al del ^{39}Ar, que es 18. En el caso específico del ^{39}Ar se ha recurrido a la espectrografía de iones en deflectores magnéticos llenos de gas (Paul y col., 1989). Esta técnica se basa en la combinación de dos efectos para separar el ^{39}Ar del ^{39}K: (1) la desviación que sufren los iones en presencia de un campo magnético y (2) la pérdida de energía que experimentan los iones en un gas. En esencia, el sistema consiste en un detector de tiempo de vuelo en el que se analizan las trayectorias de los iones en una cámara con gas a baja presión (nitrógeno, 5 Torr) y en presencia de un campo magnético intenso (1,2 T). Los iones de $^{39}Ar^{8+}$ y $^{39}K^{8+}$ se generan alternativamente en dos fuentes de iones ECR I y ECR II[142] y son aceleradas por un acelerador lineal hasta 232 MeV a la entrada del espectrógrafo de iones con deflectores magnéticos llenos de gas. Este procedimiento ha sido implementado en las instalaciones ATLAS del Argonne Laboratory.[143]

[142] Sobre las fuentes de iones ECR (Electron Cyclotron Resonance) se darán más detalles en el apartado correspondiente a la datación del ^{81}Kr.

[143] ATLAS es el acrónimo de Argonne Tandem Linac Accelerator System. La instalación cuenta con varias fuentes de iones ECR y varios aceleradores lineales de iones, con los que se pueden conseguir energías de hasta 17 MeV por nucleón.

Como novedad Jiang y col. (2011) han empleado análisis de trazas con trampas de electrones (Atom Trap Tace Analysis, ATTA) para detectar concentraciones [^{39}Ar] del orden de 10^{-16}. Los detalles sobre esta técnica los proporcionaremos más adelante, en un contexto más apropiado: el de la datación de aguas fósiles por ^{81}Kr.

1.1.4.5. Preparación de muestras

Dada la escasa cantidad de argón disuelta en una muestra de agua, la datación de aguas por ^{39}Ar requiere desgasificar un gran volumen de agua, del orden de 1.500-5.000 L para obtener sólo 0,5-2 L de argón. Es conveniente por tanto que, para facilitar el traslado al laboratorio, la desgasificación del agua tenga lugar en el mismo emplazamiento en que se extrajo la muestra. La Universidad de Berna ha desarrollado un dispositivo completamente automatizado que permite extraer el gas de un volumen considerable de agua en un tiempo relativamente corto. El sistema inyecta el agua en un cilindro de Plexiglas,[144] en el que se ha practicado el vacío, y desde donde los gases son evacuados a recipientes presurizados. Teniendo en cuenta que el ritmo de desgasificación es de 20 L min^{-1}, la muestra puede quedar completamente desgasificada y almacenada en contenedores de gas presurizado en un intervalo de 1-4 h. El volumen de gas extraído, unos 100 L, es una mezcla de muchos gases cuya proporción puede variar de un acuífero a otro. Por ejemplo, en la composición del gas disuelto en aguas del Gran Acuífero Artesiano de Australia se ha encontrado: nitrógeno (88%), dióxido de carbono (10%), argón (1,3%), metano (0,04%), kriptón (0,0003%).

Una vez en el laboratorio, se procede a la separación del argón del resto de gases. En primer lugar, el gas se pasa a través de un tamiz molecular,[145] para separar moléculas de bajo peso molecular, como el dióxido de carbono y el vapor de agua. Acosta-Kane y col. (2007) emplean una planta de procesamiento de dos columnas de zeolitas[146], actualmente en la Universidad de Princeton, basada en la absorción por balance de presión (Pressure Swing Absorption, PSA). Esta planta es capaz de extraer componentes como nitrógeno, dióxido de carbono y metano, concentrando el argón el helio y el hidrógeno. Para capturar el argón puede emplearse una trampa de carbón vegetal activado enfriado a la temperatura del nitrógeno líquido. De esta forma el argón queda separado del nitrógeno y el hidrógeno. Acosta-Kane y col. (2007) no están, en este caso, interesados en la datación de nada en especial, buscan ante todo la presencia de contaminantes en el argón empleado en los detectores destinados a la búsqueda de materia oscura mediante la detección de partículas masivas poco interactivas (Weak Interacting Massive Particles, WIMP).[147]

1.1.4.6. Ejemplos de datación

Las instalaciones de la Universidad de Berna son realmente las únicas capaces de medir por medios radiométricos muestras naturales de ^{39}Ar. Los trabajos realizados al respecto corresponden a miembros de este laboratorio. A Loosli (1983) corresponden las primeras dataciones por ^{39}Ar de hielo procedente de Groenlandia, de aguas subterráneas de varios acuíferos de Alemania, Suiza e

[144] El Plexiglas es el nombre comercial del polimetil-metacrilato (Polymethyl methacrylate, PMMA), un termoplástico transparente que se utiliza como sustitutivo del vidrio por su ligereza y su capacidad para ser moldeado a altas temperaturas.

[145] El tamiz molecular es un material que contiene poros de tamaño uniforme que suele emplearse como agente absorbente de gases y líquidos. No se trata de un filtro, pues opera a nivel molecular. Suele emplearse como absorbente del agua de la que puede incorporar un 22% de su propio peso.

[146] Las zeolitas son un tipo particular de tamiz molecular. Los poros son de 8 a 10 Å. Contiene agua e iones libres que permiten el intercambio iónico. Las zeolitas suelen emplearse en el tratamiento de aguas duras.

[147] En estos experimentos, como el Darwin en proyecto, se emplean grandes cantidades, del orden de toneladas, de gases nobles, como el argón o el xenón, licuados a temperaturas criogénicas.

Inglaterra y el estudio de corrientes marinas en el mar de Ross (en la Antártida, al sur de Nueva Zelanda). Por lo que se refiere a la datación de aguas de acuíferos, estos estudios han desvelado discrepancias significativas con respecto a las edades obtenidas por radiocarbono. Estas discrepancias son atribuibles a la generación de ^{39}Ar como consecuencia de la colisión de neutrones lentos con el ^{39}K. Estos neutrones serían consecuencia de la fisión espontánea del uranio o de la interacción de partículas α con iones ligeros.

Collon y col. (2004) han estudiado corrientes marinas aplicando el método AMS para medir concentraciones [^{39}Ar] en muestras del Atlántico Sur.

1.1.4.7. Incertidumbre en las medidas. Intercomparaciones

Loosli (1983) estima entre un 15 y un 25% las incertidumbres correspondientes a la datación por ^{39}Ar de muestras de hielo de Groenlandia. Las edades de las muestras estaban comprendidas entre 10-1.300 años. En caso de realizarse una intercomparación, únicamente tres laboratorios podrían participar, cada uno de ellos aplicando un método distinto: medidas radiométricas, AMS y ATTA.

1.1.4.8. Laboratorios de datación por ^{39}Ar

La Tabla 1.14 muestra los tres laboratorios que hasta el momento han realizado medidas de datación de aguas por ^{39}Ar.

Tabla 1.14. Laboratorios de datación de hielos y aguas marinas por ^{39}Ar

Laboratorio	Método	Sitio Web	Correo electrónico
Instituto de Física Universidad Berna	Contador proporcional	http://www.phinst.unibe.ch/content/index_eng.html	Ms. G. Troxler Graziella.troxler@space.unibe.ch
Argonne National Laboratory	AMS	http://www.phy.anl.gov/atlas/index.html	Ms. B. Weller bweller@anl.gov
Argonne National Laboratory	ATTA	http://www.phy.anl.gov/mep/atta/	info@phy.anl.gov

1.1.5. Kripton-81

La datación por ^{81}Kr tiene en cuenta la variación de la concentración del isótopo radiactivo ^{81}Kr frente a la suma de todos los isótopos estables de kriptón ($^{78}Kr+^{80}Kr+^{82}Kr+^{83}Kr+^{84}Kr+^{86}Kr$) desde que una muestra de agua dejó de incorporar ^{81}Kr procedente de la atmósfera.

1.1.5.1. Esquema de desintegración del ^{81}Kr

El ^{81}Kr se desintegra por captura electrónica pura al isótopo estable ^{81}Br, con un 99,7% de probabilidad. El 0,3% restante se desintegra también por captura electrónica a un estado excitado del ^{81}Br, desde donde emite un rayo γ de 276 keV al desexcitarse (Fig.1.9). El periodo de semidesintegración, aceptado por geólogos implicados en la datación de acuíferos y por físicos y químicos dedicados a la metrología de radionucleidos, es $T_{1/2}$=229.000 años (Baglin, 1996).

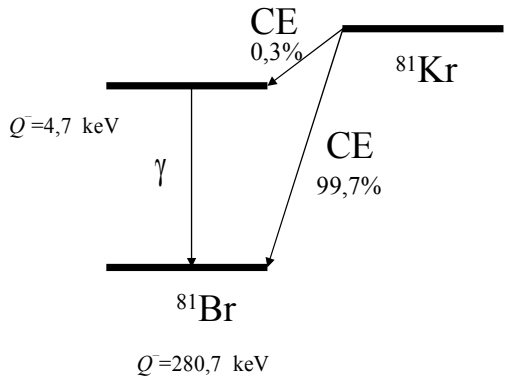


Fig.1.9. Esquema de desintegración del ^{81}Kr

1.1.5.2. Producción y distribución del ^{81}Kr

Las reacciones nucleares predominantes responsables de la generación de ^{81}Kr en la estratosfera son de espalación, producidas por protones, al colisionar con los 4 isótopos estables del kriptón de número másico mayor que 81:

$$^{82}\mathrm{Kr} + {}^{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{81}\mathrm{Kr} + {}^{1}\mathrm{H} + \mathrm{n} \qquad (1.78a)$$

$$^{83}\mathrm{Kr} + {}^{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{81}\mathrm{Kr} + {}^{1}\mathrm{H} + 2\mathrm{n} \qquad (1.78b)$$

$$^{84}\mathrm{Kr} + {}^{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{81}\mathrm{Kr} + {}^{1}\mathrm{H} + 3\mathrm{n} \qquad (1.78c)$$

$$^{86}\mathrm{Kr} + {}^{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{81}\mathrm{Kr} + {}^{1}\mathrm{H} + 5\mathrm{n} \qquad (1.78d)$$

aunque también pueden tener lugar las siguientes reacciones producidas por radiación cósmica secundaria:

$$^{80}\mathrm{Kr} + n \rightarrow {}^{81}\mathrm{Kr} + \gamma \qquad (1.79a)$$

$$^{82}\mathrm{Kr} + \gamma \rightarrow {}^{81}\mathrm{Kr} + \mathrm{n} \qquad (1.79b)$$

El ^{81}Kr formado en la estratosfera, se distribuye por toda la atmósfera. La hidrosfera absorbe sólo una mínima parte (2,5%), por lo que la mayor parte permanece en la atmósfera como reserva. Estos valores contrastan con el ^{14}C natural, donde, como vimos, la mayor parte de la reserva se encuentra en el mar (93%) y la biosfera (5%); o del ^{3}H, con un 99% de la reserva natural en el mar. Estos

datos son indicadores de que los intercambios entre la atmósfera y la hidrosfera tienen mucha menor influencia en el caso del ^{81}Kr que en el caso del ^{14}C o el ^{3}H.

Una ventaja indudable de emplear el ^{81}Kr como reloj radiactivo para datar aguas es el hecho de que la concentración de ^{81}Kr en la atmósfera no se haya visto afectada por las pruebas nucleares de la década de 1950. Collon y col. (1999) han demostrado experimentalmente, midiendo la variación de la concentración [^{81}Kr] en muestras anteriores y posteriores a las pruebas nucleares, que los efectos de dichas pruebas nucleares sobre la concentración [^{81}Kr] en la atmósfera son despreciables[148], dentro de los errores de las medidas. Anteriormente, otros autores, como Loosli y Oeschger (1969) o Kuzminov y Pomansky (1980), ya habían conseguido medir por métodos radiométricos la concentración [^{81}Kr] en muestras de kriptón previas a las pruebas nucleares de 1950. Sin embargo, la interferencia del ^{85}Kr ($T_{1/2}$=10,7 años), cuyo origen es artificial, pero que se encontraba muy difundido en al atmósfera como consecuencia de las pruebas nucleares, impedía en el pasado evaluar por métodos radiométricos la influencia de las explosiones nucleares sobre la concentración [^{81}Kr]. Para conseguir la prueba definitiva sobre su influencia debía conseguirse previamente la separación del ^{85}Kr y del ^{81}Kr por espectrometría de masas (Collon y col., 1997).[149]

Al contrario de lo que ocurría con otros radionucleidos de origen cosmogénico, como el ^{36}Cl, la concentración [^{81}Kr] en el agua, no recibe otras contribuciones aparte de la cosmogénica de la atmósfera. Vimos como para el ^{36}Cl, éste podía también generarse en el subsuelo por activación neutrónica del ^{35}Cl, proceso que no tiene lugar en el caso del ^{81}Kr. Por otro lado, la concentración de ^{36}Cl natural en agua experimentó incrementos de origen antropogénico después de las explosiones nucleares de la década de 1950. Sin embargo, estas pruebas nucleares no han influido significativamente en la concentración [^{81}Kr]. Todas estas consideraciones, convierten al ^{81}Kr en un radioisótopo ideal para datar aguas fósiles. Las dificultades en la datación por ^{81}Kr son de índole experimental. Teniendo en cuenta que la concentración de ^{81}Kr en la atmósfera es [^{81}Kr]= $5{,}2\times10^{-13}$,[150] y que el kriptón atmosférico soluble en agua a presión atmosférica es $8{,}1\times10^{-5}$ cm^3 L^{-1}, se deduce que un litro de agua contiene únicamente 1.100 átomos de ^{81}Kr. Esto equivale a una actividad específica de $1{,}0\times10^{-10}$ Bq L^{-1}, absolutamente indetectable por métodos radiométricos. Por otra parte, la aplicación de AMS tiene el inconveniente de la interferencia del isóbaro estable ^{81}Br y la inestabilidad de los iones negativos procedentes de gases nobles en el caso que se utilicen pulverizadores catódicos, como los de cesio, emplados comúnmente en medidas de radiocarbono.

1.1.5.3. El reloj radiactivo del ^{81}Kr

Podemos adaptar la Ecuación (1.4) del ^{14}C al periodo de semidesintegración del ^{81}Kr de $T_{1/2}$=229.000 años, y obtener:

$$t = 3{,}30 \times 10^5 \times \ln\left(\frac{N_0}{N}\right) \qquad (1.80)$$

[148] Las explosiones nucleares de la década de 1950 podían haber contribuido al incremento de la concentración [^{81}Kr] en la atmósfera según las tres reacciones nucleares: $^{80}Kr+n\rightarrow{}^{81}Kr+\gamma$, $^{82}Kr+n\rightarrow{}^{81}Kr+2n$ y la fisión del uranio. Collon y col. (1997) han determinado que la repercusión de cada una de estas reacciones sobre la concentración de ^{81}Kr natural, es decir $^{81}Kr_{bomb}/^{81}Kr_{nat}$, ha sido respectivamente 10^{-3}, 10^{-4} y 10^{-7}.

[149] Puede surgir la pregunta sobre la razón por la cual las explosiones nucleares generaron gran cantidad de ^{85}Kr, mientras que al mismo tiempo se produjo una cantidad despreciable de ^{81}Kr. El ^{235}U al fisionarse genera isótopos con exceso de neutrones, los cuales sufren desintegración β^- hasta alcanzar un isótopo estable. La cadena de isóbaros anterior al ^{85}Kr se desintegra rápidamente. Sin embargo, el isóbaro anterior al ^{81}Kr es el isótopo estable ^{81}Br. Por tanto, el ^{81}Kr no puede producirse como producto de fisión. Las respectivas cadenas serían: ^{85}As (2s)$\rightarrow$ ^{85}Se (31s) $\rightarrow{}^{85}Br$ (2,9min) $\rightarrow{}^{85}Kr$ (10,7a) $\rightarrow{}^{85}Rb$ (estable); ^{81}Ga (1,2s)$\rightarrow$ ^{81}Ge (10s) $\rightarrow{}^{81}As$ (33s) $\rightarrow{}^{81}Se$ (18,5 min) $\rightarrow{}^{81}Br$ (estable).

[150] Este valor es la media ponderada de los tres valores experimentales obtenidos por: Loosli y Oeschger (1969), Kuzminov y Pomansky (1980) y Collon y col. (1997).

La versión modificada para porcentajes viene dada por

$$t = 3{,}30 \times 10^5 \times \ln\left(\frac{100}{\%}\right) \tag{1.81}$$

Ésta proporciona el lapso teórico de datación (1-99%), es decir, 3.320-1.520.000 años, muy similar al del ^{36}Cl. Permite, por tanto, datar aguas del Pleistoceno.

En la medida de la edad de aguas fósiles por ^{81}Kr es bastante frecuente recurrir a la expresión:

$$t = 3{,}30 \times 10^5 \times \ln\left(\frac{N_{81,\mathrm{atm}} / \left(N_{95,\mathrm{atm}} \left[{}^{85}Kr\right]_{\mathrm{mues}}\right)}{N_{81,\mathrm{mues}} / \left(N_{95,\mathrm{mues}} \left[{}^{85}Kr\right]_{\mathrm{atm}}\right)}\right) \tag{1.82}$$

en la que $N_{81,\mathrm{atm}}$ y $N_{81,\mathrm{mues}}$ son los átomos de ^{81}Kr en el aire y en la muestra, $N_{85,\mathrm{atm}}$ y $N_{85,\mathrm{mues}}$ son los átomos de ^{85}Kr en el aire y en la muestra, y $[^{85}\mathrm{Kr}]_{\mathrm{atm}}$ y $[^{85}\mathrm{Kr}]_{\mathrm{mues}}$ son las proporciones ^{85}Kr/Kr en el aire y en la muestra. Estas dos últimas proporciones suelen medirse por medios radiométricos. Puesto que la muestra, por tratarse de agua fósil, no contiene en principio ^{85}Kr, se añade a la muestra un patrón radiactivo de ^{85}Kr de concentración $[^{85}\mathrm{Kr}]_{\mathrm{mues}} = 10^{-11}$. La presencia de ^{85}Kr en la atmósfera es fundamentalmente consecuencia de las pruebas nucleares realizadas durante la década de 1950. Sin embargo, los escapes radiactivos generados por la industria nuclear debido al reprocesamiento de las barras de combustible usadas[151], han ido incrementando paulatinamente la concentración $[^{85}\mathrm{Kr}]_{\mathrm{atm}}$ año a año. En 1990, $[^{85}\mathrm{Kr}]_{\mathrm{atm}}$ era unas 6 veces superior que en 1960 (Wilhelmová y col., 1994), por lo que, por el momento, y a pesar de su periodo de semidesintegración de 10,7 años, no hay expectativas de que el ^{85}Kr desaparezca definitivamente de la atmósfera a corto plazo.

1.1.5.4. Equipos de medida

La concentración $[^{81}\mathrm{Kr}]$ en aguas fósiles puede llevarse a cabo mediante dos técnicas de medida bien distintas: AMS y trampas láser para átomos.

1.1.5.4.1. Dispositivos AMS

Hemos mencionado que la medida de la concentración $[^{81}\mathrm{Kr}]$ por AMS presenta ciertos inconvenientes, que deben ser subsanados a fin de obtener medidas aceptables. El primero de ellos tiene que ver con buscar una fuente adecuada de iones. En los AMS destinados a medir la proporción ^{14}C/^{12}C, resulta esencial contar con una fuente generadora de iones negativos. La razón estriba en la posibilidad de separar los isóbaros ^{14}N y ^{14}C desde el mismo comienzo del proceso, aprovechando las dificultades del nitrógeno, comparado con el carbono, en transformarse en un ion negativo. En el caso del kriptón, las fuentes catódicas no son las más recomendables. Ello es debido a que los gases nobles no son estables como iones negativos. Por tanto es más recomendable

[151] El reprocesamiento nuclear de las barras de combustible gastadas consiste en separar los productos de fisión de los componentes útiles como el uranio y el plutonio para usar estos últimos nuevamente como combustible o en la fabricación de bombas.

transformar los átomos de kriptón en iones positivos antes someterlos a aceleración. Asimismo, el sistema elegido debe ser capaz de separar el ^{81}Kr de la interferencia del ^{81}Br.

El sistema seleccionado por Collon y col. (1997,1999) para acelerar los iones no fue de tipo electrostático, como la mayoría de AMS. Puesto que la energía de los iones a la salida del acelerador debía ser mucho mayor, en torno a 3,6 GeV, se empleó un ciclotrón K1200, capaz de acelerar iones en el rango de energías entre 20 y 200 MeV por nucleón.[152] Para generar iones positivos altamente ionizados, $^{11}Br^{17+}$ y $^{11}Kr^{17+}$, se empleó un generador de iones por resonancia ciclotrón electrónica (Electron Cyclotron Resonance, ECR). En este tipo de generadores, el gas kriptón se inyecta en una cámara de vacío donde se encuentra con electrones girando a la frecuencia ciclotrón, como consecuencia de un campo magnético exterior[153] y campos eléctricos pulsados. A continuación, se introducen en la cámara microondas con la misma frecuencia que la ciclotrón de los electrones (del orden de 10 GHz)[154]. De esta forma los electrones entran en resonancia y colisionan con los átomos del gas, que quedan ionizados. Las ionizaciones producidas aportan nuevos electrones al sistema, que pasa a ser un plasma caliente formado por átomos altamente ionizados y electrones libres.[155] Para extraer de la cámara un haz con los iones puede aplicarse un potencial electrostático y colimar el haz adecuadamente.

Para poder separar los iones positivos $^{11}Br^{17+}$ y $^{11}Kr^{17+}$, Collon y col. (1997,1999) emplearon un ciclotrón K1200, el cual permitió acelerarlos desde los 200 keV, a la salida del generador de iones ERC, hasta 3,6 GeV, a la salida del ciclotrón. Estos iones acelerados se hicieron incidir sobre una lámina de níquel, la cual permitió ionizar los átomos completamente después de atravesarla con una eficiencia del 45%. La separación tuvo en cuenta el hecho de que el kriptón puede llegar a un nivel de ionización de $^{81}Kr^{36+}$, un grado superior que el del bromo, $^{81}Br^{35+}$. Para contar los iones $^{81}Kr^{36+}$ se empleó un detector de tiempo de vuelo. Por otra parte, la corriente de kriptón estable se obtuvo midiendo el isótopo $^{84}Kr^{18+}$ a la salida del generador de iones ECR con una copa de Faraday.

1.1.5.4.2. Trampas de átomos

Un método alternativo al AMS para la medida de la concentración [^{81}Kr] en aguas fósiles es el denominado análisis de trazas mediante trampas de átomos (Atom Trap Trace Analysis, ATTA). El método, desarrollado en el Argonne National Laboratory, consiste en capturar un átomo de un determinado isótopo empleando para ello una trampa magneto-óptica (Magneto-Optical Trap, MOT), para luego detectar sus características por fluorescencia. Los MOT están constituidos por tres haces láser ortogonales polarizados circularmente[156] y retroreflejados en un campo magnético

[152] Puesto que el ^{81}Kr tiene 81 nucleones, el ciclotrón K1200 puede acelerar iones de ^{81}Kr entre 1,6 y 16,2 GeV.

[153] En este caso particular se trata de un generador de iones de resonancia ciclotrón electrónica por superconductores (SuperConducting Electron Cyclotron Resonance, SCERC) en el que el campo magnético intenso (del orden de 1 T) lo generan bobinas superconductoras.

[154] Los hornos microondas domésticos trabajan a 2,4 GHz y su misión es excitar los estados vibro-rotacionales del enlace O-H del agua.

[155] La resonancia ciclotrón electrónica es uno de los sistemas que se emplean para calentar plasmas en reactores de fusión como los tokamak. En este caso el sistema se denomina Electron Cyclotron Resonance Heating (ECRH)

[156] La luz polarizada circularmente se caracteriza por la rotación del campo eléctrico en la dirección de avance de la luz. Son pocos los fenómenos naturales capaces de producir luz polarizada circularmente. Como excepción, tenemos la luz generada por algunas especies de luciérnagas. Una forma de crear luz polarizada circularmente es hacer pasar luz no polarizada por un polarizador lineal y a continuación por una lámina de onda o retardador (que podría ser un cristal birrefringente como la calcita convenientemente tallado). En el cine 3D generalmente se proyectan sobre la pantalla dos imágenes de diferente polarización circular. Gracias a las gafas, que poseen dos filtros de luz polarizada circularmente, cada ojo recibe una imagen diferente, dando la sensación de profundidad.

cuadrupolar[157] débil.[158] La temperatura operacional de los MOT es de 0,4 K, aunque, una vez atrapado el átomo este se enfría por la acción del láser a menos de 1 mK.[159] La captura del isótopo de interés se produce cuando la frecuencia de la luz láser es prácticamente igual (sensiblemente inferior) a la frecuencia de resonancia del isótopo. En ese caso, la acción combinada de la presión de los fotones de la luz láser y el campo magnético cuadrupolar confinan el átomo en una región de menos de 0,5 mm de diámetro.

La fluorescencia del átomo atrapado tras la pérdida de la excitación resonante inducida por el láser daría en principio lugar a un único fotón. La detección de un solo fotón es muy poco eficiente en la práctica. De esta forma, teniendo en cuenta que el átomo atrapado puede estar sujeto a observación durante un tiempo del orden de 100 ms, es técnicamente posible inducir hasta 10^6 excitaciones y desexcitaciones sucesivas, detectándose de forma eficiente hasta 10^4 fotones. La aplicación de ATTA está únicamente limitada por el número de átomos que atraviesan la trampa durante el tiempo en que se está realizando la medida.

La medida con el ATTA considera varios pasos. En primer lugar, el kriptón previamente purificado se transfiere desde el cilindro portador de la muestra a un depósito de reserva que posee un indicador de presión Baratron,[160] con el fin de medir la cantidad de gas inicial y el consumo de gas durante la medida. El volumen máximo de gas que puede introducirse en el depósito de reserva es de 0,5 mL STP. A continuación, el gas se inyecta en la cámara de muestra que contiene una lámpara de descarga emisora en radiofrecuencias, la cual deja a los átomos de kriptón en un estado metaestable (Chen y col., 2001). Posteriormente, el flujo de gas kriptón atraviesa un tubo de cristal de 18 cm de largo y 1 cm de diámetro, donde se le aplica radiación en la zona de radiofrecuencias, que lo lleva a un estado de excitación más elevado. Después el gas atraviesa una cámara, donde se enfría transversalmente mediante la aplicación de luz láser. Seguidamente, aplicando espectrometría láser, se analiza el flujo del haz y su velocidad. El haz pasa por una cámara 'chopper' que contiene un elemento mecánico capaz de interrumpir el haz periódicamente mediante rotación. Finalmente, el haz, antes de pasar al MOT, penetra en un ralentizador Zeeman de 1,2 m de largo[161], donde se consigue frenar el haz, de unos 300 ms^{-1} a 20 ms^{-1}, con luz láser polarizada circularmente

En el primer ATTA desarrollado para medir la concentración [^{81}Kr] atmosférica, la eficiencia de detección era del orden de 10^{-7} (Chen y col., 1999). La siguiente generación de trampas de ^{81}Kr, ATTA-2, fue diseñada para conseguir datar ^{81}Kr en aguas fósiles (Du y col., 2004).

---

[157] Un cuadrupolo magnético puede formarse con cuatro imanes en las esquinas de un cuadrado, de forma que su orientación sea sur en una diagonal y norte en la otra. Un efecto similar puede conseguirse empleando dos espiras circulares paralelas recorridas por corrientes idénticas pero en sentido contrario (bobinas anti-Helmholtz).

[158] Los haces láser por si solos no son capaces de confinar los átomos. Para garantizar un confinamiento debe aplicarse un campo magnético cuadrupolar.

[159] La luz láser permite enfriar átomos neutros mediante la técnica denominada melaza óptica. Esta técnica es similar al MOT, aunque se caracteriza por la ausencia de un campo magnético. La melaza óptica puede llegar a enfriar átomos hasta 40 μK. El principio físico de enfriamiento es la colisión de un fotón con el átomo. Si el átomo y el fotón tienen momentos lineales opuestos y el átomo absorbe el fotón, por conservación del momento lineal el átomo debe frenarse y enfriarse. Posteriormente a la absorción del fotón, éste es reemitido por el átomo al desexcitarse, proporcionando al átomo un cierto momento lineal. Por tanto, no es posible mediante esta técnica llegar al cero absoluto. La temperatura mínima accesible por colisión con fotones se denomina temperatura Doppler y viene dada por $h\Gamma/4\pi k_B$, siendo h la constante de Planck, k_B la constante de Boltzmann y Γ la anchura natural de la línea de transición atómica. Para sorpresa de la comunidad científica, Lett y col. (1988) consiguieron demostrar experimentalmente en el National Institute of Standards and Technology (NIST) que era posible enfriar átomos de sodio con la técnica de melaza óptica por debajo de su temperatura Doppler (240 μK), y alcanzar los 43 μK. La explicación teórica del fenómeno la llevaron a cabo Dalibard y Cohen-Tannoudji (1989).

[160] Los indicadores de presión Baratron (Baratron pressure gauges) emplean una lámina metálica que se flexiona con la presión. Este cambio mecánico se traduce en un cambio de la capacitancia eléctrica de un condensador.

[161] Un ralentizador Zeeman es esencialmente un cilindro hueco por el que circula el gas. En dirección contraria al avance del haz se hace incidir luz láser a la frecuencia de resonancia en presencia de un campo magnético. El campo magnético tiene como misión compensar el efecto Doppler por efecto Zeeman y así no perder la frecuencia de resonancia con la reducción de la velocidad del haz.

Su eficiencia de detección era del orden de 10^{-4}, precisando un volumen de muestra cercano a los 1.000 L. En un trabajo posterior, Ding y col. (2008) han mencionado las posibilidades del ATTA-3, en fase de desarrollo, el cual sería capaz de conseguir eficiencias de detección de hasta un 1%. Sin embargo, Lu y Mueller (2010), en un trabajo recopilatorio sobre los avances conseguidos en la técnica hasta la fecha, no han incluido novedades en cuanto a la evolución del ATTA-3.

1.1.5.5. Preparación de muestras

Al igual que ocurría con el ^{39}Ar, es necesario un gran volumen de muestra para conseguir gas suficiente para realizar dataciones. En el caso del ^{81}Kr son necesarios del orden de 16.000 L de agua fósil para, mediante el sistema de desgasificación desarrollado por la Universidad de Berna, obtener unos 300 L STP de gas. La operación de desgasificación se realiza en el mismo emplazamiento donde se ha extraído la muestra. Una vez en el laboratorio de la Universidad de Berna, el kriptón debe separarse de los demás componentes que integran la mezcla. En primer lugar, el gas se pasa por un tamiz molecular que permite extraer el dióxido de carbono y vapor de agua. A continuación el gas se reduce, con cobre en un horno a 600ºC, para extraer el oxígeno. Posteriormente, el metano de la muestra se reduce mediante oxidación con óxido de cobre a 840ºC. Seguidamente, el kriptón se separa del nitrógeno empleando tres veces sucesivas un cromatógrafo, hasta obtener kriptón con menos de un 10% de contaminación por otros gases.

Con el fin de conseguir la máxima eficacia en la separación del bromo y el kriptón, el gas inyectado en el generador de iones ECR se somete a purificación previa, empleando una trampa fría a la temperatura del nitrógeno líquido (-195,8 ºC). Puesto que los puntos de fusión del bromo y el kriptón son respectivamente: -7,2 y -152,2 ºC y los de ebullición son: 58,78 y -153,4 ºC, puede conseguirse evaporar únicamente el kriptón, calentando el gas atrapado en la trampa fría hasta los -110ºC.

1.1.5.6. Medida de ^{85}Kr por medios radiométricos

Aunque el ^{85}Kr presente en la atmósfera no es en realidad de origen cosmogénico, y por tanto su análisis no correspondería a este apartado, según la Ecuación (1.82), la medida del ^{85}Kr tiene interés para realizar dataciones de aguas fósiles por ^{81}Kr. Por tanto, nos ocuparemos de su medida. El ^{85}K se desintegra al isótopo estable ^{35}Rb, emitiendo una partícula β^-. La transición es β^- pura un 99,6% de las veces, aunque un 0,4% de las ocasiones lo hace a un estado excitado del ^{39}Rb, de donde se desexcita emitiendo uno o dos fotones γ, según los casos (Fig.1.10). Su periodo de semidesintegración, aceptado por geólogos que se ocupan de la datación de aguas y también por físicos y químicos dedicados a la metrología de radionucleidos, es $T_{1/2}$=10,76 años (las tablas del CEA/LNHB recomiendan un valor sensiblemente inferior de 10,75 años).

La concentración [^{85}Kr] atmosférica es del orden de 2×10^{-11}, lo que equivale a aproximadamente 1 Bq de kriptón. Debido a su vida relativamente corta y a su origen antropogénico, el ^{85}Kr no llega a distribuirse uniformemente por toda la atmósfera del Planeta, siendo un 20% más abundante en el Hemisferio Norte que en el Sur.

Al igual que ocurría con el helio o el argón, la baja concentración de gases nobles en las muestras de agua, requiere emplear un volumen considerable de agua para extraer una cantidad suficiente de gas y poder así realizar las medidas. En este contexto, es recomendable realizar las medidas en el mismo emplazamiento donde obtuvo la muestra. Sin embargo, al contrario de lo que ocurría con la datación ^{3}H/^{3}He, no es imprescindible una completa desgasificación. En realidad, estamos interesados en la concentración [^{85}Kr], para cuya determinación la desgasificación del agua no tiene que ser 100% eficiente.

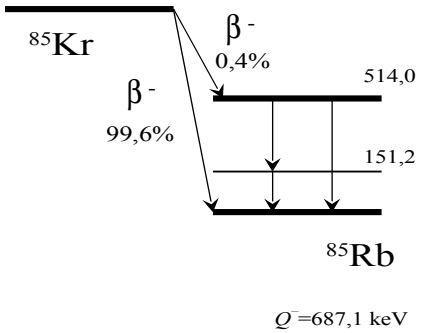


Fig.1.10. Esquema de desintegración del ^{85}Kr

Para efectuar las medidas con contador proporcional, el gas extraído de kriptón debe ser de gran pureza. Las medidas deben realizarse en el subsuelo para atenuar la radiación cósmica y reducir el fondo. Por ejemplo, la Universidad de Berna cuenta con un laboratorio a 35 m bajo tierra para realizar este tipo de medidas. Al igual que en el recuento del ^{39}Ar, los contadores proporcionales son de pequeño volumen (10-100 mL) para reducir la influencia de la radiactividad del material en que está construido el detector. Asimismo, se encuentran presurizados (10-20 atm) para aumentar significativamente la cantidad de gas incorporada al detector.

1.1.5.7. Datación de aguas fósiles

Collon y col. (2000) han conseguido datar por ^{81}Kr aguas fósiles de cinco pozos del Gran Acuífero Artesiano de Australia, y los han comparado, en tres pozos, con los resultados de dataciones por ^{36}Cl obtenidos por Love y col. (2000). Las edades obtenidas por ^{81}Kr, entre 230-400 ka, parecen estar razonablemente de acuerdo con las resultantes de aplicar el método del ^{36}Cl.

1.1.5.8. Incertidumbre en las medidas

Las incertidumbres del método de datación por ^{81}Kr propuestas por Collon y col. (2000) son del orden del 15%.

1.1.5.9. Laboratorios de datación por ^{81}Kr

La Tabla 1.15 muestra los dos únicos laboratorios capaces de datar aguas fósiles por ^{81}Kr.

Tabla 1.15. Laboratorios de datación de aguas fósiles por ^{81}Kr

Laboratorio	Método	Sitio Web	Correo electrónico
Laboratorio Ciclotrón de Michigan State University	AMS	http://www.nscl.msu.edu/outreach	Prof. D.J. Morrissey djm@nscl.msu.edu
Argonne National Laboratory	ATTA	http://www.phy.anl.gov/mep/atta/	info@phy.anl.gov

1.1.6. Yodo-129

La datación por ^{129}I considera la variación de la concentración del isótopo radiactivo ^{129}I frente al estable (^{127}I) desde que una muestra de agua dejó de incorporar ^{129}I procedente de la atmósfera.

1.1.6.1. Esquema de desintegración del ^{129}I

El ^{129}I sufre desintegración β^-, mayoritariamente (99,5%) a un estado excitado del isótopo estable ^{129}Xe. Desde este estado excitado emite un rayo γ de 39,58 keV muy convertido (I_γ=7,5%).[162] El 0,5% restante sufre desintegración β^- pura al isótopo ^{129}Xe (Fig.1.11). El periodo de semidesintegración del ^{129}I, aceptado por geólogos dedicados a la datación de acuíferos es de 15,7 Ma (SHARA, 2012)[163], puede discrepar del valor más moderno de $T_{1/2}$=16,1 Ma (CEA/LNHB, 2012) aceptado por físicos y químicos dedicados a la metrología de radionucleidos. Algunas bases de datos nucleares, como por ejemplo, la del Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI, 2000) mantienen el valor de 15,7 Ma para el periodo de semidesintegración del ^{129}I.

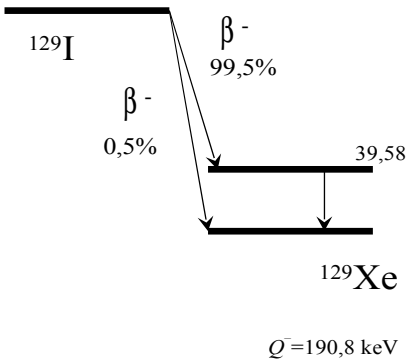


Fig.1.11. Esquema de desintegración del ^{129}I

[162] La conversión interna es el proceso por el cual, el rayo γ emitido, en lugar de salir del átomo limpiamente, es absorbido por uno de los electrones internos del átomo. Como resultado, se emite un electrón de conversión con una energía igual a la del rayo γ menos la energía de ligadura del electrón en el átomo. Posteriormente, debido a la vacante dejada por el electrón de conversión, se produce una reestructuración de los electrones del átomo, de la que resulta la emisión de rayos x y electrones Auger.

[163] SAHRA es el acrónimo de Semi-Arid Hydrology and Riparian Areas. Se trata de un proyecto de investigación multiciplinar dirigido por la Universidad de Arizona.

1.1.6.2. Producción y distribución del ^{129}I

La generación del ^{129}I se produce en la estratosfera como consecuencia de la interacción de la radiación cósmica secundaria con los distintos isótopos estables del xenon de número mayor que 129 (^{130}Xe, ^{131}Xe, ^{132}Xe, ^{134}Xe, ^{136}Xe):

$$^{130}Xe + n \rightarrow {}^{129}I + {}^{1}H + n \quad (1.83a)$$

$$^{131}Xe + n \rightarrow {}^{129}I + {}^{1}H + 2n \quad (1.83b)$$

$$^{132}Xe + n \rightarrow {}^{129}I + {}^{1}H + 3n \quad (1.83c)$$

$$^{134}Xe + n \rightarrow {}^{129}I + {}^{1}H + 5n \quad (1.83d)$$

Aunque también serían posibles las reacciones:

$$^{129}Xe + {}^{1}H \rightarrow {}^{129}I + 2\,{}^{1}H \quad (1.84a)$$

$$^{131}Xe + {}^{1}H \rightarrow {}^{129}I + 2\,{}^{1}H + n \quad (1.84b)$$

$$^{132}Xe + {}^{1}H \rightarrow {}^{129}I + 2\,{}^{1}H + 2n \quad (1.84c)$$

Posteriormente a su generación en la estratosfera, el ^{129}I se difunde por la atmósfera local, pasando rápidamente, como en el caso del ^{36}Cl, a formar parte de la hidrosfera. Tanto el cloro como el yodo forman parte del grupo de los halógenos, por lo que se trata de dos elementos químicamente muy similares. Al ^{129}I de origen cosmogénico debemos añadir otras fuentes naturales de este radioisótopo, como son la fisión espontánea del ^{238}U.[164] De esta forma, el ^{129}I generado de forma natural en la corteza puede pasar a formar parte de la hidrosfera, mediante la emisión por parte de las plantas y bacterias de yoduro de metilo (CH_3I),[165] el cual por acción de la luz solar pasaría a yodo gas (I_2) y a ácido hipoyodoso (HIO)[166] y a iones yoduro (I^-) y yodato (IO_3^-), una vez disuelto en el agua. Por otro lado, las erupciones volcánicas y la subducción en las dorsales oceánicas pueden añadir ^{129}I procedente del Manto a la hidrosfera. Como fenómeno natural que puede contribuir la variación en la concentración de [^{129}I] en sedimentos, a intervalos de tiempo muy largos, tenemos la acción acumulativa de yodo por parte de ciertas bacterias aeróbicas (Li y col., 2011). En general, podemos asumir que la proporción $^{129}I/^{127}I$ de origen natural en el agua marina es del orden de 10^{-12}. Por lo que se refiere a la biosfera terrestre, la proporción $^{129}I/^{127}I$ resulta ser del orden de 10^{-13} (Handl y col., 1993). Según Muramatsu y col. (2004) existen diferencias importantes con el cloro estable en cuanto la localización de las reservas de yodo estable en la Corteza terrestre. Mientras el cloro se encuentra mayoritariamente en el agua marina (72%), el yodo de la corteza se acumula fundamentalmente en los sedimentos marinos (68%), siendo la reserva de yodo estable en el agua del mar de solamente un 0,8%.

---

[164] El rendimiento de producción de ^{129}I por fisión espontánea del ^{238}U es del 0,03% (Sabu, 1971)..

[165] El yoduro de metilo esta relacionado con el metano, en el que se ha reemplazado un hidrógeno por el yodo.

[166] El ácido hipoyodoso es inestable y da lugar a yodo gas, ácido yódico y agua mediante la reacción de dismutación (donde se produce una reacción de reducción y oxidación simultaneas) en dos etapas siguiente: $5\,HIO \rightarrow 2\,I_2 + HIO_3 + 2H_2O$

Análogamente a como ocurrió con el ^{85}Kr, las pruebas nucleares de la década de 1950, conjuntamente con las emisiones producidas por las plantas de reprocesamiento de combustible y el accidente de Chernobyl, han aumentando la concentración [^{129}I] en la hidrosfera en unas 20 veces desde 1960 (Reithmeier y col., 2006). Esto es debido fundamentalmente a que el ^{129}I tiene un rendimiento relativamente alto de producción en la fisión inducida del ^{235}U y del ^{239}Pu.[167] En caso de contaminación por ^{129}I, se ha podido detectar un enriquecimiento de la proporción $^{129}I/^{127}I$ en agua dulce, estuarios y aguas superficiales marinas, atribuibles a la acción de macromoléculas de origen orgánico. Esta propiedad de acumulación del ^{129}I en las aguas marinas superficiales puede aprovecharse para detectar contaminaciones inducidas por escapes radiactivos de plantas de reprocesamiento de combustible nuclear. Por ejemplo, Hou y col. (2007) han medido variaciones de la proporción $^{129}I/^{127}I$ entre 10^{-6} y 10^{-8} en distintos puntos del Mar del Norte. Los resultados sugieren que la planta de reprocesamiento nuclear de La Hague (Francia) es un foco de la distribución de ^{129}I en las aguas superficiales marinas del Mar del Norte. Para comprobar que las variaciones de la concentración [^{129}I] no son debidas a un aumento puntual de la concentración de yodo estable se han representado gráficamente las distintas muestras tomadas de forma que, en el eje de ordenadas se sitúa la proporción $^{129}I/^{127}I$ y en el de abscisas la concentración de ^{129}I en gramos por gramo de disolución. Como sucedía con el ^{36}Cl, si la tendencia de los puntos es lineal (como realmente sucede), de las causas de la variación de la proporción $^{129}I/^{127}I$ puede excluirse el aumento local de concentración de yodo estable. En estos estudios suelen medirse las concentraciones de los iones yodato y yoduro en agua por separado, así como las proporciones isotópicas de ^{129}I y ^{127}I para cada uno de los iones. En particular, las medidas de Hou y col. (2007) muestran valores de la proporción $^{129}I^-/^{127}I^-$ en las muestras del interior del Mar del Norte comparativamente mayores que los de $^{129}IO_3^-/^{127}IO_3^-$ en las muestras de la costa, lo que implica un proceso de reducción del $^{129}IO_3^-$ a $^{129}I^-$. Por otro lado, para una misma muestra, los valores de $^{129}I^-/^{129}IO_3^-$ suelen ser mayores que los valores de $^{127}I^-/^{127}IO_3^-$ debido a las diferencias en el origen de ambos isótopos.

1.1.6.3. El reloj radiactivo del ^{129}I

Si adaptamos la Ecuación (1.4) del ^{14}C al periodo de semidesintegración del ^{129}I de $T_{1/2}=1{,}57\times10^7$ años, podemos obtener la ecuación:

$$t = 2{,}26 \times 10^7 \times \ln\left(\frac{N_0}{N}\right) \tag{1.85}$$

Por otra parte, modificando la ecuación de los porcentajes, tenemos:

$$t = 2{,}26 \times 10^7 \times \ln\left(\frac{100}{\%}\right) \tag{1.86}$$

lo cual proporciona el lapso teórico de datación (1-99%) de 228.000-104.000.000 años, indicando que el procedimiento de datación mediante ^{129}I es únicamente interesante en el caso de aguas fósiles de más de ½ millón de años, desde el Pleistoceno hasta prácticamente el Cretácico.

Para calcular la concentración total de ^{129}I en una región alejada de la zona de recarga, además de la desintegración radiactiva del ^{129}I producida por el aislamiento, podemos tener, como en el caso del ^{36}Cl, contribuciones adicionales debidas a la fisión espontánea del ^{238}U. Estas

[167] El porcentaje de producción de isótopos como consecuencia de la fisión inducida del ^{235}U es máximo para isótopos con número másico entre 90-100 y entre 130-140. El rendimiento de producción del ^{129}I como consecuencia de la fisión inducida del ^{235}U es del 0,8%.

contribuciones adicionales pueden aportar cantidades extra de ^{129}I al agua en los intersticios de la roca y al agua que disuelve las evaporitas. Por analogía con (1.57) tenemos que:

$$C_{tot}\left(^{129}\mathrm{I}\right) = R_{res}\mathrm{C}_{\mathrm{res}}\mathrm{e}^{-4{,}42\times10^{-8}t} + C_{\mathrm{sec}1}\left(^{129}\mathrm{I}\right) + R_{\mathrm{sec}2}\left(C_{tot} - C_{res}\right) \tag{1.87}$$

El método de cálculo para $C_{\mathrm{sec}1}(^{129}\mathrm{I})$ es en este caso diferente al ^{36}Cl. El origen del ^{129}I es la fisión espontánea del ^{238}U. Según Fabryka-Martin y col. (1989) la proporción ^{129}I/I puede obtenerse a partir de la expresión:

$$R_{\mathrm{sec}1} = \frac{N_{238} \times \lambda_{fe} \times Y_{129} \times 126{,}90}{C_{res} \times 4{,}42 \times 10^{-8} \times 6{,}022 \times 10^{23}}\left(\frac{\rho_b + n_e\rho_{sol}}{n_e}\right) \times 10^6 \tag{1.88}$$

en la que N_{238} son los átomos de ^{238}U en un gramo de roca por año, $\lambda_{fe}=8{,}5\times10^{-17}$ a^{-1} es la constante de desintegración por fisión espontánea e $Y_{129}=3\times10^{-4}$ es el rendimiento de producción del ^{129}I por fisión espontánea del ^{238}U. Sustituyendo estos valores en (1.88) obtenemos:

$$R_{\mathrm{sec}1} = 1{,}22 \times 10^{-28}\,\frac{N_{238}}{C_{res}}\left(\frac{\rho_b + n_e\rho_{sol}}{n_e}\right) \tag{1.89}$$

Para calcular la edad de la muestra de agua fósil nos valemos de expresiones análogas a (1.70) y (1.71). Cuando no existen evaporitas ($C_{\mathrm{tot}}=C_{\mathrm{res}}$), tenemos:

$$t = 2{,}26 \times 10^7 \times \ln\left(\frac{R_{res} - R_{\mathrm{sec}1}}{R_{tot} - R_{\mathrm{sec}1}}\right) \tag{1.90}$$

y en el caso general, se verifica que:

$$t = 2{,}26 \times 10^7 \times \ln\left[\frac{C_{res}\left(R_{res} - R_{\mathrm{sec}1}\right)}{C_{res}\left(R_{\mathrm{sec}2} - R_{\mathrm{sec}1}\right) + C_{tot}\left(R_{tot} - R_{\mathrm{sec}2}\right)}\right] \tag{1.91}$$

1.1.5.4. Equipos de medida

Existen dos métodos de medida de la concentración [^{129}I] en aguas fósiles: el análisis por activación de neutrones (Neutron Activation Analysis, NAA) y el AMS. El primero de ellos, está basado en medidas radiométricas, y no requiere de instalaciones demasiado aparatosas. Sin embargo, en los últimos años, ha perdido terreno frente al AMS, el cual, además de ser considerablemente más preciso, no requiere del manejo de fuentes de neutrones, siempre delicadas desde el punto de vista de seguridad.

El método NAA para medir la concentración [^{129}I] en agua está basado en las siguientes reacciones nucleares:

$$^{127}\mathrm{I} + \mathrm{n} \rightarrow {}^{126}\mathrm{I} + 2\mathrm{n} + \gamma \tag{1.92a}$$

$$^{129}\mathrm{I} + \mathrm{n} \rightarrow {}^{130}\mathrm{I} + \gamma \tag{1.92b}$$

Para conseguir ambas reacciones debe someterse a ambos isótopos a un flujo intenso de neutrones. La Reacción (1.92a) se produce con mayor eficiencia si los neutrones son rápidos, mientras que para la activación del ^{129}I en (1.92b) es preferible emplear neutrones térmicos. En este contexto, Parry y col. (1995) han empleado NAA para detectar contaminaciones de ^{129}I en hortalizas y leche de vaca. Para ello sometieron a la resina de intercambio iónico, utilizada para retener el yodo, a un flujo intenso de neutrones durante 7,5 h. La evaluación de las posibles pérdidas durante la elución se consiguió añadiendo yodo estable a la columna antes de proceder a la activación neutrónica de la muestra. Posteriormente a la irradiación, el yodo procedente de la columna se precipitó como yoduro de plata (AgI), obteniéndose la actividad de los dos radioisótopos, ^{130}I y ^{126}I, de periodos de semidesintegración de 13 d y 12,4 h, respectivamente, a partir de la radiación γ emitida en su desintegración. Para ello se emplearon los picos de 536 keV (^{130}I) y 388,5 keV (^{126}I).

Vemos pues que la idea esencial del análisis por activación de neutrones es convertir un isótopo de vida larga como el ^{129}I en otro de vida corta ^{130}I. De esta forma pueden eludirse de forma eficiente los inconvenientes que presenta la medida de radionucleidos de vida larga y en concentraciones bajas por métodos radiométricos. El NAA tiene como ventaja adicional la posibilidad de evaluar el yodo estable ^{127}I por métodos radiométricos, directamente a través de la desintegración del ^{130}I. Hou y col. (1999) han aplicado con éxito el NAA para determinar el contenido en ^{129}I de muestras ambientales de agua del mar. Éstos consideran que un flujo de neutrones térmicos de 4×10^{13} neutrones m^{-2} s^{-1} es el adecuado para realizar este tipo de medidas. Con el uso de neutrones térmicos se consigue simultáneamente aumentar lo más posible el rendimiento de la Reacción (1.92b) y al mismo tiempo disminuir el rendimiento de la Reacción (1.92a).

El principal inconveniente de la aplicación del NAA a la medida de ^{129}I es la necesidad de un flujo intenso de neutrones, el cual es únicamente factible en un reactor de fisión. Otro inconveniente a destacar es la posibilidad de que se produzcan otras reacciones nucleares en la muestra que den lugar a ^{130}I como consecuencia del flujo de neutrones. Por ejemplo, podrían tener lugar las siguientes reacciones:

$$^{133}Cs + n \rightarrow {}^{130}I + {}^{4}He \qquad (1.93a)$$

$$^{235}U + n \rightarrow {}^{130}I + {}^{m}X + \nu n \qquad (1.93b)$$

Hou y col. (1999) han realizado un análisis pormenorizado de la influencia de estas y otras reacciones[168] sobre el resultado final. Los mismos autores han establecido el límite de detección del método en 10^9 átomos de ^{129}I.

Puesto que el rendimiento de obtención del ^{130}I por activación del ^{129}I no es en absoluto del 100%, resulta conveniente la utilización de un patrón para evaluar dicho rendimiento. Para su estimación, Hou y col. (1999) han empleado un patrón que contenía $4{,}48\times10^{-10}$ g ^{129}I mL^{-1} y 10,12 mg ^{127}I mL^{-1}, para reproducir las características de una muestra ambiental lo más fielmente posible. Antes de proceder a la irradiación del patrón, se introdujo una alicuota del patrón de 0,4 mL en una ampolla de cuarzo, procediendo a su posterior evaporación a 70-80 ºC.

Por lo que se refiere a las medidas por AMS, Buraglio (2000) ha aportado algunos detalles en su tesis doctoral sobre el acelerador tipo tandem de la Universidad de Uppsala (Suecia). Para obtener los iones de yodo, la muestra, que suele ser de yoduro de plata (AgI), se pulveriza con iones de cesio. La fuente de iones de cesio consiste en un horno en el que se encuentra alojado cesio metálico. Tras calentar el horno a 200-300ºC, el vapor de cesio se difunde a través de un cristal de wolframio poroso a temperatura muy elevada (1100ºC), que ioniza los átomos de cesio.[169] Los

[168] La influencia de estas reacciones tiene que ver sobre todo con el estado de pureza de la muestra.

[169] Este tipo de ionización, que se denomina ionización superficial, se produce cuando un átomo o molécula interacciona con la superficie de un sólido. La ionización se producirá siempre que la temperatura del material y la energía de

átomos ionizados se someten a una diferencia de potencial de unos 6 kV, para posteriormente focalizarse y dirigirse mediante lentes Einzel[170] sobre la muestra. Cuando los iones de cesio colisionan con la muestra se generan átomos neutros, así como iones positivos y negativos. En los casos más favorables, para los que se analizan muestras de carbono, cloro o yodo, pueden obtenerse eficiencias de ionización de 5-8%. Las corrientes de iones nagativos que pueden obtenerse mediante pulverización catódica son del orden de 1-10 μA. Los iones así obtenidos suelen acelerarse aplicando diferencias de potencial del orden de 30 kV. Antes de que los iones penetren en los deflectores magnéticos, se emplean lentes Einzel para colimar el haz.

Aparte de los iones de $^{129}I^-$, el haz puede contener otros iones de masas similares, como $^{128}TeH^-$. $^{127}IH_2^-$, $^{129}Xe^-$, $^{127}I^-$ o $^{128}Te^-$, los cuales superan al mismo flujo de iones de $^{129}I^-$ en varios órdenes de magnitud. De esta forma, para poder separar el $^{129}I^-$ del resto de iones de masa similar, resulta imprescindible la utilización de un acelerador. El acelerador tipo tandem de la Universidad de Uppsala, es de tipo electrostático, pudiendo alcanzar un potencial nominal de hasta 6 MV.[171] En una primera fase, los iones negativos se aceleran mediante un potencial positivo. Justo al alcanzar el terminal positivo, se desposee a los iones de parte de sus electrones, convirtiéndolos en iones positivos, de forma que es posible proporcionar una nueva aceleración, esta vez producida por repulsión con el terminal positivo. Para conseguir iones positivos, los iones negativos deben colisionar con una lámina de carbono[172] o un gas de peso molecular bajo interpuesta en el terminal positivo. La carga de los iones positivos resultantes sigue una distribución cuyo máximo suele estar en torno a 4+. Con el fin de obtener el máximo recuento para los iones de ^{129}I, deberían analizarse los iones 4+. Sin embargo, lo más recomendable para evitar la interferencia de otros iones es considerar los iones 5+ en el caso del yodo. Para la separación espectroscópica y recuento del ^{129}I, la Universidad de Uppsala emplea un detector de tiempo de vuelo. Este detector cuenta con dos láminas de carbono, las cuales inician y detienen el cronómetro de análisis de tiempo de vuelo, y un detector de barrera de superficie al final del recorrido, con el fin de analizar en energías cada uno de los iones que constituyen el haz. Para el recuento del ^{127}I se emplea una copa de Faraday. La proporción $^{129}I/^{127}I$ de una muestra problema suele determinarse mediante comparación con un patrón de idénticas características, cuya proporción $^{129}I/^{127}I$ es bien conocida.

---

ionización del átomo o molécula sean las adecuadas.

[170] Las lentes Einzel para partículas cargadas son un conjunto de tubos cilíndricos o rectangulares de diferente potencial dispuestos paralelamente a la dirección del haz. La focalización y dirección del haz se consigue manipulando el campo eléctrico en el interior de los tubos.

[171] Para conseguir potenciales electrostáticos del orden del millón de voltios suelen emplearse generadores tipo Van de Graaff. El principio de funcionamiento de un generador electrostático de Van de Graaff es bastante sencillo. Consiste de una cinta móvil que recibe carga de distinto signo por inducción de dos peines metálicos. Uno de los peines metálicos actúa como electrodo positivo, mientras que el otro actúa como terminal, siendo su misión la de recoger la carga y depositarla en una esfera hueca de gran tamaño que actúa como un condensador. El peine electrodo positivo termina en punta para poder acumular mucha carga positiva en poca superficie. De esta forma se crea un campo eléctrico intenso que ioniza el aire formando iones positivos. Los iones positivos son el medio ideal para que los electrones pasen de la cinta al electrodo, con lo que la cinta queda cargada positivamente. La carga positiva es transportada hasta donde se encuentra el peine colector. En el peine se inducen cargas positivas, al transferirse electrones del peine a la cinta. Las cargas positivas del peine pasan a la esfera conductora, aumentando su carga positiva. La cinta, por su parte, transporta la carga negativa inducida por el peine hasta llegar donde se encuentra el peine electrodo positivo, colector de la carga negativa, que deja nuevamente la cinta cargada positivamente. En realidad, el generador Van de Graaff puede considerarse como un circuito electrico de corriente continua en el que se encuentran en paralelo un condensador y una resitencia importantes. En generadores de grandes dimensiones la tensión del peine en electrodo positivo puede ser de hasta 50 kV.

[172] Un inconveniente de las láminas de carbono es su fragilidad. La duración de dichas láminas bajo irradiación suele ser breve, del orden de días. Von Reden y col. (2007) han propuesto la utilización de la tecnología de nanotubos de carbono para la preparación de dichas láminas. Los nanotubos de carbono (Carbon Nanotubes, CNT) constituyen una estructura alotrópica del carbono formada por cilindros de dimensiones nanométricas.

1.1.6.5. Preparación de muestras

Para la extracción del yodo del agua del mar se aprovecha la especial solubilidad que tiene el yodo molecular (I_2) en tetracloruro de carbono y el ion yoduro (I^-) en agua. El procedimiento de extracción es válido tanto para NAA como para AMS, aunque con algunas pequeñas variaciones en la fase final de preparación de la muestra. Hou y col. (1999) han aplicado los siguientes pasos. En primer lugar, se vierte un volumen de 4-10 L (para NAA) o 0,5-1,5 L (para AMS) de agua de mar filtrada en un vaso de precipitado. A este se añaden 2 mL de bisulfito potásico ($KHSO_3$) 0,3 M,[173] 100 Bq de una disolución de ^{125}I y 15 mL de hidróxido potásico (KOH) 1 M.[174] A continuación se evapora el contenido del vaso de precipitado hasta los 0,4-1 L, filtrándose el concentrado. Después se añade ácido nítrico concentrado y 2 mL de $KHSO_3$ 0,3 M, para conseguir acidificar el agua de mar hasta un pH=1. De esta forma se pueden transformar los iones yodato en yoduros. La muestra se transfiere a una ampolla de decantación donde se realiza una separación líquido-líquido con tetracloruro de carbono y nitrito de sodio ($NaNO_2$) 0,5 M. Seguidamente se procede a reducir el yodo a yoduro con ácido sulfuroso (H_2SO_3), consiguiéndose así transferir el yodo en forma de yoduro de nuevo a la disolución acuosa. La descripción de un procedimiento de extracción del yodo de similares características puede encontrarse en Buraglio (2000).

En el caso que se desee aplicar NAA, resulta conveniente obtener una muestra sólida para su irradiación con neutrones lentos en un reactor de fisión. Para ello se añade óxido de magnesio (MgO) a la disolución de yodo extraída. Tras evaporar la disolución hasta obtener unos 0,5 mL, se transfiere a una ampolla de cuarzo, donde se procede a realizar un secado completo. Un vez obtenido el yoduro de magnesio (MgI_2), se sella la ampolla adecuadamente, para evitar la oxidación del MgI_2 en contacto con el aire. Concluida la irradiación de la muestra en el reactor, debe adaptarse la muestra irradiada, con la mayor celeridad posible, a la configuración en que se encuentren calibrados los detectores de germanio. Para ello se disuelve la muestra irradiada que contiene ^{130}I, ^{126}I y ^{125}I (trazador) empleando una disolución de ácido nítrico y bisulfito potásico. Posteriormente se procede a la extracción del yodo de forma similar a lo descrito anteriormente, aunque en este caso, se obtiene un precipitado sólido de yoduro de paladio (PdI_2), del que pueden preparase muestras puntuales sobre soporte sólido para su medida con un detector de germanio.[175] Las extracciones del yodo suelen tener rendimientos químicos en torno al 70%.

Para la preparación de la muestra sólida destinada a medidas por AMS se realizan pasos similares a los descritos anteriormente. Las diferencias más importantes son apreciables en los últimos pasos. En este caso, se emplea nitrato de plata ($AgNO_3$) 0,01 M para conseguir, a partir de la disolución resultante de las extracciones líquido-líquido, un precipitado de yoduro de plata (AgI). El precipitado se lava con amoniaco (NH_3) de alta pureza y seguidamente con agua destilada en un tubo. Con ello se consigue disolver las posibles contaminaciones de cloruro de plata (AgCl) y sulfuro de plata (Ag_2S) que pudieran existir. El tubo se cubre con una lámina de aluminio, con el fin de evaporar el sobrante en un horno a 50ºC. La muestra de AgI se mezcla con niobio o plata y se inserta a presión en un soporte de cobre adecuado para realizar las medidas mediante AMS.

---

[173] El bisulfito potásico es una sal ácida en la que uno de los hidrógenos del ácido se ha sustituido por potasio.

[174] La disolución radiactiva de ^{125}I se añade como trazador, para obtener la eficiencia real en la extracción del yodo.

[175] Para calibrar un detector de germanio suelen emplearse patrones puntuales de distintos radioisótopos emisores γ sobre un soporte sólido. Los patrones se sitúan en la misma posición sobre el detector para obtener, después de medirlos uno tras otro, una curva eficiencia de detección del fotopico en función de la energía. El detector de germanio también puede calibrarse de forma que sea capaz de medir disoluciones acuosas. Para ello se puede emplear un vial con una disolución que contenga varios radioisótopos emisores γ previamente calibrados. A la hora de medir una disolución problema debe emplearse un vial de idénticas características al patrón y añadirse el mismo volumen de muestra que en el patrón. Además, todos los viales deben situarse en idéntica posición sobre el detector que la utilizada para el patrón (Grau Carles y col., 1996).

1.1.6.6. Ejemplos de datación y medida de contaminación por ^{129}I en aguas del Atlántico Norte

Como ejemplos de medida de contaminación por ^{129}I podemos citar el trabajo de Buraglio y col. (1999) sobre la influencia de las plantas de reprocesamiento de combustible nuclear de Sellafield (Inglaterra) y La Hague (Francia) en la concentración [^{129}I] de origen antropogénico en el Océano Ártico Central, y el estudio de Buraglio y col. (2001) sobre las incidencias de la lluvia radiactiva de Chernobyl en algunos lagos de Suecia. Las medidas realizadas por Buraglio y col. (1999) de las aguas del Océano Ártico han desvelado valores de la concentración [^{129}I] entre 10^{-9} y 10^{-10}, varios ordenes de magnitud menores que las detectadas por Hou y col. (1999), en sus medidas de la contaminación por ^{129}I del Mar del Norte. Por tanto, es de resaltar que la utilización del AMS ha resultado ventajosa frente al NAA para el estudio de contaminaciones tan diluidas.

Ernst y col. (2003) han comparado las concentraciones actuales en ^{129}I de distintos suelos actuales de la Baja Sajonia (Alemania) con suelos anteriores a la era nuclear, detectando un aumento significativo de la concentración de origen antropogénico. Este aumento en la proporción $^{129}I/^{127}I$ ha permitido a los autores emplear el ^{129}I como trazador, y de esta forma, comprender los mecanismos desencadenantes de los procesos de migración de trazas de elementos en suelos.

Fehn y col. (2000) han datado el agua aislada en los intersticios de las rocas sedimentarias asociadas a los hidratos de metano[176] que se encuentran en Blake Ridge, en el borde de la plataforma continental,[177] frente a las costas de Carolina del Sur. La naturaleza biofílica del yodo ha permitido recoger una muestra adecuada de yodo a partir de un volumen relativamente pequeño de muestra de 3-5 mL. La datación del agua aislada ha proporcionado una edad aproximada de 50 Ma. Por otra parte, la corrección por generación de ^{129}I a partir de la fisión del ^{238}U contribuye, según los autores, a aumentar la edad del agua de los intersticios hasta aproximadamente 56 Ma. Esto parece indicar que el ^{129}I quedó aislado a comienzos de la era Cenozoica en el Paleoceno. Sin embargo, las estimaciones de la edad de los sedimentos parecen indicar una edad mucho más reciente (1,8-5,5 Ma). Los autores mencionan que la datación del agua puede proporcionar edades más antiguas que los propios sedimentos que la rodean. La razón es que el agua, debido a la presión, tiende a invadir los intersticios de las capas de sedimentos superiores. Sin embargo, este fenómeno ascendente del agua debido a la compactación de los sedimentos no parece ser lo suficientemente importante como para explicar el desfase entre ambas edades. Los autores mencionan que la formación de los hidratos de metano y el enriquecimiento en yodo del agua alojada en los intersticios de las rocas sedimentarias podrían ser sucesos coetáneos. Un estudio de similares características y resultados parecidos ha sido el realizado por Tomaru y col. (2009) sobre los hidratos de gas en la plataforma continental frente a la Peninsula de Shimokita (Japón)

Nobuyuki (1999) menciona la utilidad de emplear el método de datación por ^{129}I para determinar la edad de fluidos aislados en sedimentos del Terciario en prospecciones petrolíferas.[178] En este trabajo se citan los estudios de Moran y col. (1995) sobre depósitos de agua salada entre 660-4.500 m de profundidad en los campos petrolíferos cercanos a la costa del sudeste de Texas y sur de Luisiana. En estos emplazamientos se ha detectado un fenómeno de migración similar al

[176] El hidrato de gas es fundamentalmente agua en estado sólido en cuya estructura cristalina han quedado encerradas moléculas no polares (generalmente de gas). Se han encontrado depósitos enormes de hidratos de metano en el fondo marino de numerosos lugares, como por ejemplo el Mar de Noruega. También pueden generarse hidratos de gas en regiones donde se produce el permafrost. A presión atmosférica, los hidratos de metano necesitan temperaturas por debajo de –15ºC para formarse. Sin embargo, también pueden generarse a temperatura ambiente, siempre que la presión sea muy elevada (500-2.000 atm). El origen de los hidratos de gas parece estar asociada con la diagénesis de la materia orgánica atrapada en los sedimentos. El hidrato de metano tiene la característica de que es inflamable. Dadas las reservas de este material en el fondo marino, que se han estimado mayores incluso que las de petroleo y gas juntos, se ha considerado la posibilidad de su extracción para su utilización como combustible. Sin embargo, garantizar la viabilidad del proyecto parece difícil por el momento, dada la inestabilidad del hidrato de metano a presión atmosférica.

[177] A partir del borde de la plataforma continental comienza el talud continental. Concluido el talud continental comienza la zona abisal.

[178] El Terciario es la denominación antigua para el Cenozoico.

descrito anteriormente para los hidratos de metano, por el que las aguas más antiguas fluyen verticalmente hacia arriba.

1.1.6.7. Incertidumbre en la medida. Intercomparaciones

Pham y col. (2010) han calibrado patrones de agua de mar del Mediterráneo (IAEA-418) de actividad específica de ^{129}I de $3{,}19\times10^{-7}$ Bq L^{-1}, con una incertidumbre de aproximadamente un 13%. Aunque este tipo de patrones se emplean básicamente en la detección de contaminación por ^{129}I, también pueden ser de utilidad en dataciones, siempre que se determine la concentración de ^{127}I por L. La intercomparación propuesta por Roberts y col. (1997b) y Roberts y Caffee (2000) ha comparado la proporción $^{129}I/^{127}I$ en varias muestras de diverso tipo suministradas a nueve laboratorios participantes. En una primera fase se midieron muestras sintéticas de AgI (preparadas a partir de un patrón de ^{129}I suministrado por el NIST), y ambientales de agua, suelos y material orgánico (hojas de pino y arce y algas). Mientras que los resultados de las muestras sintéticas y la ambiental de agua fueron excelentes, se detectaron discrepancias importantes en el resto de las muestras ambientales. En una segunda fase se midieron muestras de AgI preparadas por tres laboratorios[179] a partir del material certificado de referencia para suelos IAEA 375,[180] al que se añadieron distintas cantidades yoduro potásico (KI) como portador. Los resultados fueron igualmente discordantes, mostrando la dificultad de medir por AMS muestras de ^{129}I que no procedan de disoluciones acuosas.

1.1.6.8. Laboratorios de medida de la concentración de ^{129}I natural en agua

La Tabla 1.16 muestra algunos de los laboratorios, además de los de la Tabla 1.13, capaces de medir la concentración [^{129}I] en muestras de agua.

1.1.7. Silicio-32

La datación por ^{32}Si considera la variación de la concentración del isótopo ^{32}Si frente al silicio estable (^{28}Si, ^{29}Si y ^{30}Si) o la variación de la actividad del isótopo radiactivo ^{32}Si desde que una muestra de agua o de dióxido de silicio de origen orgánico dejó de incorporar ^{32}Si procedente de la atmósfera.

1.1.7.1. Esquema de desintegración del ^{32}Si

El ^{32}Si se desintegra en una transición β^- pura de 225,0 keV al isótopo radiactivo ^{32}P. El periodo de semidesintegración del ^{32}Si aceptado por físicos y químicos dedicados a la metrología de radionucleidos es de 172 años (Alburger y col., 1986).[181] Este valor se obtuvo empleando un

[179] Los tres laboratorios implicados fueron los de: Texas A&M University, PSI/ETH Zürich y Lawrence Livermore National Laboratory.

[180] La International Atomic Energy Agency (IAEA) es actualmente uno de los proveedores más importantes de materiales de referencia, tanto de isótopos radiactivos como estables, trazas de elementos y contaminantes orgánicos. La página web: http://nucleus.iaea.org/rpst/ReferenceProducts/ muestra un listado de los patrones actualmente disponibles. Asimismo, esta institución es la encargada de realizar los exámenes de nivel a los distintos laboratorios de referencia.

[181] El hecho de que los metrólogos elijan el valor medido por Alburger y col. (1986) como periodo de siemidesintegración del ^{32}Si, no es arbitrario. En el caso de muestras radiactivas con actividad suficientemente alta, los

contador proporcional. No obstante, el periodo de semidesintegración del ^{32}Si parece estar sujeto a una dispersión importante si tenemos en cuenta los datos experimentales obtenidos por otros procedimientos, generalmente basados en AMS: 101±18 años (Kutschera y col., 1980), 133±9 años (Hofmann y col., 1990),162±12 años (Thomsen y col., 1991), 132±13 años (Chen y col., 1993). El valor mayoritariamente empleado por geólogos, que se dedican a la datación de aguas y sedimentos mediante ^{32}Si, es el propuesto por Morgenstern y col. (1996), el cual considera la media de los tres valores más recientes ponderados cada uno de ellos con la inversa de su varianza.[182] De esta forma, el valor aceptado por muchos geólogos es 140±6 años. Por su parte, el ^{32}P sufre una transición β^- pura de 1.711 keV, pasando al isótopo estable ^{32}S (Fig.1.12). El periodo de semidesintegración del ^{32}P es mucho más breve, de 14,2 días.

Tabla 1.16. Algunos de los laboratorios que miden la concentración [^{129}I] en agua (a los que podemos añadir los de la Tabla 1.12, correspondientes al ^{36}Cl)

Laboratorio	Método	Sitio Web	Correo electrónico
Risoe DTU National Laboratory	NAA	http://www.risoe.dtu.dk/	Prof. X. Hou xiaolin.hou@risoe.dk
PRIME Laboratory	AMS	http://www.physics.purdue.edu/primelab/	Prof. M. Caffee mcaffee@physics.purdue.edu
Centro Nacional de Aceleradores	AMS	http://www.centro.us.es/cna	Dr. J.M. Gómez-Guzman jm_gomez@us.es
CSNSM	AMS	http://www.csnsm.in2p3.fr/	Dr. F. Yiou yiou@csnsm.in2p3.fr
University of Tokyo	AMS	http://www.n.t.u-tokyo.ac.jp/eng/	Prof. Y. Muramatsu yasuyuki.muramatsu@gakushuin.ac.jp
IsoTrace at University of Toronto	AMS	http://www.physics.utoronto.ca/~isotrace/info.html	Prof. X. Zhao isotrace@physics.utoronto.ca

1.1.7.2. Producción y distribución del ^{32}Si

La generación del ^{32}Si se produce en la estratosfera como consecuencia de la interacción de la radiación cósmica secundaria con el ^{40}Ar:[183]

$$^{40}Ar + {}^{1}H \rightarrow {}^{32}Si + {}^{1}H + 2\,{}^{4}He \qquad (1.94)$$

o bien

métodos radiométricos no tienen competencia. Para poder medir un radioisótopo de periodo de semidesintegración del orden de 100 años, son necesarios al menos de 2-4 años de medidas sucesivas. Los detectores de centelleo líquido son excelentes para la detección de emisores β puros como el ^{32}Si y el ^{32}P. No obstante, tienen por inconveniente la pérdida de eficiencia de los tubos fotomultiplicadores y el deterioro del cóctel centelleador con el tiempo. Para la medida del periodo de semidesintegración, Alburger y col. (1986) emplearon un contador proporcional, el cual se caracteriza por una buena estabilidad con el tiempo.

[182] La varianza es el cuadrado de la desviación típica o estándar.

[183] El ^{32}Si puede generarse artificialmente bien en un acelerador de protones mediante la reacción: $^{37}Cl+{}^{1}H \rightarrow {}^{32}Si+{}^{4}H+2\,{}^{1}H$, o en un reactor de fisión a partir de la reacción: $^{31}P+n \rightarrow {}^{32}Si+{}^{1}H$.

$$^{40}Ar + n \rightarrow {}^{32}Si + 4\,{}^{1}H + 5n \qquad (1.95)$$

Después de su generación en la estratosfera, el ^{32}Si se difunde en la atmósfera local depositándose en un tiempo relativamente corto en la superficie de la corteza terrestre. Mayoritariamente, el ^{32}Si se deposita en el suelo arrastrado por las precipitaciones, aunque también puede ocurrir por efecto de la gravedad sin intervención del agua. El silicio suele encontrarse disuelto en el agua en forma de ácido silícico $[SiO_x(OH)_{4-2x}]_n$. Las formas más simples del ácido silícico son: el ácido metasilícico (H_2SiO_3), el ácido ortosilícico (H_4SiO_4), el ácido disilícico ($H_2Si_2O_5$) y el ácido pirosilícico ($H_6Si_2O_7$). El silicio en los mares se encuentra fundamentalmente en la forma ortosilícica (H_4SiO_4). La concentración de $^{32}Si/Si$ fluctúa dependiendo del tipo de agua analizada, pero suele situarse entre 10^{-15} y 10^{-13}. El agua de lluvia suele contener concentraciones más elevadas, mientras que el agua del subsuelo o superficial en ríos, lagos o mares, contiene proporciones menores.

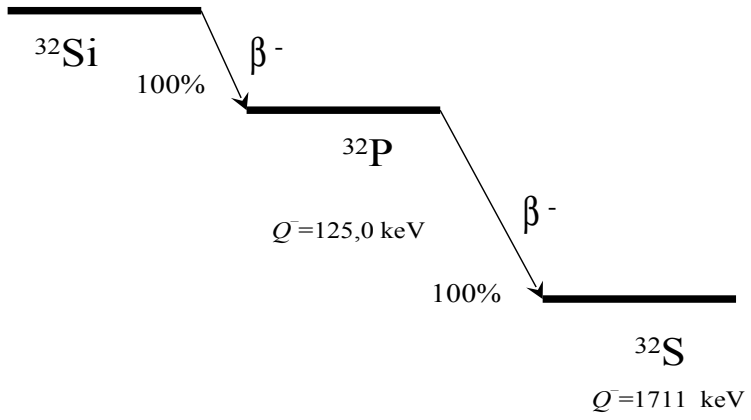


Fig.1.12. Esquema de desintegración del ^{32}Si

El ciclo del silicio en los mares y lagos se encuentra regulado por las diatomeas, las cuales, como vimos, son algas que desarrollan su pared celular (frústula) a partir del dióxido de silicio hidratado. En el mar también contribuye a este ciclo un tipo de zooplacton denominado las radiolarias, las cuales contienen un esqueleto intrincado formado fundamentalmente por dióxido de sílice. La estrecha relación del ^{32}Si con estos seres vivos permite la datación, al igual que ocurría con el radiocarbono, de sedimentos en los que han quedado aislados los esqueletos de diatomeas y radiolarias. La actividad específica de sedimentos marinos superficiales es del orden de 10 dpm kg^{-1} de dióxido de silicio (DeMaster y Cochran, 1982), mientras que en sedimentos en lagos puede oscilar entre 5 y 80 dpm kg^{-1} de dióxido de silicio (Nijampurkar y col., 1998). Evidentemente, en el caso que se deseen realizar dataciones de sedimentos más profundos, estas actividades específicas, ya extraordinariamente pequeñas, pueden ser considerablemente menores.

Las dataciones de aguas subterráneas mediante ^{32}Si suelen presentar dificultades como la filtración del ^{32}Si por parte del suelo en su tránsito en forma acuosa hacia el acuífero. Asimismo, la absorción de las rocas circundantes al acuífero, en el caso de que se trate de roca caliza, también suele contribuir a disminuir la concentración de ^{32}Si. De esta forma, la concentración $[^{32}Si]$ del agua en una zona aislada del acuífero puede llegar a ser hasta un orden de magnitud menor que en la zona de recarga, debido únicamente a procesos geoquímicos, sin que para ello haya intervenido la desintegración radiactiva (Morgenstern y col., 1995).

1.1.7.3. El reloj radiactivo del ^{32}Si

Podemos adaptar la ecuación (1.4) del ^{14}C al periodo de semidesintegración del ^{32}Si de $T_{1/2}$=172 años, obteniendo la ecuación:

$$t = 248 \times \ln\left(\frac{N_0}{N}\right) \tag{1.96}$$

De la misma forma, la ecuación de porcentajes quedaría como:

$$t = 248 \times \ln\left(\frac{100}{\%}\right) \tag{1.97}$$

que proporciona un lapso teórico de datación (1-99%) de 2,49-1.140 años, intermedio entre el ^{3}H y el ^{14}C, y bastante similar al ^{39}Ar. Este lapso permite cubrir tres importantes etapas históricas: el Periodo Cálido Medieval (950-1.250 d.C.), la Pequeña Edad de Hielo (1650-1850 d.C.)[184] y la etapa de Industrialización durante los últimos 150 años.

Las medidas radiométricas del ^{32}Si natural suelen llevarse a cabo a partir del radionucleido hijo ^{32}P, que debe encontrarse en equilibrio secular con el ^{32}Si:

$$^{32}\mathrm{Si} \xrightarrow[T_{1/2}=172\ \mathrm{a}]{\mathrm{A}} {}^{32}\mathrm{P} \xrightarrow[T_{1/2}=14{,}2\ \mathrm{d}]{\mathrm{B}} {}^{32}\mathrm{S} \tag{1.98}$$

Una vez ordeñado el ^{32}P,[185] la actividad del ^{32}P extraído de la mezcla será idéntica a la del ^{32}Si, siempre que el ^{32}P se encontrara en equilibrio secular con el ^{32}Si. A partir de este instante, el ^{32}P comenzará a generarse gracias a la desintegración del ^{32}Si. Teniendo en cuenta que $\lambda_A << \lambda_B$, el número de átomos de ^{32}P se incrementará con el tiempo según la ecuación aproximada:

$$N\left(^{32}\mathrm{P}\right) = \frac{\lambda_A}{\lambda_B} N_0\left(^{32}\mathrm{Si}\right)\left(1 - \mathrm{e}^{-\lambda_B t}\right) \tag{1.99}$$

Si expresamos la constante de desintegración radiactiva en d^{-1}, tenemos que λ_A=0,000015917 d^{-1} y λ_B= 0,070422 d^{-1}. De esta forma, transcurridos t días, el número de átomos de ^{32}P generados será:

$$N\left(^{32}\mathrm{P}\right) = 0{,}000226 \times N_0\left(^{32}\mathrm{Si}\right)\left(1 - \mathrm{e}^{-0{,}0704 t}\right) \tag{1.100}$$

[184] Suele llamarse también Pequeña Edad de Hielo al periodo posterior al Periodo Cálido Medieval entre los años 1275-1300 d.C,. Esta Pequeña Edad de Hielo parece tener su origen en una actividad volcánica inusual (Miller y col., 2012).

[185] Se denomina ordeño a la separación química, por la que se obtiene el nucleido hijo de una cadena radiactiva, en la que el radioisótopo padre tiene un periodo de semidesintegración mucho mayor que el hijo. Aunque después del ordeño la muestra queda sin el radionucleido hijo, este vuelve a generarse nuevamente hasta alcanzar el equilibrio secular con el padre. Entre las aplicaciones de la técnica de ordeño, destaca por su frecuencia la elución del ^{99m}Tc en hospitales a partir del ^{99}Mo (Holland y col., 1986).

1.1.7.4. Equipos de medida

Para la medida del ^{32}Si natural pueden emplearse tanto métodos radiométricos como AMS. La detección por medios radiométricos suele llevarse a cabo a partir del ^{32}P, el cual posee un periodo de semidesintegración relativamente breve de 14,2 días. Para ello pueden emplearse contadores proporcionales de flujo de gas con ventana (Lal y Schink, 1960), detectores de semiconductor (Morgenstern y col., 1995) o contadores de centelleo líquido (Morgenstern y col., 2001). Por lo que se refiere a las medidas de ^{32}Si por AMS, la mayor parte de las publicaciones se centran en muestras artificiales con el objetivo de medir el periodo de semidesintegración del ^{32}Si o detectar la presencia del ^{32}Si como trazador en usos biomédicos. En estos casos las proporciones $^{32}Si/Si$ son varios ordenes de magnitud por encima de lo que se podría esperar en muestras de origen natural. Entre las desventajas que suele presentar la aplicación del AMS en muestras naturales de ^{32}Si podemos mencionar: la extremadamente baja concentración [^{32}Si] y la interferencia del isóbaro estable ^{32}S. Tenemos pues un caso singular en el que los métodos radiométricos son claramente ventajosos frente al AMS.

Monrgenstern y col. (1995) han empleado contadores de semiconductor para medir la actividad en aguas de acuíferos calizos de Turingia (Alemania) y Estonia. Para ello, sintetizaron pirofosfato de magnesio ($Mg_2P_2O_7$) a partir del ^{32}P eluido, el cual se situó entre dos detectores PIPS[186]. Con objeto de disminuir el fondo, los detectores PIPS se encontraban conectados en anticoincidencia con contadores Geiger-Müller externos. Asimismo, se dotó a los detectores de blindaje pasivo a base de hierro, parafina con boro,[187] mercurio[188] y plomo.

1.1.7.5. Preparación de muestras

Somayajulu y col. (1987) proporcionan una descripción bastante exhaustiva sobre como recolectar, recuperar y purificar el dióxido de silicio en muestras de agua marina. La recolección de las muestras se realiza mediante un ingenioso sistema mecánico de apertura y cierre de bolsas de plástico que permite extraer muestras a distintas profundidades. Las bolsas contienen una fibra acrílica[189] impregnada con hidróxido férrico ($Fe(OH)_3$). Una vez en el laboratorio la fibra procedente de cada bolsa se lava con agua destilada, se secan e incineran en un horno a 500ºC durante 8-10 horas. La ceniza obtenida se dispersa en agua destilada con el fin de disolver las sales marinas. Posteriormente el residuo se hierve en 10 L de HCl 6M con objeto de disolver y extraer el hierro. A continuación, el residuo vuelve a hervirse en 1 L de NaOH 4M para extraer el sílice. Seguidamente, el SiO_2 se obtiene por precipitación añadiendo HCl. La operación se repite varias veces para obtener dióxido de silicio lo más puro posible. Para hacerse una idea del volumen de trabajo, los autores procesaron un total de 3.000 kg de fibras acrílicas. En general, para obtener unos 10 g de SiO_2 son necesarios hasta 10.000 kg de agua marina. Una vez aislado y purificado el SiO_2, éste se guarda en botellas de plástico herméticas para permitir durante al menos 3 meses el crecimiento del ^{32}P. Transcurrido este tiempo, el ^{32}P se encuentra prácticamente en equilibrio con el

[186] Los detectores de barrera de superficie de silicio (Silicon Surface Barrier, SSB) y los de unión difusa (Diffused Juntion Detectors, DJD) (Hansen y Goulding, 1964) se han venido sustituyendo en los últimos años por los denominados de implante plano de silicio pasivado (Passivated Implanted Planar Silicon, PIPS) (Kemmer, 1980). Los detectores PIPS empleados han sido de la firma comercial Camberra, modelo B-33-AM, con un área activa de 300 mm^2.

[187] La parafina con boro es un material empleado para atenuar el flujo de neutrones.

[188] Al-Sharkawy y col. (2009) han realizado un estudio bastante completo sobre las ventajas que puede aportar añadir mercurio como blindaje pasivo contra la radiación γ externa. Al respecto es ilustrativo el artículo de Westmeier (1992) sobre métodos de blindaje activo y pasivo en espectrometría γ aplicada a muestras de baja actividad.

[189] La fibra acrílica se fabrica a partir del acrilonitrilo (C_3H_3N), un líquido sintético soluble en agua de olor parecido a la cebolla. Se trata de un monómero importante en la fabricación de los plásticos. Su fórmula química es la de un grupo vinilo ($-CH=CH_2$) adherido a un grupo nitrilo ($-C\equiv N$).

^{32}Si. Para extraer el ^{32}P, el SiO_2 se hierve en NaOH 4M, separándose la porción insoluble por centrifugación. En aquellas muestras en las que la concentración inherente de fósforo es menos de 40 mg, se añade pirofosfato de magnesio ($Mg_2P_2O_7$) estable como portador, evitando de esta forma la pérdida del fósforo radiactivo por adsorción[190] durante la realización del ordeño.

Por lo que se refiere a la preparación de muestras de sílice de procedencia biológica, como esqueletos de organismos silíceos de diatomeas, radiolarias o esponjas silíceas[191] (Lal y col., 1976), las muestras se someten a un proceso de lixiviación[192] con NaOH 4M. Después de precipitar el producto es frecuente que aparezcan impurezas de otros metales, en particular cromo. Para purificar la muestra se realiza una fusión alcalina con carbonato sódico (Na_2CO_3)[193]. La pasta resultante se disuelve en agua destilada. El precipitado fino de color marrón resultante puede separarse por centrifugación. De su precipitación posterior con HCl se obtiene un compuesto amarillento de dióxido de sílice, del que puede obtenerse una muestra purificada después de disolver y precipitar repetidas veces con NaOH y HCl. El dióxido de sílice se somete a combustión a 900ºC para obtener un polvo fino y blanco, que puede disolverse fácilmente en una disolución fuerte de NaOH.

1.1.7.6. Ejemplos de datación por ^{32}Si

Morgenstern y col. (2001) han estudiado sedimentos marinos en el Golfo de Bengala cerca de la desembocadura del río Ganges-Brahmaputra (India) a partir de los esqueletos de diatomeas depositados en los sedimentos. Las medidas por centelleo líquido proporcionaron actividades específicas iniciales del orden de 6 dpm/kg de SiO_2. Este resultado parece coincidir con el obtenido por DeMaster (1980) para sedimentos del Golfo de California. El resultado no es sorprendente puesto que ambos emplazamientos se encuentran a latitudes similares. Debido a la baja concentración de sílice de origen biológico, la datación de sedimentos mediante ^{32}Si únicamente pudo llevarse a cabo hasta los 6 m de profundidad, que en el testigo equivale a una antigüedad de 600 años. Por debajo de esta profundidad, las medidas de actividad no son significativas por encontrarse por debajo del límite de detección. Los resultados reflejan una escasa influencia de la actividad solar en la generación de ^{32}Si en la atmósfera, lo que parece indicar una contribución prioritaria de protones rápidos procedentes del centro galáctico.

Nijampurkar y col. (1976) han realizado un estudio de la concentración de ^{32}Si en las aguas costeras de varios océanos y mares de la Tierra (Atlántico, Ártico, Mediterráneo, Antártico, Índico) a partir del ^{32}Si depositado en los esqueletos silíceos de las esponjas. Las actividades específicas medidas fueron variables de 4-80 dpm/kg de SiO_2. Los autores han podido comprobar que las aguas marinas superficiales poseen actividades específicas de ^{32}Si de 25-80 dpm/kg de SiO_2, mucho mayores comparativamente que las aguas marinas profundas, las procedentes de ríos o las subterráneas, que oscilan dentro del intervalo 1-15 dpm/kg de SiO_2.

---

[190] La adsorción es un proceso termodinámico por el cual una parte de los átomos o moléculas en disolución se depositan en las paredes del recipiente (generalmente de cristal) con la consecuente pérdida de actividad en el caso de que se trasvase la disolución radiactiva a otro recipiente. Puesto que se trata de un fenómeno inevitable, antes de realizar medidas radiométricas, suele añadirse a la disolución un portador. De esta forma los átomos no activos se adhieren a las paredes del recipiente, evitando que lo hagan en su lugar los radiactivos. La adsorción es un fenómeno diferente a la absorción. En la absorción el disolvente conjuntamente con la sustancia radiactiva penetra en las paredes del recipiente. Este último fenómeno puede producirse cuando se almacenan disolventes orgánicos en recipientes de plástico.

[191] La esponjas son animales invertebrados filtradores del agua marina. Sus unidades esqueléticas o espículas pueden ser de naturaleza calcárea o silícea.

[192] La lixiviación es un proceso químico por lo que alguno de los componentes de una mezcla sólida es separado del resto gracias a su alta solubilidad en un líquido.

[193] El carbonato sódico conocido vulgarmente como barrilla, soda Solvay o natrón es una sal blanca muy usada en la fabricación de productos de limpieza, tintes y vidrios.

1.1.7.7. Incertidumbre en la medida

Aplicando detectores de semiconductor, Somayajulu y col. (1987) han obtenido incertidumbres entre 10-30% en las actividades específicas de muestras de agua marina. Por su parte, Morgenstern y col. (2001) han obtenido incertidumbres en torno al 10% en el caso de muestras de sedimentos. Las medidas de Lal y col. (1976) de muestras procedentes de esponjas silíceas, realizadas con un contador proporcional de flujo de gas han proporcionado incertidumbres del 7-16%.

1.1.7.8. Laboratorios de datación de aguas y sedimentos por ^{32}Si

La Tabla 1.17 muestra el laboratorio que realiza medidas radiométricas de ^{32}Si con mayor éxito en muestras naturales.

Tabla 1.17. Laboratorio especializado en la datación de sedimentos mediante ^{32}Si

Laboratorio	Método	Sitio Web	Correo electrónico
Institute of Geological and Nuclear Sciences (GNS)	LSC, PIPS	http://www.gns.cri.nz	Dr. U. Morgenstern u.morgenstern@gns.cri.nz

1.1.8. Berilio-10

La datación mediante ^{10}Be considera la variación de la concentración del isótopo ^{10}Be frente al ^{9}Be desde que una muestra de agua o sedimento dejó de incorporar ^{10}Be procedente de la atmósfera.

1.1.8.1. Esquema de desintegración del ^{10}Be

El ^{10}Be sufre una transición β^- pura de 556,2 keV al isótopo estable ^{10}B (Fig.1.13). El periodo de semidesintegración del ^{10}Be aceptado por físicos y químicos dedicados a la metrología de radionucleidos, y también por geólogos, es de 1,51 Ma (Hofmann y col., 1987). No obstante, medidas más recientes, en las que se ha empleado centelleo líquido, conjuntamente con espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente (Inductive Coupling Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS), han proporcionado un valor significativamente distinto de 1,39 Ma (Chmeleff y col., 2010).[194] Este último valor parece estar en buen acuerdo con los propuestos por Inn y col. (1987), Nishiizumi y col. (2007) y Fink y Smith (2007).

1.1.8.2. Producción y distribución del ^{10}Be

El ^{10}Be se genera en la estratosfera a partir de reacciones de espalación inducidas por la radiación cósmica secundaria sobre el nitrógeno y el oxígeno. Son de destacar las siguientes reacciones:

$$^{14}\mathrm{N} + \mathrm{n} \rightarrow {}^{10}\mathrm{Be} + 3\,{}^{1}\mathrm{H} + 2\,\mathrm{n} \qquad (1.101a)$$

[194] La técnica de centelleo líquido se empleó para determinar la actividad específica de la muestra de ^{10}Be, mientras que el ICP-MS se aplicó para obtener la proporción ^{10}Be/^{9}Be.

$$^{16}O + n \rightarrow {}^{10}Be + 4\,{}^{1}H + 3\,n \qquad (1.101b)$$

Al contrario de lo que ocurría con el radiocarbono, el ^{10}Be no llega a homogeneizarse completamente en la atmósfera. El ^{10}Be se distribuye localmente, pasando a formar parte de la corteza terrestre mayoritariamente como consecuencia de las precipitaciones. Cuando los aerosoles y material particulado,[195] que contiene el ^{10}Be procedente de la atmósfera, llegan al mar, acaban depositandose en el fondo marino en un tiempo relativamente largo, entre 630 (Raisbeck y col., 1980) y 1.500 años (Yokoyama y col., 1978), lo cual permite una distribución prácticamente uniforme del ^{10}Be en el mar. Las discrepancias en los tiempos de permanencia del ^{10}Be en el agua del mar pueden resolverse empleando un valor unitario de producción de ^{10}Be en la atmósfera. Empleando el valor teórico estimado por Reyss y col. (1981) puede obtenerse un valor unificado de permanencia del ^{10}Be en el agua del mar de 1.200 años. El ^{10}Be es un radioisótopo de interés en la datación de sedimentos marinos (Merrill y col., 1960), debido a que, junto a una deposición relativamente uniforme en el fondo marino, hay que añadir el hecho de que la producción de ^{10}Be en el seno de la corteza terrestre, al contrario de lo que ocurría con el ^{36}Cl, es prácticamente nula.

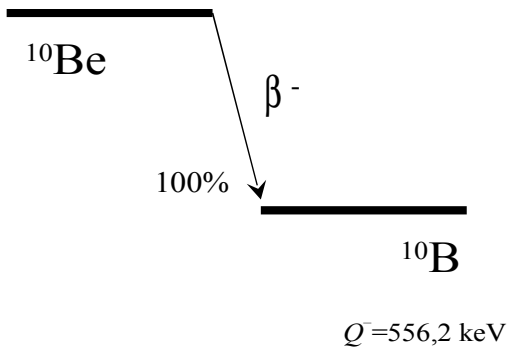


Fig.1.13. Esquema de desintegración del ^{10}Be

1.1.8.3. El reloj radiactivo del ^{10}Be

Si adaptamos la Ecuación (1.4) del ^{14}C al periodo de semidesintegración del ^{10}Be de $T_{1/2}$=1,36 Ma (Nishiizumi y col., 2007), obtenemos la ecuación:

$$t = 1{,}96 \times 10^{6} \times \ln\left(\frac{N_0}{N}\right) \qquad (1.102)$$

la cual proporcionaría una ecuación de porcentajes de la forma:

$$t = 1{,}96 \times 10^{6} \times \ln\left(\frac{100}{\%}\right) \qquad (1.103)$$

con lo que el un lapso teórico (1-99%) sería de 21.900-10.000.000 años, permitiendo realizar dataciones de sedimentos desde el Pleistoceno hasta el Mioceno.

[195] Los aerosoles son partículas sólidas o líquidas en suspensión en un gas. El material particulado considera partículas sólidas suspendidas en un gas o líquido.

Para datar sedimentos marinos podemos suponer que la concentración de ^{10}Be en los sedimentos sigue la siguiente función respecto al tiempo:

$$f_{10}(t)=\frac{\varphi(t)}{\upsilon(t)}\mathrm{e}^{-5{,}09\times10^{-7}t} \tag{1.104}$$

en la que $\varphi(t)$ es el ritmo de producción del ^{10}Be en la atmósfera y $\upsilon(t)$ es la velocidad de sedimentación en el fondo marino. Puesto que en la práctica es mucho más cómodo trabajar con una función f_{10} de distribución de las concentraciones en función de la profundidad ρ, en lugar del tiempo, es decir $f_{10}(\rho)$, realizaremos un cambio de variable, de forma que:

$$f_{10}(\rho)=\frac{\varphi}{\upsilon(\rho)}\mathrm{e}^{-5{,}09\times10^{-7}t(\rho)} \tag{1.105}$$

Para calcular la edad de una muestra de sedimento a partir de la de distribución concentraciones de ^{10}Be en función de la profundidad, es decir, $f_{10}(\rho)$, supondremos que la velocidad de producción es constante $\varphi(t)=\varphi$ y que $\upsilon(t)=\mathrm{d}\rho/\mathrm{d}t$, de donde:

$$\int_0^{\rho} f_{10}(\rho')\,d\rho'=\frac{-\varphi}{5{,}09\times10^{-7}}\left(\mathrm{e}^{-5{,}09\times10^{-7}t(\rho)}-1\right) \tag{1.106}$$

Ahora podemos despejar la edad $t(\rho)$ en la Ecuación (1.106) en función de la profundidad, obteniendo:

$$t(\rho)=\frac{-1}{5{,}09\times10^{-7}}\ln\left[1-\frac{\varphi}{5{,}09\times10^{-7}}\int_0^{\rho} f_{10}(\rho')\,d\rho'\right] \tag{1.107}$$

en la que la integral no es otra cosa que la actividad total de ^{10}Be en el testigo[196] hasta una profundidad ρ.

1.1.8.4. Equipos de medida

La concetración [^{10}Be] en muestras naturales es del orden de 10^{-7}, un valor que hace factible el análisis por espectrometría de masas convencional, al contrario de lo que ocurría con otros radioisótopos, para los que resultaba imprescindible aplicar la técnica de AMS. Belshaw y col. (1995) y von Blanckenburg y col. (1996) han desarrollado un espectrómetro de masas de ionización secundaria (Secondary Ionization Mass Spectrometer, SIMS) capaz de medir la concentración [^{10}Be] en muestras naturales. Para la consecución de esta técnica es necesario preconcentrar químicamente el berilio en un soporte de tantalio. A continuación, para conseguir iones de ^{10}Be, la muestra se somete a pulverización con iones primarios de oxígeno (O_2^+, O^-), que pueden obtenerse empleando un duoplasmatrón[197].

En general, la técnica más utilizada para realizar dataciones mediante ^{10}Be es AMS. Sin embargo, la medida precisa de la concentración [^{10}Be] por AMS presenta ciertas dificultades. La primera tiene que ver con el hecho de que los iones negativos de berilio no son estables. Esta

[196] Se denomina testigo a la muestra de roca extraída en una perforación exploratoria o sondeo mediante una barrena tubular.

[197] En un duoplamatrón un filamento emite electrones dentro de una cámara de vacío. Cuando se introduce un gas, como el O_2, se produce una interacción del gas con los electrones libres que da lugar a ionizaciones, formándose un plasma.

particularidad resulta un inconveniente para la mayoría de los aceleradores de iones tipo tandem, que generalmente están preparados para trabajar con iones negativos a la entrada del acelerador. Una forma de resolver esto es generar iones de óxido de berilio BeO^- aplicando pulverización catódica con Cs^+ en muestras de BeO sobre un soporte de cobre. Al igual que en con otros radionucleidos anteriores, se consigue romper la molécula de BeO adosando al terminal positivo del acelerador un gas de número atómico bajo.[198] Con ello pueden obtenerse iones positivos de ^{10}Be con ionización múltiple. En dataciones mediante ^{10}Be suelen elegirse los iones $^{10}Be^{3+}$. Por otra parte, la corriente de iones $^{16}O^{5+}$ también suele medirse con una copa de Faraday. Otra particularidad que dificulta la medida de la concentración [^{10}Be] mediante AMS es la interferencia de los iones isómeros $^{10}BO^-$ contaminantes. Este inconveniente suele resolverse purificando al máximo la muestra de BeO e interponiendo una lámina de nitruro de silicio (Si_3N_4), por ejemplo, a la salida del acelerador. Con ello se consigue aumentar la diferencia de energía cinética entre el ^{10}Be y el ^{10}B.[199] La discriminación de ambos isóbaros se puede conseguir haciendo pasar el haz emergente del acelerador a través de 6 cm de gas a presión (dióxido de carbono a 7.500 Pa) que absorbe parcialmente el ^{10}B, pero permite la transmisión del ^{10}Be. Al detector siguen llegando átomos de ^{10}B, pero su recuento puede diferenciarse fácilmente del ^{10}Be, debido a que sus respectivos picos se encuentran suficientemente separados en el caso de que se emplee un detector de barrera de superficie de resolución adecuada.

1.1.8.5. Preparación de muestras

Ljung y col. (2007) han realizado una descripción bastante detallada del procedimiento a seguir para la preparación de muestras de ^{10}Be procedentes de sedimentos marinos y su medida por AMS. Como primer paso se pretende desechar todo aquel material sedimentario ajeno a las medidas. Partimos de una porción de aproximadamente 3 g de sedimento, al que añadimos una cantidad conocida (0,6 mg) de ^{9}Be como portador. La muestra resultante con el portador se disuelve en 1 mL de agua oxigenada (H_2O_2) al 30%, 5 mL de agua desionizada y 4 mL de ácido clorhídrico (HCl) durante 8 horas. A continuación, se retira el residuo sólido por centrifugación y la parte líquida se evapora. Puesto que la muestra resultante puede contener todavía metales, ésta se introduce en HCl diluido y se centrifuga durante 4 horas. Después de evaporar la parte líquida, la muestra vuelve a disolverse en ácido nítrico (HNO_3) diluido. La parte insoluble se retira por centrifugación y se somete a un filtrado posterior en una malla de poros de 0,4 μm. Para conseguir precipitar el berilio en forma de hidróxido de berilio ($Be(OH)_2$) se añade a la muestra hidróxido de amonio (NH_4OH). El precipitado se disuelve en una disolución concentrada de hiróxido sódico (NaOH) y vuelve a precipitarse con HCl. Con ello se obtiene una disolución libre de impurezas. Para conseguir una mayor purificación del berilio pueden emplearse según Murayama y col. (1997) columnas de intercambio iónico (Dowex 50W-X8 y MCI-GEL CA08P). Finalmente, con el fin de obtener una muestra de óxido de berilio (BeO) adecuada para medidas por AMS, la muestra se deposita en un vaso de precipitado de cuarzo y se introduce en un horno eléctrico elevando la temperatura hasta 900ºC (Yiou y col., 1997).

---

[198] En la nomenclatura anglosajona a estas láminas o gases capaces de generar ionización múltiple se las denomina "stripping foil", dando a entender que son capaces de "desnudar" el átomo quitándole parte de su cubierta electrónica.
[199] El poder de frenado de los iones en la materia es proporcional al cuadrado del número atómico del ion.

1.1.8.6. Ejemplos de datación por ^{10}Be

1.1.8.6.1. Datación de sedimentos en mares y lagos

McHargue y col. (2000) han podido correlacionar las variaciones en la concentración de ^{10}Be en sedimentos marinos procedentes de Blake Outer Ridge, frente a las costas de Carolina del Sur, con la modulación de la intensidad del campo geomagnético terrestre a finales del Pleistoceno (20-60 ka). En un gráfico muy esclarecedor, los autores muestran como los picos de máxima concentración de ^{10}Be coinciden con mínimos de la actividad geomagnética. En un trabajo más reciente, McHargue y col. (2011) han estudiado las variaciones de las concentraciones de ^{10}Be en el lago Malawi (entre Malawi, Madagascar y Tanzania) a finales del Pleistoceno. En este caso se pueden apreciar ciertas diferencias con la producción global de ^{10}Be en la atmósfera, lo que parece indicar que las variaciones de nivel del lago con el tiempo pudieran tener cierta influencia en el ritmo de asentamiento del ^{10}Be en el fondo del lago.

Por lo que se refiere a la datación de sedimentos marinos mediante ^{10}Be es de destacar el trabajo de Carcaillet y col. (2004) sobre sedimentos de los últimos 300 ka procedentes de la costa de Portugal. Por su parte, Ljung y col. (2007) han analizado las concentraciones de [^{10}Be] en sedimentos acumulados durante los últimos 3 ka en un lago alojado en un cráter volcánico de las islas de Tristan da Cunha en el Atlántico Sur. Conviene aclarar, no obstante, que este último trabajo no ha pretendido emplear el ^{10}Be como reloj radiactivo para la datación de sedimentos, para lo cual se ha empleado el radiocarbono, su objetivo es más bien comprobar que las fluctuaciones del ^{10}Be están correlacionadas con cambios de la actividad solar. Belmaker y col. (2008) han estudiado la influencia del clima de finales del Pleistoceno en las variaciones de la concentración [^{10}Be] en el desaparecido lago Lisan en las proximidades del Mar Muerto (entre Israel y Jordania).

Un estudio que ha tenido considerable impacto, en el que se ha empleado el reloj radiactivo del ^{10}Be, ha sido la datación de restos de los homínidos Toumai (Sahelnthropus.tchdensis) (Brunet y col., 2002) y Abel (Australopithecus.bahrelghazali) (Brunet y col., 1995), hallados respectivamente en las regiones de Koro Toro y de Toros Menalla del desierto de Djurab (Chad). Para realizar la datación, Lebatard y col. (2008) recogieron muestras del material autigénico[200] del mismo estrato en que se encontraron los restos de los homínidos. Para determinar la concentración inicial $[^{10}Be]_0$, se realizaron medidas de la concentración [^{10}Be] en diatomeas depositadas en la última expansión del lago Chad (en la frontera entre Chad, Niger, Nigeria y Camerún) hace aproximadamente 5 ka. El valor medio obtenido fue $[^{10}Be]_0=2{,}54\times10^{-8}$. El cráneo de Toumai se encontraba entre dos estratos, que proporcionaron edades de 6,83±0,45 Ma y 7,12±0,31 Ma (Mioceno). Por lo que se refiere a Abel, la datación mediante ^{10}Be sitúa la edad de la mandíbula encontrada en 3,58±0,27 Ma (Plioceno). Estos resultados parecen coincidir con los obtenidos por bioestratigrafía[201].

Un tipo de sedimento marino, para el que se ha aplicado ampliamente la datación mediante ^{10}Be, es el caso de los nódulos polimetálicos.[202] Debido a su crecimiento extremadamente lento, del

---

[200] Los sedimentos autigénicos se forman en depósitos sedimentarios de mares y lagos. Están compuestos por minerales autigénicos, que se forman por cristalización en el seno de la roca sedimentaria. Se contraponen a los alogénicos, que se caracterizan por haber sido transportados desde su lugar de origen a su emplazamiento actual.

[201] La bioestratigrafía es una de las técnicas más utilizadas en la datación de estratos. Se basa en los intervalos temporales de existencia de los seres vivos a los que pertenecen los restos biológicos antes de su desaparición.

[202] Los nódulos polimetálicos son concreciones (acumulación de material disuelto en agua que posteriormente se endurece) de forma esférica de 0,5 a 25 cm de diámetro (3 cm de media). Se forman a partir de un núcleo duro en el fondo marino. La composición de los nódulos magnesíferos en metales es bastante variable, aunque se sitúa en torno al 30% de manganeso, 6% de hierro, 5% de silicio, 3% de aluminio, 1% de níquel y 1% de cobre. Suelen formarse en los límites de las placas continentales como consecuencia de la interacción de corrientes ascendentes ricas en metales fundidos con sedimentos orgánicos depositados en el fondo marino. Las costras magnesíferas son concreciones que se disponen sobre diversas superficies del fondo marino, en lugar de sobre un núcleo duro, como ocurre con los nódulos.

orden de 0,1-2 mm Ma^{-1}, y al hecho de ser resistentes a la contaminación por partículas clásticas,[203] estos nódulos son especialmente adecuados para estudiar las variaciones de [^{10}Be] en función del tiempo. Mencionaremos el trabajo de Turekian y col. (1979) sobre nódulos magnesíferos de la cordillera submarina de Rio Grande cerca de las islas de Tistan da Cunha (Atlántico Sur), el de Inoue y col. (1982) sobre nódulos magnesíferos de diversos lugares del Pacífico, el de Ku y col. (1982) sobre nódulos del Atlántico ecuatorial y del Norte del Pacífico, entre los que se incluían muestras de hasta 10 Ma de acumulación en la concreción, y el trabajo de Blanckenburg y col. (1996b) sobre costras ferromagnesíferas de diversos lugares del Atlántico, Índico y Pacífico.

1.1.8.6.2. Datación de suelos

Ciertos suelos, especialmente los del tipo arcilloso, absorben bien el ^{10}Be procedente de la lluvia. En ese caso, siempre que no exista un desplazamiento relativo de los sedimentos durante el proceso meteorológico, es factible la datación de suelos. Pavich y col. (1985) han conseguido datar muestras de suelo del Piamonte de Virginia mediante la determinación de la actividad de ^{10}Be a distintas profundidades, determinando la edad de muestras de hasta 0,8 Ma.

You y col. (1989) han demostrado experimentalmente, empleando ^{7}Be como trazador, que la absorción de berilio por parte del suelo húmedo depende en gran medida del pH, siendo esta absorción más escasa en el caso de suelos ácidos. En el estudio de suelos, uno de los inconvenientes que puede observarse, es la reincorporación a la atmósfera del material particulado rico en ^{10}Be, después de su deposición en el suelo como consecuencia de la precipitación. Este efecto complica considerablemente la datación de la mayoría de suelos, puesto que genera una gran variabilidad en el contenido de ^{10}Be del agua de lluvia. Una forma de evaluar este efecto de reincorporación a la atmósfera consiste en comparar la concentración de ^{10}Be con la de ^{7}Be en el agua de lluvia (Brown y col., 1989; Graham y col., 2003). El ^{7}Be se genera en la atmósfera de forma similar al ^{10}Be. Sin embargo, su periodo de semidesintegración es de solamente 53,3 días, lo cual permite diferenciar entre el ^{7}Be, recién generado como consecuencia de la radiación cósmica, del reincorporado a la atmósfera desde el suelo (cuya actividad es prácticamente nula). La actividad de ^{7}Be puede medirse directamente por métodos radiométricos, detectando la radiación γ de 477,6 keV (Fig.1.14).

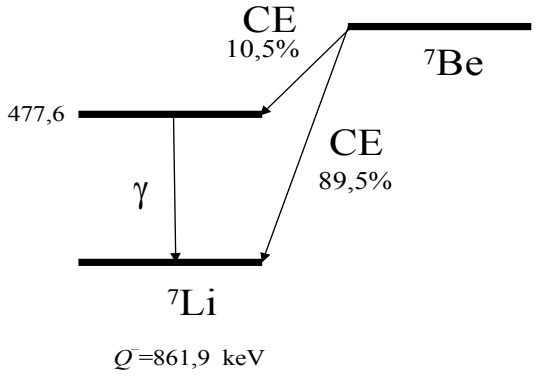


Fig.1.14. Esquema de desintegración del ^{7}Be

[203] Las partículas clásticas proceden de rocas sedimentarias clásticas, formadas por innumerables fragmentos de otras rocas. Las rocas clásticas formadas como consecuencia de fenómenos atmosféricos que erosionan, transportan y acumulan los fragmentos originales se denominan epiclásticas o detríticas. Se denominan piroclásticas si el agente motor es una erupción volcánica.

1.1.8.6.3. Estudio de la concentración [^{10}Be] en depósitos de hielo

Puesto que el ^{10}Be generado en la atmósfera es arrastrado por las precipitaciones en forma de nieve, este radionuclido puede emplearse como trazador para estudiar las fluctuaciones en la radiación cósmica incidente sobre la Tierra en el transcurso de los años. Cabe señalar que en estos estudios no se pretende datar el hielo acumulado mediante ^{10}Be, ya que el periodo de semidesitegración del ^{10}Be es demasiado largo como para permitir la datación de muestras de hielo con edades comprendidas entre 200 y 5.000 años. Uno de los primeros estudios al respecto corresponde a Raisbeck y col. (1981), en el que se ha podido detectar un pico máximo en la concentración [^{10}Be] hacia el 1.700 d.C, coincidiendo con el mínimo de Maunder,[204] en muestras de hielo procedente de la Antártida. Estudios posteriores de Beer y col. (1985) en hielo de Groenlandia y de Bard y col. (1997) han confirmado estos resultados.

A pesar del éxito obtenido, en lo que se refiere a establecer una correlación entre la actividad solar y la producción de ^{10}Be en la atmósfera, el tratar de establecer una correlación entre la intensidad del campo geomagnético y la producción de ^{10}Be en la atmósfera, a partir de muestras de hielo resulta difícil, debido a la poca influencia que tiene el campo magnético en los polos sobre la producción de isótopos de origen cosmogénico (Yiou y col., 1985; Wagner y col., 2001).

1.1.8.7. Método de datación para hielos polares basado en la relación ^{10}Be/^{36}Cl

Nishiizumi y col. (1983) han descrito un procedimiento de datación para hielos polares basado en la medida de la proporción ^{10}Be/^{36}Cl, cuando ambos radionucleidos se han depositado en el hielo como consecuencia de precipitaciones atmosféricas. Para ello, Nishiizumi y col. (1983) han asumido que su creación y difusión en la atmósfera sigue pautas análogas, y por tanto la proporción ^{10}Be/^{36}Cl se mantiene constante con el tiempo. Suponiendo dos muestras de hielo *A* y *B* de la misma latitud, tenemos que la edad relativa entre ambas es:

$$\Delta t = \frac{1}{\lambda_{36} - \lambda_{10}} \ln \frac{p_A\left(^{10}\mathrm{Be}/^{36}\mathrm{Cl}\right)}{p_B\left(^{10}\mathrm{Be}/^{36}\mathrm{Cl}\right)} \qquad (1.108)$$

Empleando la Ecuación (1.108), Nishiizumi y col. (1983) han podido demostrar que el hielo de las montañas de hielo de Yamamo es aproximadamente 400 ka más reciente que el hielo de la colina de Allan en la Antartida. Este lapso de tiempo ha demostrado ser consistente con la diferencia de tiempos de permanencia en la Tierra de los meteoritos encontrados en ambos emplazamientos.

1.1.8.8. Incertidumbre en la medida

Fink y Smith (2007) han liderado una intercomparación en la que se empleó una muestra sintética fabricada a partir del estándar SRM-4325 del NIST de concentración [^{10}Be] conocida. Tomando como periodo de semidesintegración para el ^{10}Be el valor convencional de 1,5 Ma, se observó una discrepancia en torno al 14% respecto al valor calibrado por el NIST. Estos resultados parecen confirmar un valor para el periodo de semidesintegración del ^{10}Be, cercano al propuesto por

[204] El mínimo de Maunder comprende el periodo entre 1.645-1.715 d.C, en el que el número de manchas solares alcanzó un valor mínimo histórico. Las manchas solares están relacionadas con la actividad solar (un mayor número de manchas es indicativo de una mayor actividad). Las manchas se producen como consecuencia de la presencia de campos magnéticos locales en la fotosfera solar que impiden el calentamiento por convección de la zona, que aparece más oscura que su entorno.

Nishiizumi y col. (2007) de 1,26 Ma. Sin embargo, para que la intercomparación refleje de manera fidedigna la validez del método de datación, las medidas realizadas por los distintos laboratorios deben realizarse sobre muestras de origen natural. Dos trabajos en este sentido son los realizados por Amin y col. (1975) y Tanaka e Inoue (1979). Aunque, en este caso, en lugar compararse los resultados de distintos laboratorios, se proponen para realizar la comparación diversos métodos alternativos, como el paleomagnetismo y las series del uranio. Los resultados de las dataciones por ^{10}Be de muestras de sedimentos procedentes del Pacífico coincidieron con el resto de métodos alternativos, dentro de un margen de error de un 30%, para edades comprendidas entre el Plioceno y finales del Pleistoceno. Debemos, no obstante, resaltar que en los años en los que se realizaron las comparaciones, 1975 y 1979, todavía no se encontraba plenamente desarrollada la técnica de medida por AMS. Al respecto, Sharma y col. (1983) han comparado los resultados obtenidos por AMS con los obtenidas por medidas radiométricas. Sin embargo, sería recomendable llevar a cabo nuevamente una intercomparación actualizada de estas características, en la que participaran varios laboratorios con sistemas de medida por AMS, con el fin de evaluar la verdadera incertidumbre en la datación de sedimentos mediante ^{10}Be.

1.1.8.9. Laboratorios de datación de aguas y sedimentos por ^{10}Be

La Tabla 1.18 muestra algunos de los laboratorios que son capaces de medir la concentración [^{10}Be] en muestras naturales mediante AMS.

Tabla 1.18. Algunos de los laboratorios que son capaces de datar mediante ^{10}Be

Laboratorio	Método	Sitio Web	Correo electrónico
ETH, Swiss Federal Institute of Technology Zurich	SIMS-AMS	http://www.ams.ethz.ch/research/material/iba/super-sims	Ms. J. Eberle eberle@phys.ethz.ch
Universidad Viena (VERA)	AMS	http://isotopenforschung.univie.ac.at/index.php?id=1571	Prof. R. Golser robin.golser@univie.ac.at
National Isotope Center	AMS	http://www.gns.cri.nz/	Dr. R.G. Ditchburn r.ditchburn@gns.cri.nz
Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse	AMS	http://www.csnsm.in2p3.fr/	Dr. G.M. Raisbeck raisbeck@csnsm.in2p3.fr

1.1.9. Aluminio-26

Para la datación a partir del ^{26}Al se tiene en cuenta la variación de la concentración del isótopo radiactivo ^{26}Al frente al ^{27}Al, desde que una muestra de agua o sedimento dejó de incorporar ^{26}Al procedente de la atmósfera.

1.1.9.1. Esquema de desintegración del ^{26}Al

El ^{26}Al se desintegra el 18,2% de las veces por captura electrónica y el 81,8% restante sufre desintegración β^+ en una transición de 4,00 MeV, por la que pasa al isótopo estable ^{26}Mg (Fig.1.15). El periodo de semidesintegración del ^{26}Al aceptado por físicos y químicos dedicados a la metrología de radionucleidos y por geólogos es de 717 ka (Norris y col., 1983).

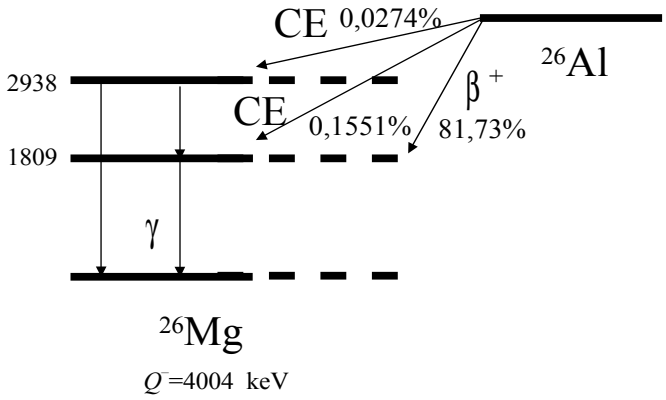


Fig.1.15. Esquema de desintegración del ^{26}Al

1.1.9.2. Producción y distribución del ^{26}Al

La generación del ^{26}Al se produce por espalación en la estratosfera como consecuencia de la interacción de la radiación cósmica secundaria con el ^{40}Ar:

$$^{40}\mathrm{Ar} + {}^{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{26}\mathrm{Al} + x$$

Después de su generación en la estratosfera, el ^{26}Al se difunde localmente en la atmósfera, pasando, como consecuencia de las precipitaciones, a formar parte de las rocas sedimentarias de la corteza terrestre. Una vez los aerosoles y material particulado llega al mar, éste tiene un tiempo de permanencia en el agua marina relativamente corto. Ku y col. (1995) han estimado que la proporción ^{26}Al/^{10}Be en el agua de mar superficial es del orden de 10^{-4} . Lo cual viene a indicar que la proporción ^{26}Al/^{10}Be en agua de mar es un orden de magnitud menor que la atmosférica, de 10^{-3}, y que el tiempo de permanencia del ^{26}Al en el agua del mar es significativamente menor que el del ^{10}Be.

1.1.9.3. El reloj radiactivo del ^{26}Al

Si, como en ocasiones anteriores, adaptamos la Ecuación (1.4) del ^{14}C al periodo de semidesintegración $T_{1/2}$=0,717 Ma del ^{26}Al , obtenemos la ecuación:

$$t = 1{,}03 \times 10^{6} \times \ln\left(\frac{N_0}{N}\right) \qquad (1.109)$$

la cual proporcionaría una ecuación de porcentajes de la forma:

$$t = 1{,}03 \times 10^6 \times \ln\left(\frac{100}{\%}\right) \tag{1.110}$$

con lo que el un lapso teórico (1-99%) sería de 10.400-4.740.000 años, lo que permite realizar dataciones de sedimentos desde comienzos del Pleistoceno hasta el Plioceno.

Para datar sedimentos, se puede emplear la Expresión (1.107), aplicando la correspondiente constante de desintegración radiactiva del ^{26}Al, es decir, $9{,}66\times10^{-7}$ a^{-1}. No obstante, si es posible obtener la actividad total de ambos radionucleidos, ^{26}Al y ^{10}Be, en el testigo hasta una profundidad ρ, podemos emplear una combinación de las expresiones correspondientes a ambos radionucleidos. Si dividimos las Ecuaciones (1.106) correspondientes al ^{26}Al y ^{10}Be, obtenemos la ecuación trascendente:

$$\frac{\int_0^{\rho} f_{26}(\rho')\,d\rho'}{\int_0^{\rho} f_{10}(\rho')\,d\rho'} = \frac{0{,}527\times\left(\mathrm{e}^{-9{,}66\times10^{-7}t(\rho)}-1\right)}{\mathrm{e}^{-5{,}09\times10^{-7}t(\rho)}-1}\,p_0\left(^{26}\mathrm{Al}/^{10}\mathrm{Be}\right) \tag{1.111}$$

la cual, para obtener $t(\rho)$, debe resolverse numéricamente.[205] La ventaja fundamental de la Ecuación (1.111) frente a (1.107) es el hecho que no sea necesario conocer las variaciones del ritmo de producción φ de cualquiera de los radionucleidos con el tiempo para poder determinar la edad de la muestra (Wang y col., 1996). En este caso, únicamente tendremos en cuenta la relación en la producción atmosférica de ^{10}Be frente a ^{26}Al, en el momento inmediatamente anterior a la deposición de estos radionucleidos sobre el fondo marino, es decir, aproximadamente 10^3. En realidad la Ecuación (1.111) sería únicamente aplicable a la datación de sedimentos marinos a partir del estudio de los esqueletos de las diatomeas. En el análisis, más frecuente por otra parte, de la proporción ^{26}Al/^{10}Be de otro tipo de sedimentos, en los que ambos radionucleidos pueden generarse simultáneamente en la roca, como consecuencia de la radiación cósmica secundaria que ha atravesado la atmósfera, deben tenerse en cuenta otras particularidades que detallaremos más adelante.

1.1.9.4. Equipos de medida

Lal y col. (2006) han proporcionado bastantes detalles sobre los equipos empleados para medir las concentraciones de ^{10}Be y ^{26}Al en muestras de óxidos de berilio (BeO) y de aluminio (Al_2O_3), sintetizadas a partir de los esqueletos de ópalo de las diatomeas. Las medidas se llevaron a cabo en dos AMS distintos: la concentración de ^{10}Be se midió en la Universidad de Arizona y la concentración de ^{26}Al en el CMAS del LLRL.[206] Además de los análisis mediante AMS, los contenidos isotópicos en aluminio y berilio de las muestras se realizaron independientemente por espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS), con una microsonda de iones CAMECA IMS-4f.[207] Para ello, las frústulas de las diatomeas se insertaron a presión sobre una lámina de indio de alta pureza. Como fuente primaria de iones se empleó una corriente de unos 8 nA de iones O^-, pudiéndose discriminar los iones secundarios de $^{10}Be^+$, $^{27}Al^+$ y $^{30}Si^+$ utilizando un multiplicador de

[205] La ecuación puede resolverse numéricamente aplicando software comercial como Mathematica o Matlab. Para aquellos que no dispongan de este software puede recurrirse al capítulo 9 'Root finding and nonlinear sets of equations" de Press y col. (2007). Otra forma de resolverlo, poco precisa, aunque muy intuitiva, consiste en determinar los cortes de la función con el eje de abscisas aplicando un método gráfico.

[206] Center for Accelerator Mass Spectrometry en el Lawrence Livermore Radiation Laboratory.

[207] Recuérdese que la concentración de ^{10}Be en muestras naturales es suficientemente elevada como para permitir su análisis en espectrómetros de masas convencionales, no siempre exclusivamente del tipo AMS.

electrones. Para evaluar los contenidos en berilio y aluminio de la muestra se empleó un patrón de vidrio GB-4 (Chaussidon y col., 1997). Las impurezas en la lámina de indio proporcionaron recuentos del berilio y el silicio por debajo del límite de detección, mientras que el aluminio proporcionó una señal del orden de 0,05 cps, varios órdenes de magnitud por debajo de la señal propia de las frústulas de las diatomeas.

Xu y col. (2010) han introducido algunas mejoras importantes para incrementar la tasa de recuento respecto al fondo en el AMS de la Universidad de Glasgow (Scottish Universities Environmental Research Centre, SUERC). Entre ellas destaca la incorporación de una membrana fina de nitruro de silicio (Si_3N_4)[208] frente al detector para conseguir una mejor separación espectral de los iones de ^{26}Al de baja energía.

1.1.9.5. Preparación de muestras

La preparación de las muestras como mencionan en su artículo Lal y col. (2006) es bastante laboriosa, puesto que deben separarse las frústulas de lo que es el resto del material sedimentario. Para la separación existen varios procedimientos: los basados en una digestión selectiva, a la que se aplica separación por densidades (Shemesh y col., 1993) o los que emplean un método de lixivación química agresiva (Ellwood y Hunter, 1999). Sin embargo, el método de Lal y col. (2006) parece ofrecer ventajas indudables frente a los anteriores, puesto que es capaz de dejar las frústulas de las diatomeas limpias e intactas, tal y como puede apreciarse tras su observación en un microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM). En primer lugar, los detritos se separan del resto de sedimentos mediante vibración en un tubo cónico. A continuación, se emplea ácido nítrico (HNO_3) para disolver cualquier contenido en foraminifera. El siguiente objetivo es desprender cualquier material orgánico de las frústulas. Uno de los procedimientos más empleados consiste en la dispersión ultrasónica del material sedimentario en alcohol etílico o etanol (C_2H_5OH) al 100%.[209] Para la separación completa pueden emplearse alcanos de cadena larga, en particular el queroseno, formado por cadenas de 12 a 15 carbonos. Para disolver el ópalo de la frústulas puede utilizarse una disolución de ácido fluorídrico (HF), que, después de su filtrado por centrifugación y posterior evaporación, puede llevarse a una disolución diluida de ácido nítrico. La disolución debe tratarse químicamente de forma adecuada, siguiendo procedimientos estándar en AMS, hasta conseguir muestras de BeO y Al_2O_3. Ya hemos descrito anteriormente la elaboración de muestras de BeO para su medida por AMS. Faarinen y col. (2001) han descrito la metodología a seguir para obtener muestras de Al_2O_3 adecuadas para medidas por AMS. En primer lugar, se añade a la muestra de ^{26}Al una cantidad conocida de aluminio disuelto en ácido clorhídrico. A continuación, la incorporación de hidróxido amónico (NH_4OH) proporciona un precipitado de hidróxido de aluminio ($Al(OH)_3$), el cual puede separarse por centrifugación. Seguidamente se seca el hidróxido de aluminio a 60ºC durante unas horas y se mezcla con polvo de cobre para favorecer el intercambio térmico. La muestra se adhiere a un soporte de cobre aplicando presión, calentándose el conjunto en un horno en vacío a 800 ºC. El calor transforma el hidróxido de aluminio en óxido de aluminio, eliminando todo exceso de agua.

[208] El nitruro de silicio es un material cerámico con abundantes aplicaciones en la industria automovilística gracias a su alta resistencia a la tensión mecánica y térmica. En cuanto a la síntesis industrial del nitruro de silicio, la técnica más extendida es la nitración del silicio, la cual se efectúa calentando silicio a 1100-1500ºC en una atmósfera de nitrógeno y en presencia de un catalizador de hierro.

[209] No es posible mediante destilación obtener etanol de pureza mayor que el 96%. Sin embargo, el porcentaje adicional de agua (4%) puede eliminarse por procedimientos químicos hasta obtener etanol al 100%, el cual puede adquirirse a un precio evidentemente mucho más caro.

1.1.9.6. Ejemplos de datación por el método $^{26}Al/^{10}Be$

Son bastantes los ejemplos de medidas de ^{26}Al y ^{10}Be en muestras de sedimentos marinos realizadas a finales de los años 1960 y durante la década de 1970, todas ellas basadas en medidas radiométricas con contadores proporcionales de flujo de gas. Como ejemplo ilustrativo podríamos destacar la contribución de Amin y col. (1966). Con el advenimiento del AMS, fue posible aumentar la precisión considerablemente y, al mismo tiempo, disminuir la cantidad de muestra indispensable para realizar las medidas. Como trabajo sobre la metodología a seguir cabría destacar el ya mencionado de Lal y col. (2006).

1.1.9.7. Incertidumbre en la medida. Intercomparaciones

Fink y Smith (2007) han auspiciado una intercomparación entre varios laboratorios de AMS que han realizado medidas con patrones de referencia de ^{26}Al. Queda, no obstante, por evaluar mediante una intercomparación la reproducibilidad de muestras naturales reales.

1.1.9.8. Laboratorios de datación de aguas y sedimentos por ^{26}Al

En la Tabla 1.19 se muestran algunos de los laboratorios capaces de medir la concentración [^{26}Al] en muestras naturales mediante AMS.

Tabla 1.19. Algunos de los laboratorios que miden la concentración [^{26}Al] en sedimentos por AMS

Laboratorio	Método	Sitio Web	Correo electrónico
CSNSM	AMS	http://www.csnsm.in2p3.fr/	Dr. G.M. Raisbeck raisbeck@csnsm.in2p3.fr
AMS laboratory University of Lund	AMS	http://www.fysik.lu.se/ams/	Ms. A. Nilsson-Ahlm anneli.nilsson_ahlm@nuclear.lu.se
ETH, Swiss Federal Institute of Technology Zurich	AMS	http://www.ams.ethz.ch/	Dr. P. W. Kubik kubik@phys.ethz.ch
SUERC, Glasgow University	AMS	http://www.gla.ac.uk/departments/suerc/researchthemes/ams/	Dr. S. Xu s.xu@suerc.gla.ac.uk
VERA, Vienna University	AMS	http://isotopenforschung.univie.ac.at/index.php?id=1571	Dr. W. Kutshera waterkv@pap.univie.ac.at
Lawrence Livermore National Laboratory	AMS	https://cams.llnl.gov/	Ms. N. Sorensen sorensen5@llnl.gov

1.2. ISÓTOPOS GENERADOS EN METEORITOS POR LA RADIACIÓN CÓSMICA

Como meteorito entendemos toda aquella masa sólida que llega a la superficie terrestre procedente del espacio exterior. Podemos distinguir tres tipos de meteoritos: las sideritas,[210] que son meteoritos metálicos, compuestos fundamentalmente por hierro y níquel, las siderolitas o litosideritos, que son meteoritos compuestos de metal y sílice, y los aerolitos, que son meteoritos rocosos o pétreos. Aproximadamente sólo el 6% de los meteoritos contienen compuestos metálicos. Dentro de los meteoritos pétreos distinguimos: las condritas, que son un tipo de meteoritos formados en el espacio exterior por la acumulación de partículas, generalmente de material silíceo, o cóndrulos[211], y las acondritas, que son meteoritos rocosos similares a las rocas ígneas terrestres, carentes de cóndrulos. Entre las condritas podemos destacar: las condritas de enstatita ($MgSiO_3$),[212] y las condritas carbonatadas[213], que constituyen un 2% y un 5%, respectivamente, de la familia de las condritas. Existen clasificaciones más exhaustivas de los meteoritos atendiendo a su origen, de las que puede obtenerse información visitando el sitio web: http://es.wikipedia.org/wiki/Acondrita.

Sobre el origen de los meteoritos, cabe distinguir entre las condritas, las acondritas y las siderolitas. Las condritas, que constituyen aproximadamente el 85% de los meteoritos que caen sobre la Tierra, tienen su origen en el mismo momento de la formación del Sistema Solar, hace 4,5 Ga. Puesto que nunca han formado parte de objetos planetarios de mayor tamaño, la datación de su tiempo de exposición a la radiación cósmica es únicamente viable cuando se ha producido un fraccionamiento de la condrita original como consecuencia de una colisión aislada. Las acondritas, aproximadamente el 8% de los meteoritos que llegan a la Tierra, proceden de la fragmentación de objetos planetarios rocosos como asteroides, lunas o planetas. Una familia destacable de las acondritas la constituyen los denominados meteoritos Howardita-Eucrita-Diogenita[214] (HED), que parecen tener su origen en el asteroide 4 Vesta[215]. Las siderolitas, aproximadamente el 5% de los meteoritos que caen a la Tierra, tienen su origen en la colisión de asteroides, capaces de fragmentar su núcleo, que al igual que en los planetas rocosos suele ser de naturaleza metálica.

Solamente en contadas ocasiones es posible predecir la órbita que ha seguido el meteroide[216] en el pasado antes de impactar con la Tierra. Para ello es preciso determinar la trayectoria del meteroide (bólido), desde el momento en que es visible su estela al entrar en la atmósfera, hasta que se produce su impacto final sobre la superficie terrestre. El primero de estos meteoritos para los que se consiguió determinar la órbita fue Pribram (República Checa) en 1959 (Kornos y col., 2008). Desde entonces, se han estudiado otras estelas de meteoritos (Lost City, Farminton, Innisfree, Dhajala, Neuschwanstein), a partir de las cuales se ha conseguido calcular la órbita primitiva. Las particularidades de las órbitas de algunos de ellos pueden consultarse en el sitio web: http://fireball.meteorite.free.fr/index/en.

---

[210] El término siderita no se refiere en general a material extraterrestre. La siderita es un mineral carbonatado, en particular un carbonato de hierro ($FeCO_3$). En algunos lugares forma grandes acumulaciones de importancia comercial. Un ejemplo es la colina de Erzberg (Austria), compuesta casi en su totalidad de siderita y explotada desde el siglo VIII.

[211] El origen de los cóndrulos es en la actualidad objeto de controversia (Gooding y col., 1980; Jones y Danielson, 1997).

[212] Entre las condritas de enstatita tenemos las EH (high enstatite) y las EL (low enstatite).

[213] Las condritas carbonatadas se caracterizan por su contenido en agua y compuestos orgánicos. Son frecuentes los minerales como la olivina (Fe_2SiO_4) y la sepentinita (formada por un proceso metamórfico de tipo oxidativo sobre minerales como el olivino en el que interviene el agua). La clasificación de las condritas carbonatadas es extensa, distinguiéndose los grupos: CI, CV, CM, CR, CH, CB, CK, CO.

[214] La diagenita es un mineral del tipo de los sulfuros, de fórmula química Cu_9S_5. La howardita y la eucrita contienen piroxeno, piogenita y plagioclasa en distintas proporciones.

[215] El asteroide 4 Vesta es uno de los objetos más grandes del cinturón de asteroides, con un diametro de 530 km. Se estima que perdió un 1% de su masa en un impacto ocurrido hace algo menos de 1 Ga, del que derivan los meteoritos HED.

[216] El meteroide es el meteorito en vuelo, antes de impactar con la superficie de la Tierra.

Debemos distinguir entre meteroide y meteoro. Los meteoros o estrellas fugaces se caracterizan por producir estelas luminosas de duración mucho más breve que los meteoros, cuyas estelas pueden permanecer en el firmamento hasta decenas de segundos. Las estrellas fugaces se producen mayoritariamente por partículas de pequeño tamaño, y nunca llegan a alcanzar la superficie terrestre. Las estrellas fugaces llegan a la Tierra prácticamente de todas direcciones, al contrario que los meteoros, cuyas órbitas suelen estar en el plano del Sistema Solar.

Muchos de los meteoritos encontrados proceden de la Antártida, donde han permanecido aislados en el hielo con el transcurso de los años. No es de extrañar, por tanto, la producción de largometrajes en los que se especula sobre seres extraterrestres que vuelven a la vida después de su descubrimiento en el hielo de los Polos.

Cuando el meteroide se encuentra en el espacio exterior se vé sometido a la acción intensa de la radiación cósmica. Como consecuencia de las reacciones nucleares que la radiación cósmica produce en su interior, en su mayor parte de espalación, pueden generarse nuevos isótopos, tanto radiactivos como estables. Una vez llegado el meteroide a la superficie terrestre, éste queda mayoritariamente protegido de la radiación cósmica, por lo que los radionucleidos de vida corta, se desintegran al poco tiempo. Bhandari y col. (1978) han podido detectar nucleidos de vida corta como ^{52}Mn (5,6 d), ^{51}Cr (27,7 d), ^{48}V (16 d), ^{46}Sc (83,8 d) ^{54}Mn (312 d) y ^{56}Co (77 d) aplicando espectrometría γ al meteorito de Dhajala.[217] Se trataba de una condrita con alto contenido en hierro[218] caída en Gujarat (India) en 1976, de la que se recuperaron más de 500 fragmentos con un peso total de más de 60 kg. Todos estos radioisótopos de vida corta fueron consecuencia de reacciones de espalación con el ^{56}Fe:

$$^{56}\mathrm{Fe} + {}^{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{52}\mathrm{Mn} + 2\,{}^{1}\mathrm{H} + 3\,\mathrm{n} \qquad (1.112a)$$

$$^{56}\mathrm{Fe} + {}^{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{51}\mathrm{Cr} + 3\,{}^{1}\mathrm{H} + 3\,\mathrm{n} \qquad (1.112b)$$

$$^{56}\mathrm{Fe} + {}^{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{48}\mathrm{V} + 4\,{}^{1}\mathrm{H} + 5\,\mathrm{n} \qquad (1.112c)$$

$$^{56}\mathrm{Fe} + {}^{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{46}\mathrm{Sc} + 6\,{}^{1}\mathrm{H} + 5\,\mathrm{n} \qquad (1.112d)$$

$$^{56}\mathrm{Fe} + \mathrm{n} \rightarrow {}^{54}\mathrm{Mn} + {}^{1}\mathrm{H} + 2\,\mathrm{n} \qquad (1.112e)$$

$$^{56}\mathrm{Fe} + {}^{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{56}\mathrm{Co} + \mathrm{n} \qquad (1.112f)$$

Los meteoritos pétreos, a pesar de ser esencialmente minerales silíceos, también pueden presentar hierro en su composición química, Por ejemplo, es bastante frecuente que los meteoritos pétreos contengan olivino (Fe_2SiO_4) o piroxeno ($FeSi_2O_6$). Por lo tanto, las Reacciones de espalación (1.112) también son factibles en estos últimos. Otro tipo de reacciones de espalación, en las que interviene también el ^{56}Fe, pueden generar radioisótopos de vida mucho más larga. Aunque en este caso son mucho más difíciles de detectar por métodos radiométricos, debido a la baja actividad específica, y sobre los que no es posible aplicar métodos de detección no destructivos como la espectrometría γ, por no emitir este tipo de radiación al desintegrarse. Son el caso del ^{53}Mn

[217] Si se consigue realizar las medidas con todavía mayor premura, como es el caso una condrita especial de tipo carbonáceo (CK4) (Komura y col., 2002), es posible detectar otros radionucleidos de vida más corta como: ^{24}Na (15 h), ^{28}Mg (21 h), ^{43}K (22 h), ^{57}Ni (1,6 d), además de otros radionucleidos de vida más larga ^{44m}Sc (2,4 d), ^{52}Mn (5,6 d), ^{56}Ni (6 d), ^{7}Be (53 d), ^{58}Co (71 d), entre otros.

[218] El meteorito de Dhajala se ha clasificado como una condrita H3: H, de alto (high) contenido en hierro y 3, que no ha sido completamente rehomogeneizado como consecuencia del calor, en una escala del 1 (sin homogeneizar) al 6 (completamente homogeneizado).

(3,7 Ma), el ^{36}Cl (0,3 Ma) o el ^{41}Ca (0,1 Ma), los cuales se generan a partir de las reacciones de espalación[219]:

$$^{56}\mathrm{Fe} + {}^{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{53}\mathrm{Mn} + 2\,{}^{1}\mathrm{H} + 2\,\mathrm{n} \qquad (1.113a)$$

$$^{56}\mathrm{Fe} + {}^{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{36}\mathrm{Cl} + {}^{3}\mathrm{H} + 2\,{}^{4}\mathrm{He} + {}^{3}\mathrm{He} + 3\,{}^{1}\mathrm{H} + 4\,\mathrm{n} \qquad \text{(Stacey y Davis, 2008)} \qquad (1.113b)$$

$$^{56}\mathrm{Fe} + {}^{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{41}\mathrm{Ca} + x \qquad \text{(Fink y col., 1987)} \qquad (1.113c)$$

siendo todos ellos más fácilmente evaluables empleando la técnica de AMS. Otros elementos presentes en el meteorito como el oxígeno o silicio pueden dar origen a radioisótopos como el ^{3}H (12 a), ^{14}C (5,7 ka), el ^{10}Be (1,36 Ma) y el ^{26}Al (0,7 Ma) mediante las reacciones espalación:

$$^{16}\mathrm{O} + {}^{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{3}\mathrm{H} + x \qquad (1.114a)$$

$$^{16}\mathrm{O} + {}^{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{14}\mathrm{C} + 3\,{}^{1}\mathrm{H} \qquad (1.114b)$$

$$^{16}\mathrm{O} + {}^{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{10}\mathrm{Be} + 4\,{}^{1}\mathrm{H} + 3\,\mathrm{n} \qquad (1.114c)$$

$$^{28}\mathrm{Si} + {}^{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{26}\mathrm{Al} + 2\,{}^{1}\mathrm{H} + \mathrm{n} \qquad (1.114d)$$

Hemos mencionado las reacciones de espalación con los elementos más abundantes que pueden hallarse en un meteorito (hierro, silicio, oxígeno). Sin embargo, también se pueden producir reacciones con otros elementos menos abundantes como el teluro, bario (Schnabel y col., 2004) o el kriptón (Eugster y col., 1967), que darían lugar a radioisótopos de interés como el ^{129}I o el ^{81}Kr. A las reacciones de espalición debemos añadir las de activación con neutrones lentos que proporcionan isótopos radiactivos como el ^{60}Co (5,3 a), el ^{36}Cl, el ^{41}Ca o el ^{59}Ni (76 ka). Como veremos más adelante, la medida de la proporción de estos radionucleidos (^{14}C, ^{59}Ni, ^{41}Ca, ^{81}Kr, ^{36}Cl, ^{26}Al, ^{10}Be, ^{53}Mn, ^{129}I), de periodo de semidesintegración relativamente corto comparado con la edad del Universo, respecto a nucleidos estables (^{3}He, ^{21}Ne, ^{38}Ar, ^{83}Kr, ^{126}Xe) que se generan análogamente por espalación, permite conocer el tiempo de exposición a la radiación cósmica que ha sufrido el meteorito en el espacio exterior y el tiempo de residencia del meteorito en la Tierra desde su caída.

Un aspecto interesante de los meteoritos es la posibilidad de estudiar la radiactividad extinta. En este caso no se busca radiactividad con origen en la radiación cósmica, sino radionucleidos generados por la nucleosíntesis en el momento que se formó el Sistema Solar. Puesto que la edad del Sistema Solar es del orden de 4,5 Ga, los radionucleidos inducidos por la nucleosíntesis habrán desaparecido mayoritariamente en el momento actual. No obstante, los nucleidos estables resultado de su desintegración siempre podrán aportar información sobre el momento de creación del material que compone el meteorito. Puesto que este tipo de dataciones no tienen que ver directamente con la radiación cósmica, pospondremos los detalles para más adelante, en un capítulo especialmente dedicado a éstos.

[219] La reacción de espalación correspondiente al ^{41}Ca compite, en meteoritos que contienen calcio, con la activación por neutrones térmicos.

1.2.1. Datación del tiempo de exposición del meteorito

El tiempo al que ha estado expuesto un meteorito a la radiación cósmica desde la fragmentación del objeto planetario o de la condrita suele determinarse a partir de la medida de la proporción de un isótopo radiactivo respecto a un isótopo estable, siendo ambos de un mismo origen cosmogénico.

Supongamos que, como consecuencia de un flujo ϕ de partículas de radiación cósmica (protones), se producen un número N_R de átomos de un radioisótopo determinado. La variación del número de átomos radiactivos con el tiempo vendrá dada por:

$$\frac{\mathrm{d}N_R}{\mathrm{d}t} = A\sigma_R N_C - \lambda_R N_R \tag{1.115}$$

en la que σ_R es la sección eficaz de producción del isótopo radiactivo, λ_R es la constante de desintegración radiactiva y N_C son los átomos afectados por el flujo de partículas, que son susceptibles de transformarse en radiactivos. Con objeto de simplificar los cálculos, puede suponerse que el término $\phi\sigma_R N_C$ es constante, A. Integrando ahora (1.115), obtenemos:

$$N_R = \frac{A - C\,\mathrm{e}^{-\lambda_R t}}{\lambda_R} \tag{1.116}$$

en la que C es la constante de integración. Si suponemos que para t=0 se verifica que N_R=0, tenemos que C=A, de donde resulta que:

$$N_R = \frac{A}{\lambda_R}\left(1 - \mathrm{e}^{-\lambda_R t}\right) \tag{1.117}$$

Consideremos ahora que, conjuntamente al isótopo radiactivo, se ha formado como consecuencia del mismo flujo de partículas otro isótopo estable. En este caso:

$$\frac{\mathrm{d}N_E}{\mathrm{d}t} = A\sigma_E N_C \tag{1.118}$$

de donde, suponiendo que $\phi\sigma_E N_C$ es nuevamente constante, obtenemos por integración:

$$N_E = A\sigma_E N_C t \tag{1.119}$$

Dividiendo (1.117) y (1.119), se tiene:

$$\frac{N_E}{N_R} = \frac{\sigma_E}{\sigma_R}\left(\frac{t}{1 - \mathrm{e}^{-\lambda_R t}}\right)\lambda_R \tag{1.120}$$

Transcurrido un tiempo suficientemente largo, comparado con el periodo de semidesintegración del isótopo radiactivo, puede suponerse que el término exponencial $\mathrm{e}^{-\lambda_R t} \simeq 0$, de donde despejando t, se obtiene:

$$t = \frac{\sigma_R N_E}{\lambda_R \sigma_E N_R} \tag{1.121}$$

En el caso de que el nucleido estable sea pareja isobárica del radiactivo, de forma que a la producción del estable como consecuencia de la radiación cósmica, pueda contribuir la desintegración radiactiva la Ecuación (1.121) quedaría de la forma:

$$t=\frac{\sigma_R N_E}{\lambda_R\left(\sigma_E+\sigma_R\right)N_R} \tag{1.122}$$

Las edades de exposición de las siderolitas suelen situarse en el intervalo entre 600 y 900 Ma, mientras que las acondritas suelen tener tiempos de exposición entre 5 y 30 Ma. Queda, no obstante, por discernir si el flujo de radiación cósmica ϕ ha sido constante durante el tiempo de exposición. Basándose en datos obtenidos a partir de 4 meteoritos metálicos, Pearce y Russell (1990) han estimado que el flujo de radiación cósmica hace 1 Ga era aproximadamente un 40% menor que en la actualidad. Hampel y Schaeffer (1978) han señalado que la variación del flujo de la radiación cósmica es probablemente la causa de las discordancias entre el método de datación basado en los radioisótopos de origen cosmogénico anteriormente descrito y el método que tiene en cuenta la relación de isótopos $^{40}K/^{41}K$. Sin embargo, los estudios más recientes realizados por Wieler y col. (2011) a partir de nucleidos de origen cosmogénico en meteoritos y muestras terrestres no permiten confirmar la hipótesis de un flujo de radiación cósmica hace 1 Ga en torno a un 40% menor que en la actualidad.

Entre las parejas radioisótopo/isótopo estable que se han empleado para datar el tiempo de exposición mediante las Ecuaciones (1.120)-(1.123) podemos destacar: $^{3}H/^{3}He$, $^{36}Cl/^{39}Ar$, $^{41}Ca/^{41}K$, $^{81}Kr/^{83}Kr$, $^{40}K/^{41}K$. Por otro lado, la Ecuación (1.119) también permite dataciones del tiempo de exposición a partir de nucleidos estables como el ^{3}He, el ^{21}Ne, el ^{22}Ne o el ^{38}Ar. Como método adicional, al igual que en otros contextos, para meteoritos también es factible realizar dataciones del tiempo de exposición a partir de la proporción $^{26}Al/^{10}Be$. En los siguientes apartados detallaremos cada una de estas técnicas.

1.2.2. Datación del tiempo de permanencia del meteorito en la Tierra

Cuando se desea determinar el tiempo transcurrido desde la caída del meteorito a la Tierra, se recurre al método empleado en las dataciones mediante radionucleidos originados en la atmósfera. En este caso, se supone que, una vez se encuentra el meteorito en la superficie terrestre, se produce un aislamiento de la radiación cósmica que ha originado los radioisótopos que contiene, poniéndose el reloj radiactivo a cero. En general, para todos los radioisótopos que contiene se verificará la expresión:

$$t=\frac{1}{\lambda_R}\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) \tag{1.123}$$

siendo C_0 la concentración inicial de átomos radiactivos (en at g^{-1}) en el momento de la caída del meteorito y C la concentración (en at g^{-1}) que queda transcurrido un tiempo t. Para evaluar C_0, definiremos $P_R=\lambda_R C_0$ como la tasa de producción de un radionucleido en particular en el espacio exterior. Dicha tasa nos será de gran utilidad, ya que es factible el desarrollo de modelos para su determinación. Conociendo el valor de P_R para dos radionucleidos determinados y midiendo su proporción en el meteorito es posible determinar el tiempo de permanencia del meteorito en la Tierra a partir de la ecuación:

$$t=\frac{1}{\lambda_2-\lambda_1}\ln\left(\frac{C_1 P_2 \lambda_1}{C_2 P_1 \lambda_2}\right) \tag{1.124}$$

en la que se ha suprimido el subíndice *R* para simplificar la notación. De esta manera, haciendo uso de dos radioisótopos, en lugar de uno para realizar la datación, se consigue aumentar la precisión del método, minimizando las correcciones necesarias para tener en cuenta la disminución del flujo de la radiación cósmica conforme esta penetra en el interior del meteorito. Entre las parejas de radioisótopos que se utilizan para la determinación del tiempo de permanencia del meteorito en la Tierra podemos mencionar: $^{14}C/^{10}Be$, $^{36}Cl/^{10}Be$ y $^{41}Ca/^{36}Cl$. Aunque en muchos casos debe recurrirse a la simulación mediante los códigos HERMES, LAHET, MCNPX o GEANT4 para obtener la relación de tasas de producción P_2/P_1, siempre es posible realizar una estimación de dichas relaciones a partir de las actividades de saturación de la Tabla 1.20. De esta forma, pueden emplearse los valores: P_{14}/P_{10}=2,3, P_{36}/P_{10}=1,04 y P_{41}/P_{36}=1,05 como relaciones de las tasas de producción. Sin embargo, es conveniente matizar que estos valores, rigurosamente hablando, son únicamente válidos para L-condritas.

En el caso de las condritas, si en el momento del impacto del meteroide con la Tierra, este se encontraba completamente saturado de un determinado radionucleido, como consecuencia de un tiempo de exposición a la radiación cósmica prolongado, en comparación con su periodo de semidesintegración, el cálculo del tiempo de permanencia del meteorito en la Tierra es inmediato. Podemos aplicar la Ecuación (1.123) directamente, suponiendo que la relación de actividades, desde el momento de la colisión con la Tierra respecto a la actualidad, verifica $A_0/A=N_0/N$. La Tabla 1.20 proporciona las actividades A_0 de distintos radionucleidos para el caso concreto de las L-condritas. Debemos mencionar que los valores de A_0 aportados por la Tabla 1.20 corresponden a actividades específicas medias. Por ejemplo, el valor de A_0 para el ^{14}C en la L-condrita de Knyahinya puede variar entre 50 y 57 dpm kg^{-1} para profundidades de 8 y 43 cm, respectivamente (Jull, 2001).

Tabla 1.20. Actividades de saturación A_0 para las L-condritas (Jull, 2001)

Radioisótopo	Fase	A_0 (dpm kg^{-1})	Referencia
^{36}Cl	metal	22,8	Nishiizumi y col. (1989), Herzog y col. (1997)
^{41}Ca	metal	24	Fink y col. (1991), Herzog y col. (1997)
^{26}Al	roca	60	Evans y col. (1982), Vogt y col. (1990)
^{10}Be	roca	22	Nishiizumi y col. (1989)
^{14}C	roca	51	(Jull, 2001)

1.2.3. Datación del tiempo de exposición empleando isótopos estables de gases nobles

La medida de la concentración de gases nobles estables, como ^{3}He ^{21}Ne y ^{38}Ar, es en realidad uno de los procedimientos más utilizados para datar tiempos de exposición a la radiación cósmica en meteoritos. Como ya vimos, la concentración de gases en materia condensada (sólido o líquido) se mide en unidades como μcm^3 STP kg^{-1}, o alternativamente 10^{-8} cm^3 STP g^{-1}. Para realizar el cambio de este tipo de unidades a at g^{-1} es necesario aplicar el factor de conversión:

$$\left[\mathrm{at\,g^{-1}}\right]=\frac{N_A}{RT}\left[\mathrm{cm^3\,g^{-1}}\right]=2{,}687\times10^{11}\left[10^{-8}\,\mathrm{cm^3\,g^{-1}}\right] \tag{1.125}$$

Teniendo en cuenta la Ecuación (1.119), podemos definir la tasa de producción de isótopos estables $P_E = A\sigma_E C_E$, de forma que para datar el tiempo de exposición de cualquier meteorito a partir de la concentración en at g^{-1} de muestra, bastará con aplicar la ecuación:

$$t = \frac{C_E}{P_E} \tag{1.126}$$

1.2.3.1. Neón-21

La expresión más general para calcular la tasa de producción de ^{21}Ne en meteoritos pétreos como consecuencia de la radiación cósmica es la siguiente (Eugster y Marti, 1990; Herzog, 2011):

$$P_E = F \times S \times A \tag{1.127}$$

en la que F es un factor de corrección sin unidades que tiene en cuenta la composición del meteorito respecto a un meteorito patrón, S es un factor de corrección que evalúa, a partir de la proporción $^{22}Ne/^{21}Ne$, el efecto de atenuación que tiene el mismo material del meteorito sobre la radiación cósmica en el meteorito patrón y A es una constante de normalización indicadora de la producción de ^{21}Ne en el meteorito patrón. Como meteorito patrón suele emplearse un valor promedio para L-condritas.

Teniendo en cuenta que los elementos susceptibles de producir ^{21}Ne por espalación son eminentemente: magnesio, aluminio y silicio (suponiendo que en el meteorito hay muy bajo contenido en sodio), se puede deducir que el factor F viene dado por:

$$F = \frac{1{,}63\,C_{\mathrm{m}}(\mathrm{Mg}) + 0{,}6\,C_{\mathrm{m}}(\mathrm{Al}) + 0{,}32\,C_{\mathrm{m}}(\mathrm{Si})}{1{,}63\,C_{\mathrm{c\text{-}L}}(\mathrm{Mg}) + 0{,}6\,C_{\mathrm{c\text{-}L}}(\mathrm{Al}) + 0{,}32\,C_{\mathrm{c\text{-}L}}(\mathrm{Si})} \tag{1.128}$$

en la que C_m(X) es la concentración en fracciones de masa (m/m) de la muestra y $C_{c\text{-}L}$(X) es la concentración promedio para L-condritas.

Por lo que se refiere al factor de atenuación S, el modelo LCS (LAHET Code System) proporciona la expresión (Masarik y col., 2001)[220]:

$$S = \frac{1}{4{,}494\,p_{\cos}\left(^{22}\mathrm{Ne}/^{21}\mathrm{Ne}\right) - 3{,}988} \tag{1.129}$$

en la que la proporción $p_{cos}(^{22}Ne/^{21}Ne)$ se refiere únicamente a la componente de origen cosmogénico, y debe estar comprendida entre los valores 1,08 y 1,21. Finalmente, la constante de normalización A tiene como valor promedio $0{,}332\times10^{-8}$ cm^3 STP g^{-1} Ma^{-1}. Como puede apreciarse, la misión del factor F es relacionar la tasa de producción del meteorito pétreo con la propia del meteorito patrón, cuyas ecuaciones se encuentran mejor determinadas experimentalmente.

[220] Para la determinación de las expresiones de los factores F y S se recurre a simulaciones Monte Carlo. Entre los códigos empleados históricamente para simular colisiones de hadrones (neutrones y protones) con la materia que compone objetos de geometría complicada podemos destacar: CASIM y LAHET (Stevens, 1997). En la actualidad, además de LAHET (Prael y Lichtenstein, 1989), otros tres códigos pueden emplearse en el estudio de meteoritos: HERMES (Cloth y col., 1988), NCNPX (Kim y col., 2007) y GEANT4 (Agostinelli, 2003).

De lo expuesto anteriormente resulta evidente que, para datar de forma precisa un meteorito pétreo a partir de la concentración $[^{21}Ne]_{cos}$ (es decir, $^{21}Ne/Ne$ en at at^{-1}) de origen cosmogénico, resulta conveniente realizar medidas adicionales de la composición elemental en Mg, Al y Si, así como de la proporción $^{22}Ne/^{21}Ne$ de origen cosmogénico. La Expresión (1.127) es aplicable a meteoritos pétreos con $p_{cos}(^{22}Ne/^{21}Ne)$ entre 1,08 y 1,21. El cálculo de $[^{21}Ne]_{cos}$ y $p_{cos}(^{22}Ne/^{21}Ne)$ no es evidente, puesto que la muestra del meteorito puede contener cantidades de los isótopos ^{21}Ne y ^{22}Ne que no fueron inducidas por la radiación cósmica, sino que, por ejemplo, fueron atrapadas en el meteorito en el momento de su formación.

Como ejemplo de la aplicación del cálculo de las componentes de origen cosmogénico, aunque en un tipo diferente de meteorito, citaremos el trabajo de Wang y col. (2003), en el que se detalla la datación de los tiempos de exposición de dos condritas procedentes de la Antártida. En el artículo se especifica el método a seguir para calcular la concentración de ^{21}Ne y ^{22}Ne de origen cosmogénico. En general, la concentración $[^{21}Ne]$ medida en la muestra puede tener las siguientes contribuciones:

$$\left[^{21}\mathrm{Ne}\right]=\left[^{21}\mathrm{Ne}\right]_{\mathrm{cap}}+\left[^{21}\mathrm{Ne}\right]_{\mathrm{rad}}+\left[^{21}\mathrm{Ne}\right]_{\mathrm{cos}} \tag{1.130}$$

en la que los subíndices 'cap', 'rad' y 'cos' expresan respectivamente que el ^{21}Ne ha sido capturado por el meteorito en su formación, tiene un origen radioactivo o ha sido generado como consecuencia de su interacción con la radiación cósmica. Para calcular la concentración $[^{21}Ne]_{cos}$ se puede emplear la expresión:

$$\left[^{21}\mathrm{Ne}\right]_{\mathrm{cos}}=\left[^{21}\mathrm{Ne}\right]-p_{\mathrm{cap}}\left(^{21}\mathrm{Ne}/^{22}\mathrm{Ne}\right)\left(\left[^{22}\mathrm{Ne}\right]-\left[^{22}\mathrm{Ne}\right]_{\mathrm{cos}}\right) \tag{1.131}$$

en la que $[^{21}Ne]$ y $[^{22}Ne]$ pueden medirse directamente, el valor de $p_{cap}(^{21}Ne/^{22}Ne)$ puede consultarse en la Tabla 1.21 y $[^{22}Ne]_{cos}$ viene dado por:

$$\left[^{22}\mathrm{Ne}\right]_{\mathrm{cos}}=\left[^{22}\mathrm{Ne}\right]\left(1-\frac{p\left(^{20}\mathrm{Ne}/^{22}\mathrm{Ne}\right)}{p_{\mathrm{cap}}\left(^{20}\mathrm{Ne}/^{22}\mathrm{Ne}\right)}\right)\Big/\left(1-\frac{p_{\mathrm{cos}}\left(^{20}\mathrm{Ne}/^{22}\mathrm{Ne}\right)}{p_{\mathrm{cap}}\left(^{20}\mathrm{Ne}/^{22}\mathrm{Ne}\right)}\right) \tag{1.132}$$

en la que los valores de $p_{cap}(^{20}Ne/^{22}Ne)$ y $p_{cos}(^{20}Ne/^{22}Ne)$ pueden tomarse de la Tabla 1.21. Por otra parte, puesto que no se genera ^{21}Ne como consecuencia de la desintegración radiactiva, $[^{22}Ne]_{rad}=0$. De las Expresiones (1.131) y (1.132) puede obtenerse la proporción de $p_{cos}(^{22}Ne/^{21}Ne)$ y, como consecuencia, el valor del factor S de la Ecuación (1.129).

Para la datación de condritas, Eugster (1988) ha propuesto para el cálculo de la tasa de producción en 10^{-8} cm^3 STP g^{-1} Ma^{-1} de ^{21}Ne la siguiente ecuación:

$$P_E=1{,}61\times G\times\left[21{,}77\,p_{\mathrm{cos}}\left(^{22}\mathrm{Ne}/^{21}\mathrm{Ne}\right)-19{,}32\right]^{-1} \tag{1.133}$$

en la que el factor G puede tomar distintos valores dependiendo del tipo de condrita (Tabla 1.22).

Como puede apreciarse en la Tabla 1.21, resulta imprescindible determinar $[^{20}Ne]_{cap}$ y $[^{36}Ar]_{cap}$, para poder discernir cual es la proporción adecuada a utilizar en las Expresiones (1.131) y (1.132). Con este fin, se pueden emplear las siguientes ecuaciones:

$$\left[^{20}\mathrm{Ne}\right]_{\mathrm{cap}}=\left[^{20}\mathrm{Ne}\right]-p_{\mathrm{cos}}\left(^{20}\mathrm{Ne}/^{22}\mathrm{Ne}\right) \tag{1.134a}$$

$$\left[^{36}\mathrm{Ar}\right]_{\mathrm{cap}}=0{,}65\times\left[^{38}\mathrm{Ar}\right]\left(1{,}1392-0{,}2141\times p\left(^{36}\mathrm{Ar}/^{38}\mathrm{Ar}\right)\right) \tag{1.134b}$$

en las que, en particular para (1.134b), Wang y col. (2003) proponen otras alternativas para los valores numéricos, dependiendo de $p_{cos}(^{36}Ar/^{38}Ar)$.

Por lo que se refiere a la datación de meteoritos por ^{21}Ne, ésta puede presentar dificultades desde el punto de vista experimental. De hecho, en el caso particular de meteoritos metálicos, existen únicamente unos pocos laboratorios en el Mundo capaces de realizar medidas rutinarias de gases nobles. Entre ellos podemos destacar el de la División de Investigación Espacial y Ciencias Planetarias (Abteilung für Weltraumforschung un Planetologie) de la Universidad de Berna (Ammon y col., 2011) o el del Departamento de la Tierra y Ciencia Espacial de la Universidad de Osaka (Nishimura y col., 2008). Otra particularidad adicional a tener en cuenta es que los modelos de datación del tiempo de exposición para meteoritos pétreos y condritas no parecen ser válidos en el caso de meteoritos metálicos. Las razones son, en primer lugar, que la producción de neón es muy sensible a la contribución de las inclusiones de azufre y fósforo; y, en segundo lugar, que la proporción $p_{cos}(^{22}Ne/^{21}Ne)$ necesaria para obtener el factor S en el (1.129) es muy diferente a la correspondiente a los meteoritos pétreos. Como veremos, normalmente se prefiere realizar la datación del tiempo de exposición en meteoritos metálicos a partir de medidas sobre el ^{3}He producido por efecto de la radiación cósmica.

Tabla 1.21. Proporciones necesarias para el cálculo de las concentraciones de ^{21}Ne y ^{22}Ne de origen consmogénico

	$p_{cap}(^{21}Ne/^{22}Ne)$	$p_{cap}(^{20}Ne/^{22}Ne)$	$p_{cos}(^{20}Ne/^{22}Ne)$
$p_{cap}(^{20}Ne/^{36}Ar)<1$	0,04	8,46	0,8
$p_{cap}(^{20}Ne/^{36}Ar)>1$	0,031	12,4	0,8

Tabla 1.22. El factor G según el tipo de condrita y el gas noble empleado para realizar la datación (Eugster, 1988)

Tipo de condrita	$G(^{3}He)$	$G(^{21}Ne)$	$G(^{38}Ar)$
CI	1,01	0,67	0,75
CM	1,00	0,79	0,88
CO	0,99	0,96	1,03
CV	0,99	0,96	1,10
H	0,98	0,93	1,08
L	1,00	1,00	1,00
LL	1,00	1,00	1,00
EH	0,97	0,78	0,98
EL	1,00	0,96	0,89

1.2.3.2. Helio-3

Para datar el tiempo de exposición de meteoritos pétreos a partir de medidas de ^{3}He, la Expresión general (1.127) sigue siendo válida, aunque los factores F y S vienen dados por expresiones diferentes (Eugster, 1988; Herzog, 2011):

$$F=\frac{2{,}66-0{,}00961\left[C_{m}(\mathrm{Ti})+C_{m}(\mathrm{Cr})+C_{m}(\mathrm{Mn})+C_{m}(\mathrm{Fe})+C_{m}(\mathrm{Ni})\right]}{2{,}66-0{,}00961\left[C_{\text{c-L}}(\mathrm{Ti})+C_{\text{c-L}}(\mathrm{Cr})+C_{\text{C-L}}(\mathrm{Mn})+C_{\text{c-L}}(\mathrm{Fe})+C_{\text{c-L}}(\mathrm{Ni})\right]} \qquad (1.135)$$

$$S = 2{,}09 - 0{,}43\, p_{\cos}\left({}^{22}\mathrm{Ne}/{}^{21}\mathrm{Ne}\right) \tag{1.136}$$

tomando para la constante A el valor promedio $1{,}61\times10^{-8}$ cm^3 STP g^{-1} Ma^{-1}. En el caso del ^{3}He suele verificarse la particularidad de que las componentes radiactiva (rad) y de captura (cap) en la Ecuación (1.130) relativa al ^{3}He son despreciables, por lo que la concentración total de la muestra [^{3}He] coincide en ese caso con la de origen cosmogénico $[^3\mathrm{He}]_{\cos}$. Debe tenerse en cuenta que, a pesar de tratarse de meteoritos pétreos, el factor F se obtiene a través de los elementos metálicos de la composición química en minerales presentes en el meteorito como el olivino y piroxeno.

En el cálculo de la tasa de producción de ^{3}He en 10^{-8} cm^3 STP g^{-1} Ma^{-1} en condritas puede aplicarse directamente la ecuación (Eugster, 1988):

$$P_E = G \times \left[2{,}09 - 0{,}43\, p_{\cos}\left({}^{22}\mathrm{Ne}/{}^{21}\mathrm{Ne}\right)\right] \tag{1.137}$$

pudiendo el factor G tomar valores distintos, de acuerdo con la Tabla 1.22, dependiendo del tipo de condrita.

Ciertos meteoritos, como consecuencia del calentamiento solar, pueden perder parte de su concentración en ^{3}He, lo que suele repercutir en dataciones de edades menores que las correspondientes al ^{21}Ne. Para verificar dichas pérdidas se representa gráficamente la proporción ^{3}He/^{21}Ne en función de la proporción ^{22}Ne/^{21}Ne, ambos de origen cosmogénico. De dicha representación se obtiene una recta denominada Recta de Bern (Bern Line) (Eberhardt y col., 1966; Nishiizumi y col., 1980; Masarik y col., 2001). Las muestras del mismo meteorito que sistemáticamente caen por debajo de dicha recta suelen indicar una pérdida del ^{3}He de origen cosmogénico por calentamiento solar[221].

1.2.3.3. Argón-38

Para calcular la tasa de producción de ^{38}Ar en meteoritos pétreos, aplicaremos, al igual que en otros gases nobles vistos anteriormente, la Ecuación general (1.127), en la que las expresiones relativas a los factores F y S son de la forma (Herzog, 2011):

$$F = \frac{11\,C_{\mathrm{m}}(\mathrm{K}) + 1{,}58\,C_{\mathrm{m}}(\mathrm{Ca}) + 0{,}33\left(C_{\mathrm{m}}(\mathrm{Ti}) + C_{\mathrm{m}}(\mathrm{Cr}) + C_{\mathrm{m}}(\mathrm{Mn})\right) + 0{,}086\left(C_{\mathrm{m}}(\mathrm{Fe}) + C_{\mathrm{m}}(\mathrm{Ni})\right)}{11\,C_{\mathrm{c\text{-}L}}(\mathrm{K}) + 1{,}58\,C_{\mathrm{c\text{-}L}}(\mathrm{Ca}) + 0{,}33\left(C_{\mathrm{c\text{-}L}}(\mathrm{Ti}) + C_{\mathrm{c\text{-}L}}(\mathrm{Cr}) + C_{\mathrm{c\text{-}L}}(\mathrm{Mn})\right) + 0{,}086\left(C_{\mathrm{c\text{-}L}}(\mathrm{Fe}) + C_{\mathrm{c\text{-}L}}(\mathrm{Ni})\right)} \tag{1.138}$$

$$S = 2{,}706 - 1{,}537\, p_{\cos}\left({}^{22}\mathrm{Ne}/{}^{21}\mathrm{Ne}\right) \tag{1.139}$$

y donde la constante de normalización A toma el valor $0{,}0462\times10^{-8}$ cm^3 STP g^{-1} Ma^{-1}.

Para obtener la tasa de producción de ^{38}Ar en 10^{-8} cm^3 STP g^{-1} Ma^{-1} en condritas puede aplicarse directamente la ecuación de Eugster (1988):

$$P_E = G \times \left[0{,}125 - 0{,}071\, p_{\cos}\left({}^{22}\mathrm{Ne}/{}^{21}\mathrm{Ne}\right)\right] \tag{1.140}$$

en la que el valor numérico del factor G se obtiene directamente de la Tabla 1.22.

Con frecuencia suele medirse la proporción ^{36}Ar/^{38}Ar con objeto de determinar si el argón es de origen cosmogénico o surgió por captura durante la formación del meteorito. En caso de ser de

[221] Este método no es 100% infalible puesto que, una historia de exposición compleja o una atenuación muy elevada de la radiación cósmica en el seno del meteorito pueden producir efectos similares en la gráfica.

origen cosmogénico, dicha proporción se encuentra en el intervalo entre 0,63 y 0,65, mientras que si su origen fue por captura, la proporción está entre 5,32 y 5,36. Análogamente a la proporción $^{3}He/^{21}Ne$, la proporción $^{3}He/^{38}Ar$ es también indicadora de pérdidas de ^{3}He como consecuencia de un calentamiento solar. Por ejemplo, en el estudio de la siderita de Chinguetti (Mauritania), llevado a cabo por Welten y col. (2001a), la proporción obtenida $p_{cos}(^{3}He/^{38}Ar)=16{,}0$ parece indicar que el meteroide original no perdió ^{3}He como consecuencia del calentamiento solar. En el mismo sentido, es de resaltar el estudio realizado por Leya y col. (2001) sobre las proporciones de $^{3}He/^{21}Ne$ y $^{3}He/^{38}Ar$ en 17 H-condritas.

La representación de la proporción $^{38}Ar/^{21}Ne$ en función de $^{4}He/^{21}Ne$ suele emplearse en meteoritos metálicos como indicador de la capacidad atenuadora del meteroide original a la radiación cósmica. En este sentido, Welten y col. (2001a) han ajustado una curva característica $^{38}Ar/^{21}Ne$ en función de $^{4}He/^{21}Ne$ para meteoritos metálicos, empleando para ello los datos experimentales obtenidos por Voshage y Feldmann (1978) y Lavielle y col. (1999).

1.2.3.4. El modelo de Singer-Nier para meteoritos de hierro

Voshage (1984) ha sido el precursor de esta denominación para un modelo, continuación del inicial propuesto por Signer y Nier (1960), que pretende determinar la distribución espacial de isótopos de gases nobles de origen cosmogénico en meteroides de hierro de geometría esférica. A pesar de las enormes simplificaciones adoptadas por el modelo, de éste pueden extraerse conclusiones relevantes sobre el tamaño original del meteroide anteriormente a su entrada en la atmósfera y la profundidad a la que se encontraba la muestra analizada en el meteroide original.

Supondremos que la radiación cósmica incide perpendicularmente, y sin una dirección preferencial, sobre la superficie esférica de una gran bola de hierro. Denominaremos P_i (i=3,4,21,38) a las tasas de producción por espalación de los nucleidos ^{3}He, ^{4}He, ^{21}Ne y ^{38}Ar. Sabiendo que la creación de estos nucleidos dentro de la bola de hierro decrece exponencialmente con la profundidad D, si denotamos por μ_P y μ_S los coeficientes de atenuación de la radiación cósmica primara y secundaria, tenemos que:

$$P_i = a_i\left[\mathrm{e}^{-\mu_P D} - b_i \mathrm{e}^{-\mu_S D}\right] \tag{1.141}$$

Teniendo en cuenta que la radiación cósmica incide sobre la esfera perpendicularmente, para obtener las tasas de producción en un punto determinado P dentro del meteroide, tenemos que integrar según los ángulos θ y φ (Fig. 1.16), obteniendo la ecuación:

$$P_i = 2\pi a_i\left[\int_0^{\pi} \mathrm{e}^{-\mu_P l} f(\rho,\theta)\,\mathrm{sen}\,\theta\,\mathrm{d}\theta - b_i \int_0^{\pi} \mathrm{e}^{-\mu_S l} f(\rho,\theta)\,\mathrm{sen}\,\theta\,\mathrm{d}\theta\right] \tag{1.142}$$

siendo

$$l = R\left(1+\rho^2 - 2\rho\cos\theta\right)^{1/2} \tag{1.143a}$$

$$f(\rho,\theta) = (R/l)^2 \cos\varepsilon \tag{1.143b}$$

$$\cos\varepsilon = (1-\rho\cos\theta)/(1+\rho^2-2\rho\cos\theta)^{1/2} \tag{1.143c}$$

Para ajustar las constantes a_i, b_i μ_P, μ_S y variables R, l del modelo pueden emplearse, según argumenta Voshage (1984), datos procedentes de muestras de meteoritos de distintos tamaños y

edades de exposición. En particular, Voshage (1984) ha utilizado valores procedentes del meteorito de Grant (Nuevo México) para obtener los coeficientes de atenuación μ_P =0,0383 cm^{-1}, μ_S =0,0487 cm^{-1}. Para ello, supone para el meteorito de Grant una edad de exposición de 695 Ma, una masa preatmosférica de m_G= 2000 kg y un radio preatmosférico de R_G=39,4 cm.

En una primera fase del estudio, Voshage (1984) pretende demostrar que el modelo de Singer-Nier es consistente con los resultados experimentales. Para ello, verifica si el comportamiento funcional calculado por el modelo de las proporciones ^{3}He/^{4}He, ^{3}He/^{38}Ar, ^{4}He/^{38}Ar y ^{38}Ar/^{21}Ne en función de ^{4}He/^{21}Ne, a distintas profundidades del metorito, reproduce los resultados experimentales. Adoptando una notación más general para la ecuación (1.142)

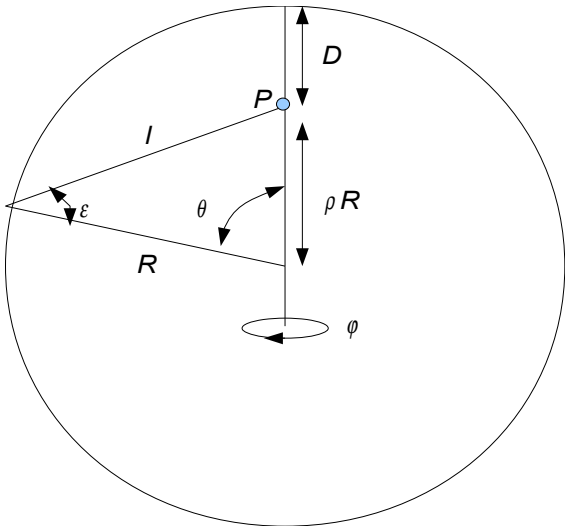


Fig.1.16. Geometría de incidencia de la radiación cósmica en un meteoroide esférico de hierro

$$P_i(n,\rho)=A_i\left[I_P(n,\rho)-B_i I_S(n,\rho)\right] \tag{1.144}$$

en la que n es la relación entre las masas preatmosférica y actual, es decir, $n=m/m_G$, puede demostrarse que:

$$p\left(^3\mathrm{He}/^4\mathrm{He}\right)=\frac{A_3}{A_4}\frac{B_3-B_{21}}{B_4-B_{21}}+\frac{A_3}{A_{21}}\frac{B_4-B_3}{B_4-B_{21}}\frac{1}{p\left(^4\mathrm{He}/^{21}\mathrm{He}\right)} \tag{1.145a}$$

$$p\left(^{38}\mathrm{Ar}/^{21}\mathrm{Ne}\right)=\frac{A_{38}}{A_{21}}\frac{B_4-B_{38}}{B_4-B_{21}}+\frac{A_{38}}{A_4}\frac{B_{38}-B_{21}}{B_4-B_{21}}p\left(^4\mathrm{He}/^{21}\mathrm{He}\right) \tag{1.145b}$$

$$p\left(^3\mathrm{He}/^{38}\mathrm{Ar}\right)=\frac{A_3A_4\left(B_4-B_3\right)+A_3A_{21}\left(B_3-B_{21}\right)p\left(^4\mathrm{He}/^{21}\mathrm{He}\right)}{A_4A_{38}\left(B_4-B_{38}\right)+A_{21}A_{38}\left(B_{38}-B_{21}\right)p\left(^4\mathrm{He}/^{21}\mathrm{He}\right)} \tag{1.145c}$$

$$p\left({}^{4}\mathrm{He}/{}^{38}\mathrm{Ar}\right)=\frac{A_3 A_4\left(B_4-B_3\right)+A_4 A_{21}\left(B_4-B_{21}\right)p\left({}^{4}\mathrm{He}/{}^{21}\mathrm{He}\right)}{A_3 A_{38}\left(B_{38}-B_3\right)+A_{21} A_{38}\left(B_{38}-B_{21}\right)p\left({}^{4}\mathrm{He}/{}^{21}\mathrm{He}\right)} \qquad (1.145d)$$

De estas relaciones pueden obtenerse curvas que se encuentran en relativo buen acuerdo con los resultados experimentales.

Como utilidades del modelo de Singer-Nier destacaremos: la posibilidad de determinar el tamaño original del meteroide y la determinación de la profundidad de la muestra extraída. Para ello, una vez determinado el tiempo de exposición *t* por un procedimiento alternativo, se procede a calcular los valores de *R* y *D* a partir de la proporción $^{4}He/^{21}Ne$. Voshage (1984) ha calculado los valores de *R* y *D* para 67 meteoritos.[222]

1.2.3.5. Detección de anomalías en la proporción de gases nobles en meteoritos

Antes de proceder a realizar cualquier datación del tiempo de exposición en un meteorito metálico, Voshage (1982) ha señalado la conveniencia de realizar un estudio con representaciones de $^{3}He/^{4}He$ en función de $^{4}He/^{21}He$ (en caso de inexistencia de ^{38}Ar), $^{3}He/^{4}He$ en función de $^{4}He/^{38}Ar$ (en caso de inexistencia de ^{21}Ne), $^{38}Ar/^{21}Ne$ en función de $^{3}He/^{21}Ne$ (en caso de inexistencia de ^{4}He) o $^{4}He/^{38}Ar$ en función de $^{4}He/^{21}Ne$ (en caso de inexistencia de ^{3}He), con el fin de detectar posibles anomalías en la generación de isótopos de gases nobles en meteoritos de hierro.

Destacaremos los estudios generales de Crabb y Anders (1981) y Mazor y col. (1970) sobre las proporciones de isótopos de gases nobles de origen cosmogénico en condritas carbonatadas y de enstatita.

1.2.3.6. Métodos de medida de gases nobles en meteoritos

Una descripción bastante detallada sobre el equipo empleado y la preparación de muestras de isótopos de gases nobles de origen cosmogénico en meteoritos de hierro puede encontrarse en el trabajo de Lavielle y col. (1999). Para la medida del helio, neón y argón, los autores emplearon un espectrómetro de masas VG Micromass 1202. Se trataba de un espectrómetro de masas de relación de isótopos (Isotope-Ratio Mass Spectrometer, IRMS) especialmente diseñado para medir mezclas de isótopos estables fundamentalmente en muestras de gases ligeros.[223]

Previamente a la medida, las muestras de meteoritos se sometieron a una limpieza ultrasónica en alcohol etílico y acetona. Con el fin de extraer los gases procedentes de la atmósfera terrestre, se procedió a disolver la capa más superficial con ácido nítrico (HNO_3) al 10%. A continuación, se lavaron las muestras en un baño ultrasónico de agua destilada y en etanol. Seguidamente, se realizó una segunda extracción de los gases atmosféricos calentando la muestra a 80-90ºC en el sistema de extracción de gases durante 3-5 días. Llevada a cabo esta operación, se transfirieron las muestras a crisoles de molibdeno y wolframio, para proceder posteriormente a fundirlas muestras a 1750-1800ºC y extraer los gases mediante bombardeo de electrones. Para la limpieza de los gases nobles, estos se sometieron a la acción de getters metálicos[224] de titanio, aluminio-circonio y paladio.

[222] En su estudio Voshage proporciona la masa original del meteorito. En realidad, conociendo *R* y la densidad del hierro (7,8 gcm^{-3}), resulta inmediato determinar la masa total del meteroide original, si suponemos que era esférico.

[223] El esquema de funcionamiento de un IRMS considera ionizar el gas, acelerar los iones formando un haz, separar en haces distintos los iones diferentes mediante un campo magnético, aprovechando su distinta relación carga/masa, y detectar los haces separadamente mediante detectores (copa) de Faraday o con un multiplicador de electrones. Una variante de los IRMS permite medir muestras sólidas. Se trata de la denominada espectrometría de masas por ionización térmica (Thermal Ionization Mass Spectrometry, TIMS).

Previamente a la medida de la muestra de gases nobles se añadieron patrones de isótopos enriquecidos[225] de argón (^{36}Ar: ^{38}Ar: ^{40}Ar=1:0,00055:0,0426), de helio (^{3}He:^{4}He=1:0,5388) y de neón (^{20}Ne:^{21}Ne:^{22}Ne=0,4087:0,1800:1). Para separar los distintos gases nobles de helio, neón y argón se recurrió a una separación criogénica basada en sus distintos puntos de fusión y ebullición.[226] Según han precisado Lavielle y col. (1999), las incertidumbres de las medidas de la concentración de los distintos isótopos de los gases nobles se situaban entre el 2% y el 4% (2σ).

Aunque la técnica descrita por Lavielle y col. (1999) se centra en meteoritos metálicos, la extracción y medida de los isótopos estables de gases nobles como helio, neón y argón, (conjuntamente con kriptón y xenón) en otro tipo de meteoritos es bastante similar (Mazor y col., 1970).

1.2.3.7. Ejemplos de datación de tiempos de exposición con gases nobles

Como ejemplos de dataciones de tiempos de exposición en meteoritos, basadas en medidas de concentraciones de gases nobles, destacaremos el trabajo de Mazor y col. (1970), en lo que se refiere a condritas carbonatadas, el trabajo de Wang y col. (2003), sobre dos condritas encontradas en la Antártida, y la publicación de Matsumoto y col. (2002), sobre la condrita de Kobe (Japón). En este último trabajo se realizan dataciones adicionales del tiempo de exposición con isótopos de gases nobles de mayor número atómico como: ^{83}Kr y ^{126}Xe. Las tasas de producción para estos isótopos en condritas las proporciona Eugster (1988). Para ^{83}Kr tenemos que:

$$P_E = 0{,}0196 \times G \times \left[0{,}62\, p_{\cos}\left({}^{22}\mathrm{Ne}/{}^{21}\mathrm{Ne}\right) - 0{,}53\right]^{-1} \quad , \qquad (1.146)$$

mientras que para ^{126}Xe resulta:

$$P_E = G \times \left[0{,}0174 - 0{,}0094\, p_{\cos}\left({}^{22}\mathrm{Ne}/{}^{21}\mathrm{Ne}\right)\right] \qquad (1.147)$$

siendo G el valor de la Tabla 1.23 correspondiente al tipo de condrita a analizar. Conviene tener presente, no obstante, que las unidades adoptadas para la tasa de producción en las Ecuaciones (1.146) y (1.147) son 10^{-12} cm^3 STP g^{-1}, discrepando sensiblemente de las unidades empleadas para las ecuaciones de ^{3}He, ^{21}Ne y ^{38}Ar, las cuales se expresan en 10^{-8} cm^3 STP g^{-1}.

Leya y col. (2008) han analizado la influencia de los gases nobles incorporados por el viento solar en la datación del tiempo de exposición de un meteorito de Frontier Mountain (Antartida).[227]

---

[224] El uso de materiales getter considera la propiedad que tienen ciertos materiales de capturar gases mediante absorción, adsorción o oclusión. En particular, la oclusión consiste en la absorción de un gas de forma tal que átomos o moléculas del gas ocupan posiciones intersticiales en la red cristalina del metal. Por ejemplo, el paladio es capaz de ocluir el hidrógeno. Este fenómeno se emplea con asiduidad en tecnología de ultra-alto-vacio (Ultra High Vacuum, UHV) o para purificar gases nobles.

[225] Estos patrones de isótopos se denominan 'spikes', los cuales ya hemos descrito con anterioridad.

[226] Los puntos de ebullición del Ar, Ne y He son respectivamente 87 K, 27 K y 4,5 K.

[227] El emplazamiento de hielo azul de Frontier Mountain en la Antartida es un yacimiento de meteoritos de importancia, en donde, desde su descubrimiento en 1984 hasta el 2002, se han extraído 472 especímenes de meteoritos (Folco y col., 2002).

Tabla 1.23. El factor *G* según el tipo de condrita y el gas noble empleado para realizar la datación (Eugster, 1988)

Tipo de condrita	$G(^{83}Kr)$	$G(^{126}Xe)$
CI	1,71	0,66
CM	0,94	0,93
CO	1,02	1,18
CV	1,13	1,40
H	1,00	1,00
L	1,00	1,00
LL	1,00	1,00
EH	0,75	0,72
EL	0,8	0,72

1.2.4. Datación del tiempo de exposición empleando la relación entre un isótopo radiactivo y uno estable, ambos de origen cosmogénico

Para realizar dataciones del tiempo de exposición a partir de la relación de un isótopo radiactivo y uno estable nos basaremos en la Ecuación (1.120), en la que supondremos que la relación de secciones eficaces de producción σ_E/σ_R es equivalente a la relación de tasas de producción P_E/P_R. Un aspecto esencial a considerar es el sistema de unidades empleado para expresar las concentraciones del isótopo estable y el radiactivo. Por un lado, tenemos en cuenta que la concentración del isótopo radiactivo (en at g^{-1}) es $7{,}588\times10^8$ veces la actividad del radioisótopo (en dpm kg^{-1}) multiplicado por su periodo de semidesintegración $T_{1/2}$ en años. Por otro, debemos conocer que la relación de concentraciones del estable (en at g^{-1}) respecto al radiactivo (en at g^{-1}) es 354,1 veces la relación entre la concentración del estable (en 10^{-8} cm^3 STP g^{-1}) y la actividad específica del radiactivo (en dpm kg^{-1}) dividido por su periodo de semidesintegración $T_{1/2}$ en años.

1.2.4.1. Tiempo de exposición a partir de la relación $^{26}Al/^{21}Ne$

Una relación bastante empleada en la datación del tiempo de exposición a la radiación cósmica de meteoritos es $^{26}Al/^{21}Ne$, que tiene como ventaja fundamental su escasa dependencia respecto a la atenuación de la radiación cósmica en el propio meteoroide, también llamado efecto de blindaje. Para realizar la datación del tiempo de exposición partiremos, como hemos dicho anteriormente, de la Ecuación (1.120), para la cual transformaremos la notación general de los subíndices estable *E* y radiactivo *R* por la correspondiente a ^{26}Al y ^{21}Ne. De esta forma la Ecuación (1.120) quedará como:

$$\frac{C_{21}}{C_{26}}=\frac{P_{21}}{P_{26}}\left(\frac{t}{1-e^{-\lambda_{26}t}}\right)\lambda_{26} \qquad (1.148)$$

La relación entre las tasas de producción P_{21}/P_{26} tiene por valor aproximado para L-condritas 2,6 (at/at) (Leya y col., 2000; Masarik y Reedy, 1994). Por tanto,

$$\frac{t}{1-e^{-\lambda_{26}t}}=354{,}1\times\frac{1}{T_{1/2}}\frac{1}{\lambda_{26}}\frac{P_{26}}{P_{21}}\frac{C_{\cos}(^{21}Ne)}{A(^{26}Al)}=510{,}9\times\frac{P_{26}}{P_{21}}\frac{C_{\cos}(^{21}Ne)}{A(^{26}Al)}$$

$$=197\times\frac{C_{\cos}\left(^{21}\mathrm{Ne}\right)}{A\left(^{26}\mathrm{Al}\right)} \tag{1.149}$$

en la que la actividad específica de ^{26}Al se expresa en dpm kg^{-1} y la concentración de ^{21}Ne en 10^{-8} cm^3 STP g^{-1}. En el caso frecuente que se verifique t>>$1/\lambda_{26}$, la ecuación podría simplificarse de forma que:

$$t\approx 197\times\frac{C_{\cos}\left(^{21}\mathrm{Ne}\right)}{A\left(^{36}\mathrm{Ar}\right)} \tag{1.150}$$

Según el modelo de Graf y col. (1990), la relación de las tasas de producción P_{21}/P_{26} en cualquier meteorito puede correlacionarse con la proporción ^{22}Ne/^{21}Ne según la expresión:

$$\frac{P_{26}}{P_{21}}=E+F\times\left[p_{\cos}\left(\frac{^{22}\mathrm{Ne}}{^{21}\mathrm{Ne}}\right)-1{,}11\right] \tag{1.151}$$

en la que E y F son constantes a determinar. Welten y col. (2004) proporcionan para dichas constantes los valores E=0,375 y F=0,20. Estos discrepan sensiblemente de los propuestos anteriormente por Graf y col. (1990), E=0,37 y F= -0,4. En su trabajo, Welten y col. (2004) también hacen la observación de que, para meteroides de radio mayor que 60 cm, existe una sistemática entre la discrepancia entre las dataciones realizadas a partir de la concentración de origen cosmogénico del isótopo del gas noble ^{21}Ne y a partir de la relación ^{26}Al/^{21}Ne. En meteoritos grandes suele obtenerse aproximadamente un factor 2 entre ambas dataciones. Dicho de otra forma, t(^{21}Ne)/t(^{26}Al/^{21}Ne)~2.

Welten y col. (2011a) han realizado medidas de los porcentajes $^{26}\mathrm{Al}_{\mathrm{piedra}}/^{26}\mathrm{Al}_{\mathrm{metal}}$ con objeto de obtener información sobre el tamaño del meteroide antes de su entrada en la atmósfera. Dicha relación en las condritas estudiadas procedentes del Queen Alexandra Range (Antártida) es de un factor 20-40. Puesto que el metal constituye mucho mejor blindaje que la piedra frente a la radiación cósmica, una proporción tan grande viene a indicar que el mecanismo de generación del ^{26}Al es diferente dependiendo del material. El ^{26}Al se forma en la parte metálica del meteroide como consecuencia de la radiación primaria (protones), mientras que en la parte pétrea se origina a partir de la radiación secundaria (neutrones y protones secondarios). Asimismo, la proporción $^{26}\mathrm{Al}_{\mathrm{piedra}}/^{26}\mathrm{Al}_{\mathrm{metal}}$ aumeta con el tamaño del meteroide originario. El estudio de dicha proporción ha permitido a Welten y col. (2011) afirmar que 13 de los meteoritos analizados pertenecen a un mismo meteroide de gran tamaño.

1.2.4.2. Tiempo de exposición a partir de la relación ^{10}Be/^{21}Ne

El procedimiento de datación a partir de la relación ^{10}Be/^{21}Ne es idéntico a lo expuesto en el apartado anterior. Sin embargo, la relación entre las tasas de producción P_{21} y P_{10}, de valor aproximado de 6,6 (at/at) (Leya y col., 2000; Graf y col., 1990), suele estar sujeta a discrepancias mayores que P_{21}/P_{26}, si se realiza una comparativa entre las aportaciones de distintos autores. Realizando las transformaciones adecuadas en la Ecuación (1.149) obtendríamos:

$$\frac{t}{1-\mathrm{e}^{-\lambda_{26}t}}=77{,}4\times\frac{C_{\cos}\left(^{21}\mathrm{Ne}\right)}{A\left(^{10}\mathrm{Be}\right)} \tag{1.152}$$

la cual, en el caso frecuente de que t>>$1/\lambda_{10}$, quedaría como:

$$t \approx 77{,}4 \times \frac{C_{\cos}\left({}^{21}\mathrm{Ne}\right)}{A\left({}^{10}\mathrm{Be}\right)} \tag{1.153}$$

Welten y col. (2004) han establecido la ecuación equivalente a (1.154) relativa al ^{10}Be que sigue:

$$\frac{P_{10}}{P_{21}} = 0{,}138 + 0{,}17 \times \left[p_{\cos}\left(\frac{{}^{22}\mathrm{Ne}}{{}^{21}\mathrm{Ne}} \right) - 1{,}11 \right] \tag{1.154}$$

para cuya deducción de las constantes, E=0,138 y F=0,17, se han empleado hasta un total de 32 condritas procedentes del Dar al Gani (Libia). Estos valores son sensiblemente diferentes a los propuestos por Graf y col. (1990) de E=0,140 y F=0,02.

Welten y col. (2011) han estudiado la proporción $^{10}\mathrm{Be}_{\mathrm{piedra}}/^{10}\mathrm{Be}_{\mathrm{metal}}$ en condritas procedentes del Queen Alexandra Range (Antártida). La proporción obtenida, entre 5,0 y 8,2, es indicadora, como en el caso del ^{26}Al, de que el mecanismo de generación del ^{10}Be es en la parte pétrea difiere del de la parte metálica, pudiéndose emplear esta proporción como indicador del tamaño original del meteroide.

1.2.4.3. Tiempo de exposición a partir de la relación ^{81}Kr/^{83}Kr

Este método, desarrollado inicialmente por Marti (1967), precisa no sólo conocer la actividad específica del ^{81}Kr y la concentración de ^{83}Kr, sino también las secciones eficaces de ciertas reacciones nucleares. Adaptando la Ecuación (1.148) a los nucleidos ^{81}Kr y ^{83}Kr obtenemos:

$$\frac{C_{83}}{C_{81}} = \frac{P_{83}}{P_{81}} \left(\frac{t}{1 - \mathrm{e}^{-\lambda_{81} t}} \right) \lambda_{81} \tag{1.155}$$

Si expresamos las concentraciones de ^{83}Kr y ^{81}Kr en 10^{-12} cm^3 STP g^{-1}, tal y como hace Eugster (1988), tendremos que:

$$\frac{t}{1 - \mathrm{e}^{-\lambda_{81} t}} = \frac{1}{\lambda_{81}} \frac{P_{81}}{P_{83}} \frac{C_{\cos}\left({}^{83}\mathrm{Kr}\right)}{C_{\cos}\left({}^{81}\mathrm{Kr}\right)} \tag{1.156}$$

Para obtener la relación entre las tasas de producción P_{81}/P_{83} se han propuesto hasta tres ecuaciones (Miura y Nagao, 1992), cuyas condiciones de aplicabilidad describiremos a continuación:

$$\frac{P_{81}}{P_{83}} = \frac{0{,}95}{2} \left[p_{\cos}\left(\frac{{}^{80}\mathrm{Kr}}{{}^{83}\mathrm{Kr}} \right) + p_{\cos}\left(\frac{{}^{82}\mathrm{Kr}}{{}^{83}\mathrm{Kr}} \right) \right] \tag{1.157a}$$

$$\frac{P_{81}}{P_{83}} = 1{,}262\, p_{\cos}\left(\frac{{}^{78}\mathrm{Kr}}{{}^{83}\mathrm{Kr}} \right) + 0{,}381 \tag{1.157b}$$

$$\frac{P_{81}}{P_{83}} = 0{,}562\, p_{\cos}\left(\frac{^{22}\mathrm{Ne}}{^{21}\mathrm{Ne}}\right) - 0{,}029 \qquad (1.157c)$$

La Ecuación (1.157a) procede del análisis realizado por Marti (1967) sobre una muestra de plata sometida a un flujo de protones de 540 MeV. Esta ecuación nos indica que la producción de ^{81}Kr de origen cosmogénico es el promedio de producción de ^{80}Kr y ^{82}Kr, aplicando un factor de corrección de 0,95. Aunque este factor se ha obtenido experimentalmente en el laboratorio a partir de una muestra de plata, con rigor debería tener en cuenta la producción de kripton a partir de trazas de elementos como el rubidio, estroncio, itrio y circonio, presentes en el meteorito. En un intento por verificar la viabilidad de la Ecuación (1.157a), en muestras más aproximadas a la realidad, Gilabert y col. (2002) han simulado en el laboratorio la producción de kriptón y xenón irradiando una esfera de gabro[228] de 25 cm de radio con protones de 1,6 GeV.

Strashnov y Gilmour (2011) han ensayado con éxito la Ecuación (1.157a), empleado para realizar las medidas un espectrómetro de masas especialmente diseñado para este propósito. Se trata del denominado espectrómetro de masas de ionización por resonancia (Resonance Ionization Mass Spectrometer, RIMS), del que hablaremos más adelante. En particular, el trabajo de Strashnov y Gilmour (2011) considera la datación del tiempo de exposición de 4 eucritas (Bereba, Pasmonte, Siux County, Stannern)[229], un tipo especial de acronitas de la familia HED, que ya hemos mencionado con anterioridad. Partiendo de (1.156) y de (1.157a), estos autores han conseguido simplificar el método de datación, proponiendo la ecuación siguiente:

$$t = 0{,}152\left[p_{\cos}\left(\frac{^{80}\mathrm{Kr}}{^{81}\mathrm{Kr}}\right) + p_{\cos}\left(\frac{^{82}\mathrm{Kr}}{^{81}\mathrm{Kr}}\right)\right] \qquad (1.158)$$

en la que el tiempo t se expresa en Ma. Con objeto de comprobar la viabilidad de la Ecuación (1.158), Strashnov y Gilmour (2011) han representado gráficamente la proporción de origen cosmogénico de ^{80}Kr/^{81}Kr en función de ^{82}Kr/^{81}Kr para las 4 eucritas estudiadas. Con ello han comprobando que los datos se ajustan a una recta de pendiente, P_{80}/P_{82}=0,61, que coincide con bastante exactitud con el valor de 0,64 propuesto por Eugster y col. (2002) para 7 meteoritos marcianos (Los Angeles, Queen Alexandra Range, Shergotty, Zagami, Nakhla, Chassigny y Allan Hills 84001).

La Ecuación (1.157b) procede del análisis de rocas lunares transportadas a la Tierra por la misión espacial Apollo 12 (Marti y Lugmair, 1971), y se emplea en el estudio de meteoritos para los que la Ecuación (1.157a) no resulta satisfactoria. Es el caso de meteoritos con un contenido no despreciable de ^{81}Br, el cual puede dar lugar a ^{81}Kr por activación neutrónica. Eugster y col. (2002) han aplicado con éxito esta ecuación[230] para datar 7 meteoritos procedentes de Marte (Los Angeles, Queen Alexandra Range, Shergotty, Zagami, Nakhla, Chassigny, Allan Hills). Por su parte, Leya y Wieler (2003) han realizado dataciones del tiempo de exposición de 9 H-condritas (Bath, Canellas, Nassirah, Ochansk, Uberaba, Cereseto, Kerilis, Epinal, Allegan) y una L-condrita (Knahinya), aplicando las Ecuaciones (1.157a) y (1.157b). Para las H-condritas se han obtenido tiempos de exposición razonablemente similares a las resultantes de aplicar el método ^{36}Cl/^{36}Ar. Por lo que se refiere a la L-condrita, el tiempo de exposición es muy similar al obtenido por otros autores mediante éste y otros métodos alternativos (Graf y col., 1990; Lavielle y col., 1997). Asimismo,

[228] El gabro es un tipo de roca magmática de composición química similar al basalto. El gabro y el basalto suelen contener piroxeno $(Al,Mg,Fe,Mn,Cr,Sc,Ti)(Si,Al)_2O_6$, plagioclasa $(Na,Ca)(Si,Al)_3O_8$, anfibol $XSi_8O_{22}(OH)_2$ y olivino $(Mg,Fe)_2SiO_4$. Las rocas lunares son fundamentalmente de basalto o gabro.

[229] Puede obtenerse mayor información sobre estas acondritas en particular en el trabajo de Bogard (1995)

[230] En realidad, se ha aplicado una ecuación sensiblemente corregida, adaptada a meteoritos marcianos. Asimismo, para realizar la datación se ha tenido en cuenta que la relación P_{81}/P_{83} es aproximadamente un 7% menor en meteoritos marcianos que en rocas lunares.

Eugster y col. (1987b) han aplicado ambas Ecuaciones, (1.157a) y (1.157b), para determinar los tiempos de exposición de 4 condritas chinas (Zhaodong, Nan Yang Pao, Guangrao, Lunan). Las dataciones obtenidas mediante el método $^{81}Kr/^{83}Kr$ se han comparado con otros procedimientos como el ^{21}Ne y $^{10}Be/^{21}Ne$. Por otra parte, la Ecuación (1.157c), únicamente aplicable a L-condritas, se deduce a partir de (1.157a) y (1.157b) (Eugster, 1988). Esta permite obtener (1.146) (Eugster y col., 1987a), así como las Ecuaciones propias de otros gases nobles: (1.133) para el ^{21}Ne, (1.137) para el ^{3}He y (1.140) para el ^{38}Ar (Eugster, 1988).

Ya comprobamos que el ^{81}Kr, generado como consecuencia de la interacción de la radiación cósmica con la atmósfera terrestre, era relativamente poco abundante en la Tierra ($[^{81}Kr]\sim10^{-12}$). No ocurre así en los meteoritos que poseen concentraciones no despreciables de Rb, Sr, Y y Zr. En estos últimos la concentración $[^{81}Kr]$ puede llegar a ser hasta 10^{8} veces mayor. Esta mayor abundancia permite emplear equipos de medida menos sofisticados que los utilizados en medir la concentración $[^{81}Kr]$ en muestras naturales terrestres (AMS, ATTA). No obstante, la técnica de espectrometría de masas a emplear, aunque convencional en sus características esenciales, debe además de ser muy sensible, evitar en lo posible la interferencia de otros átomos y moléculas isóbaras al ^{81}Kr. La técnica RIMS se ha desarrollado con el fin de conseguir una diferenciación más selectiva de los distintos elementos que pueden componer una mezcla isobárica de iones. Dicha diferenciación es posible gracias a las diferencias en las energías de excitación e ionización de los isótopos isóbaros dependiendo del elemento. En el RIMS desarrollado por Strashnov y col. (2010), especialmente diseñado para medir kriptón en muestras de meteoritos, en una primera fase, los átomos desprendidos de la muestra por ablación láser entran en un recipiente de condensación, donde se condensan en un punto frío a 75 K.[231] Después de efectuar la desorción de los átomos condensados mediante luz láser de 1064 nm, los átomos de kriptón se excitan en dos etapas sucesivas mediante la acción combinada de luz ultravioleta de vacío[232] de 116,5 nm y luz láser de 558,1 nm, para finalmente conseguir ionizar los átomos empleando luz láser de 1064 nm.[233] Para medir la concentración absoluta y las relaciones isotópicas del kriptón, se ha ensamblado este sistema de producción de iones de kriptón a un espectrómetro de masas convencional, consistente en un acelerador de iones y un detector de tiempo de vuelo,[234] dotado, este último, de un par de placas microcanal (Micro-Channel Plate, MCP)[235]. Una ventaja evidente de esta forma de proceder, mencionada por Strashnov y col. (2010), es que únicamente son necesarios 18 mg de muestra, frente a los más de 400 mg que serían necesarios, en el caso de realizar medidas en un espectrómetro de masas convencional sin el sistema de ionización del RIMS.

[231] Las temperatura de fusión y ebullición del kriptón son 116 y 120 K, respectivamente. En particular, los autores mencionan que el sistema de refrigeración es por helio líquido.

[232] La longitud de onda de la luz utravioleta se encuentra comprendida entre los 15 nm y los 400 nm. Las fuentes de luz ultavioleta de vacío (Vacuum Ultra-Violet, VUV), como por ejemplo la unidad L8998 de Hamamatsu, combinan una lámpara de deuterio con una brida de vacío. La lámpara de deuterio incluye una ventana de fluoruro de magnesio (MgF_2) que permite insertar en vacío luz ultravioleta de hasta 115 nm. Otra fuente de luz VUV puede ser la radiación sincrotrón procedente de un acelerador circular de electrones.

[233] Un espectro VUV característico procedente de una lámpara de Kripton, donde se observan dos picos característicos en 118 y 123,6 nm, se muestra en el trabajo de Northway y col. (2007).

[234] Obsérvese que en este caso no es necesaria la utilización de un campo magnético para separar en haces distintos los isótopos de diferente relación carga/masa.

[235] Un detector de placa microcanal consiste en una lámina (generalmente circular) de unos 2 mm de espesor de un material de gran resistencia, que contiene una malla de millones de microtubos (de unos 10 μm de diámetro y espaciados 15 μm) paralelos entre si, y dispuestos perpendicularmente a la placa, formando un pequeño ángulo de unos 8º. La función de los microtubos es actuar como los dinodos de un multiplicador de electrones, mientras que su disposición, formando un ángulo de 8º, pretende conseguir que cualquier partícula que penetre en el microtubo perpendicularmente a la placa colisione con sus paredes (Wiza, 1979).

1.2.4.4. Tiempo de exposición a partir de la relación $^{36}Cl/^{36}Ar$

Al igual de como hemos procedido con otras relaciones, podemos adaptar la Ecuación (1.148) al caso particular de la relación $^{36}Cl/^{36}Ar$.

$$\frac{C_{\mathrm{Ar36}}}{C_{\mathrm{Cl36}}}=\frac{P_{\mathrm{Ar36}}}{P_{\mathrm{Cl36}}}\left(\frac{t}{1-\mathrm{e}^{-\lambda_{36}t}}\right)\lambda_{36} \tag{1.159}$$

Despejando ahora la parte temporal $t/\left(1-\exp\left(\lambda_{36}t\right)\right)$ y expresando las concentraciones del ^{36}Cl en dpm kg^{-1} y del ^{36}Ar en 10^{-8} cm^3 STP g^{-1}, tenemos que:

$$\frac{t}{1-\mathrm{e}^{-\lambda_{36}t}}=354{,}1\times\frac{1}{T_{1/2}}\frac{1}{\lambda_{36}}\frac{P_{\mathrm{Cl36}}}{P_{\mathrm{Ar36}}}\frac{C_{\cos}\left(^{36}\mathrm{Ar}\right)}{A\left(^{36}\mathrm{Cl}\right)}=510{,}9\times\frac{P_{\mathrm{Cl36}}}{P_{\mathrm{Ar36}}}\frac{C_{\cos}\left(^{36}\mathrm{Ar}\right)}{A\left(^{36}\mathrm{Cl}\right)} \tag{1.160}$$

Podemos ahora sustituir la constante de desintegración del ^{36}Cl por su valor numérico, $\lambda_{36}=\ln 2/T_{1/2}=2{,}30\times10^{-6}$ a^{-1} ($T_{1/2}=3{,}01\times10^{5}$ a) (Sharma y col., 1990)[236] y la relación $P_{\mathrm{cl36}}/P_{\mathrm{Ar36}}=0{,}835$ (at/at) (Lavielle y col., 1999), llegando a:

$$\frac{t}{1-\mathrm{e}^{-2{,}30\times10^{-6}t}}=427\times\frac{C_{\cos}\left(^{36}\mathrm{Ar}\right)}{A\left(^{36}\mathrm{Cl}\right)} \tag{1.161}$$

Respecto al factor 427, existen algunas pequeñas discrepancias entre autores que tienen que ver con la relación $P_{\mathrm{cl36}}/P_{\mathrm{Ar36}}$. De esta forma tenemos el valor de 430 propuesto por Albrecht y col. (2000) y el de 425 propuesto por Begemann y col. (1976). En el caso frecuente de que $t>>1/\lambda_{36}$, la Ecuación (1.161) podría simplificarse, quedando como:

$$t\approx427\times\frac{C_{\cos}\left(^{36}\mathrm{Ar}\right)}{A\left(^{36}\mathrm{Cl}\right)} \tag{1.162}$$

Lavielle y col. (1999) han comparado las dataciones de los tiempos de exposición mediante la relación $^{36}Cl/^{36}Ar$ de 17 meteoritos metálicos (Ainsworth, Bendego, Bohumilitz, Brownfield, Carlton, Grant, Huizopa, Lombard, Merceditas, Morradal, Nelson County, Norfolk, Picacho, Sacramento Mountain, Surprise Springs, Yanhuitlan, Yardymly) con las obtenidas mediante las relaciones $^{10}Be/^{21}Ne$ y $^{26}Al/^{21}Ne$. Los tiempos obtenidos por los tres métodos parecen estar de acuerdo respecto a la media dentro de un intervalo de $2\sigma=10\%$. En una datación similar, Michlovich y col. (1994) han comparado igualmente estos tres métodos en el caso de el meteorito de hierro Canyon Diablo (Arizona). Como complemento, en este trabajo se ha verificado que las actividades específicas medidas en muestras del meteorito coinciden con las simuladas mediante el código LAHET.

Nishiizumi y col. (1979) han proporcionado detalles sobre la preparación de muestras de ^{36}Cl de meteoritos para su medida por AMS. Los meteoritos pertenecían a la colección de meteoritos Yamato (Matsumoto, 1978; Yanai, 1978) encontrados por distintas expediciones

[236] El artículo de Sharma y col. (1990) está dedicado fundamentalmente al desarrollo de patrones para la medida de ^{36}Cl por AMS. En este trabajo se propone un periodo de semidesintegración del ^{36}Cl de 301.000 años, de acuerdo con los patrones del NIST. Este valor es el que parece adaptarse mejor a las medidas por AMS. Conviene señalar, no obstante, que las medidas radiométricas realizadas en el pasado discrepan sensiblemente del valor recomendado (Goldstein, 1966). Todo parece indicar que la utilización del AMS ha contribuido a determinar el valor más adecuado para el periodo de semidesintegración del ^{36}Cl.

japonesas a la Antártida. Puesto que Nishiizumi y col. (1979) pretenden medir, además del ^{36}Cl, el ^{10}Be y el ^{53}Mn, la separación química considera este aspecto. Los autores mencionan la importancia de una separación química adecuada para evitar la interferencia del isóbaro ^{36}S en las medidas. En primer lugar, y con objeto de disolver la troilita[237] (FeS), se somete a la fracción magnética[238] de la muestra del meteorito a untrasonidos en un baño en HCl 0,2 N. A continuación, se añaden portadores de cloro (cloruro de amonio, NH_4Cl), berilio (700 μg) y manganeso (200 μg), disueltos en HNO_3 1N y se calienta la disolución a 70-80ºC, separándose el material insoluble por filtración. Posteriormente, el hierro presente en la disolución se precipita en forma de hidróxido férrico ($Fe(OH)_3$), añadiendo a la disolución hidróxido de amonio (NH_4OH) y unas gotas de agua oxigenada (H_2O_2). Para separar el resto de metales, la disolución resultante se somete a digestión[239] calentando la muestra sobre una placa hasta obtener el menor volumen posible antes de que tenga lugar la precipitación. La separación de las fracciones correspondientes al berilio y al manganeso se consigue mediante centrifugación. Para seleccionar el cloro, la disolución se acidifica con HNO_3 y se evapora hasta conseguir la precipitación del cloruro de plata (AgCl) y el nitrato de plata ($AgNO_3$). Después de separar ambos mediante centrifugación, el AgCl se disuelve en NH_4OH y vuelve a precipitarse en HNO_3. El proceso se repite hasta 3 veces en ausencia de luz para evitar su descomposición. Finalmente, la muestra de AgCl se seca en un horno a 130ºC.

1.2.4.5. Tiempo de exposición a partir de la relación $^{41}Ca/^{38}Ar$

Fink y col. (1991) han determinado los tiempos de exposición de dos meteoritos metálicos (Treysa y Grant) empleando las actividades específicas de ^{41}Ca. Partiendo de relaciones como $^{41}Ca/^{42}Ca$, $^{41}Ca/^{43}Ca$ y $^{41}Ca/^{41}K$, y basándose en la Ecuación (1.120), proponen la ecuación siguiente para datar meteoritos:

$$\frac{t}{1-e^{-\lambda_{36}t}}=\frac{10^{12}}{7{,}588\times 10^{8}}\times\frac{1}{T_{1/2}}\frac{1}{\lambda_{41}}\frac{P_{41}}{P_x}\frac{C_{\cos}(x)}{A(^{41}\mathrm{Ca})}=1901\times\frac{P_x}{P_{41}}\frac{C_{\cos}(x)}{A(^{41}\mathrm{Ca})} \qquad (1.163)$$

en la que x denota cualquiera de los isótopos estables ^{42}Ca, ^{43}Ca o ^{41}K, el tiempo t se expresa en Ma, la concentración C en 10^{15} at kg^{-1} y la actividad específica A en dpm kg^{-1}. Después de adaptar la Ecuación (1.163) a la relación $^{41}Ca/^{40}K$, en la que como puede apreciarse, ambos isótopos son radiactivos, se obtiene:

$$\frac{t}{1-e^{-\lambda_{36}t}}=\frac{1}{\lambda_{40}}\ln\left[1-1901\times\frac{P_{41}}{P_{40}}\frac{C_{\cos}(^{40}\mathrm{K})}{A(^{41}\mathrm{Ca})}\lambda_{40}\right]^{-1} \qquad (1.164)$$

en la que las unidades empleadas son las mismas que en la Ecuación (1.163) y λ_{40} es la constante de desintegración del ^{40}K. Basándose en las expresiones para las secciones eficaces de espalación proporcionadas por Rudstam (1966), Fink y col. (1991) han podido calcular los valores númericos de las relaciones entre las tasas de producción. En particular, proponen: P_{40}/P_{41}=1,97, P_{41}/P_{41}=3,17, P_{42}/P_{41}=3,45 y P_{43}/P_{41}=3,91. Para verificar la viabilidad de estos valores, Fink y col. (1991)

[237] La troilita es un mineral dentro de la familia de los sulfuros exclusivo de los meteoritos y muy similar a la pirita (FeS_2)

[238] Se entiende por fracción magnética a la parte de la muestra, que después de pulverizada es atraída por un imán.

[239] Para mayor información sobre los procesos de digestión y análisis de metales pesados en disoluciones acuosas puede consultarse: Diaz de Santos (2006) o OPS/CEPIS/PUB/95.10 (1995). Existen ciertas diferencias entre los distintos métodos de digestión para la separación de metales pesados en materiales silíceos (Sun y col., 2001), para la separación de trazas de metales preciosos (Balcerzak, 2002) o para la separación y análisis de tierras raras (Krachler y col., 2002)

comparan el valor derivado de las relaciones anteriores $P(^{41}K)/P(^{40}K)$=1,61, con el proporcionado por otros autores: 1,5-1,7 (Arnold y col., 1961) y 1,59 (Voshage, 1967). Por otro lado, también comparan su aportación para $P(^{42}Ca)/P(^{43}Ca)$=0,90, con el determinado por Hinterberger y col. (1965) de 0,99. A pesar de que las edades calculadas por los autores para los meteoritos Treysa y Grant se encuentran dentro de lo razonable, discrepan significativamente de otros métodos de datación.

Para conseguir una aplicabilidad práctica del método es conveniente relacionar el radioisótopo de origen cosmogénico (^{41}Ca) con un gas noble, también de origen cosmogénico, de peso atómico similar, en este caso el ^{38}Ar.[240] Adaptando la Ecuación (1.160) al caso particular del ^{41}Ca, se llega a:

$$\frac{t}{1-e^{-\lambda_{41}t}}=510{,}9\times\frac{P_{41}}{P_{36}}\frac{C_{\cos}\left(^{36}\mathrm{Ar}\right)}{A\left(^{41}\mathrm{Ca}\right)} \tag{1.165}$$

de donde, teniendo en cuenta el valor de 0,85 propuesto por Fink y col. (1991) para P_{41}/P_{36}, llegamos a:

$$\frac{t}{1-e^{-\lambda_{41}t}}=434\times\frac{C_{\cos}\left(^{36}\mathrm{Ar}\right)}{A\left(^{41}\mathrm{Ca}\right)} \tag{1.166}$$

o su valor aproximado para tiempos suficientemente largos:

$$t\approx 434\times\frac{C_{\cos}\left(^{36}\mathrm{Ar}\right)}{A\left(^{41}\mathrm{Ca}\right)} \tag{1.167}$$

en las que, como ya hemos establecido anteriormente, el tiempo se expresa en Ma, la concentración C en 10^{-8} cm^3 STP g^{-1} y la actividad A en dpm kg^{-1}.

En este apartado hemos mencionado dos nuevos radioisótopos, el ^{40}K y el ^{41}Ca, para los que no hemos proporcionado el esquema de desintegración ni el periodo de semidesintegración. Procedemos a hacerlo a continuación.

1.2.4.5.1. Esquema de desintegración del ^{40}K

El ^{40}K posee un esquema de desintegración un tanto sorprendente, puesto que, puede sufrir una transición β^-, pasando a ^{40}Ca; o bien, desintegrarse por captura electronica, transformándose en ^{40}Ar. La probabilidad de sufrir captura electrónica es 10,5%, mientras que la correspondiente a la transición β^- es 89,5% (Fig.1.17). Por otro lado, el periodo de semidesintegración es tan largo (del orden del Ga) que ha conseguido sobrevivir desde la creación del Sistema Solar. Es por ello que, a pesar de ser radiactivo, persiste en la naturaleza con una proporción isotópica de 0,0117% (Berglund y col., 2011). El periodo de semidesintegración aceptado tanto por geólogos, como físicos y químicos dedicados a la metrología de radionucleidos, es de $1{,}25\times10^9$ años (Grau Malonda y Grau Carles, 2002; Kossert y Günther, 2004).

[240] Téngase en cuenta que la medida de la proporción isotópica de los gases nobles es una práctica casi rutinaria en el análisis de meteoritos.

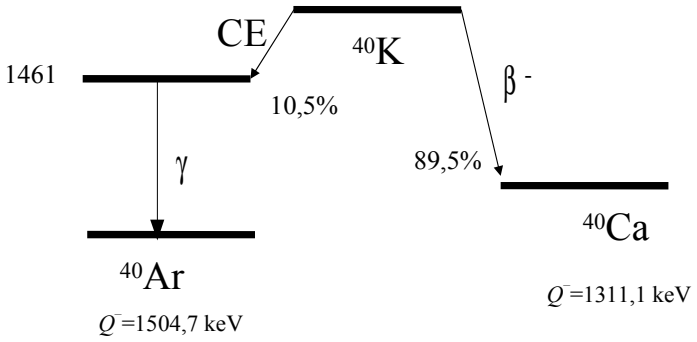


Fig.1.17. Esquema de desintegración del ^{40}K

1.2.4.5.2. Esquema de desintegración del ^{41}Ca

El ^{41}Ca se desintegra por captura electrónica pura al isótopo estable ^{41}K (Fig.1.18). Tanto geólogos, como físicos y químicos dedicados a la metrología de radionucleidos, coinciden en fijar el periodo de semidesintegración en $1{,}04\times10^5$ años. En realidad este valor es la media ponderada de: medidas por AMS de muestras de meteoritos de diferentes edades terrestres procedentes de la Antártida, $(1{,}03\pm0{,}07)\times10^5$ (Klein y col., 1991), de medidas del pico de rayos X de 3,3 keV efectuadas en un espectrómetro de Si(Li), $(1{,}01\pm0{,}10)\times10^5$ (Kutschera y col., 1992) y del valor de Mabuchi y col. (1974), corregido por Kutshera y col. (1992), de $(1{,}13\pm0{,}12)\times10^5$. Conviene resaltar que la calibración de muestras activas de ^{41}Ca por medios radiométricos es complicada y poco precisa. Por tratarse de un radioisótopo que se desintegra por captura electrónica pura, la única emisión resultante del proceso nuclear son rayos X y electrones Auger de muy baja energía, lo que complica considerablemente la determinación precisa de la actividad. Por lo general, los patrones de ^{41}Ca calibrados por medios radiométricos (centelleo líquido o espectrometría de rayos X mediante detectores de Si(Li)) pueden presentar incertidumbres en torno al 10% en la actividad. Por este motivo, suele recurrirse a la calibración de patrones mediante espectrometría de masas por ionización de superficie (Surface Ionization Mass Spectrometry, SI/MS).[241] Sobre el particular pueden consultarse los trabajos de Dittrich-Hannen y col. (1996) y Nishiizumi y col. (2000).

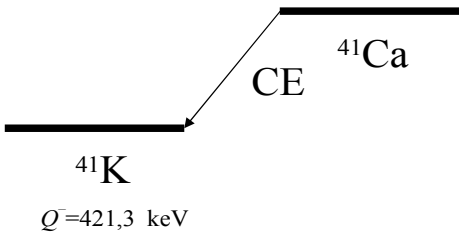


Fig.1.18. Esquema de desintegración del ^{41}Ca

[241] No se debe confundir SI/MS con SIMS (que ya hemos tratado anteriormente). La técnica SI/MS es un caso particular de espectrometría por ionización térmica (Thermal Ionization Mass Spectrometry, TIMS), en la que los átomos de la muestra se desprenden de la superficie perdiendo un electrón, como consecuencia del contacto de la superficie con un metal a temperatura elevada, como el wolframio o el iridio.

1.2.4.5.3. Preparación y medida de muestras de ^{41}Ca procedentes de meteoritos para su medida por AMS

Fink y col. (1990) han descrito los pasos a seguir para la preparación de muestras de ^{41}Ca procedentes de meteoritos para su medida por AMS. El proceso de elaboración de las muestras consta de dos pasos. En una primera fase, se extrae el calcio de la muestra en forma de óxido de calcio (CaO) aplicando la química de oxalatos,[242] para, a continuación, transformarlo en hidruro de calcio (CaH_2) (Sharma y Middleton, 1987).[243] La reducción del CaO a calcio metal, previa a la síntesis de CaH_2, se realiza en una cámara especialmente diseñada para este propósito, cuyo esquema y características esenciales se encuentran descritas en Fink y col. (1990) y Sharma y Middleton (1987).

Welten y col. (2007) han propuesto un procedimiento sensiblemente diferente para la preparación de muestras de diogenitas. En este trabajo se emplea una cantidad de muestra entre 50 y 250 mg, para garantizar una cantidad apropiada de calcio para medidas por AMS. La muestra se tritura en un mortero de ágata[244] y se disuelve en una disolución de ácido fluorhídrico (HF) y ácido nítrico (HNO_3), a la que se han añadido portadores de berilio y cloro. De la disolución se toman alícuotas para analizar su composición química elemental por espectrometría de absorción atómica (Atomic Absorption Spectrometry, AAS).[245] Previamente a la extracción del calcio, el berilio y el aluminio se separan mediante una extracción con acetilacetona (Steinbach y Freiser, 1954; Terashima, 2007). El calcio se purifica empleando una columna de intercambio iónico, además de realizar una precipitación posterior con oxalato de amonio (Hall, 1928). El oxalato de calcio resultante se disuelve en HCl 0,5 N y HF, de cuya disolución se obtiene un precipitado de fluoruro de calcio (CaF_2), después de someterla a evaporación a 500ºC en un vial de cuarzo. El rendimiento químico de este proceso está situado por lo general entre un 80 y un 90%. El CaF_2 se mezcla con polvo de plata y se fija sobre un soporte de aluminio.

Debido a la escasa afinidad del calcio a la formación de iones negativos, la única posibilidad de formar haces de iones negativos es a través de la ionización de moléculas que contengan calcio, como puede ser el caso del CaF^- (a partir del CaF_2) o el CaH^- (a partir del CaH_2). Sin embargo, según Kubik y Elmore (1989) y Fink y col. (1990), los iones moleculares adecuados para reducir la

---

[242] Los oxalatos son iones de fórmula química $C_2O_4^{2-}$ que se caracterizan por formar precipitados insolubles, cuando se unen con iones de metales como el calcio.

[243] En los hidruros de elementos metálicos, como el calcio, el metal actúa con su menor número de valencia. El hidruro de calcio es un polvo gris que reacciona enérgicamente con el agua liberando hidrógeno. Por lo que se refiere a su obtención, éste puede sintetizarse reduciendo el óxido de calcio en presencia de magnesio y de una atmósfera rica en hidrógeno.

[244] El ágata es un mineral semiprecioso de la familia de los óxidos, de composición química idéntica al cuarzo (SiO_2).

[245] La espectrometría de absorción atómica permite realizar una determinación cuantitativa de los elementos que componen la muestra mediante el análisis del espectro de absorción de luz visible de los átomos en estado gaseoso. Para conseguir la disociación de los átomos de la muestra se emplean atomizadores. Entre ellos podemos destacar los de llama, generalmente producida por la combustión de aire-acetileno (2300ºC) o de óxido nitroso-acetileno (2700ºC), y que se emplean fundamentalmente en el análisis de muestras líquidas. Otra versión de atomizadores son los electrotérmicos, en los que la disociación se lleva a cabo en un tubo de grafito que se calienta aplicándole una corriente eléctrica elevada de alto voltaje. Como fuente de luz suelen emplearse lámparas de cátodo hueco (Hollow-cathode Lamp, HCL) en las que la diferencia de potencial entre el cátodo y ánodo ioniza un gas (generalmente noble) produciendo un plasma. Los iones positivos colisionan con el cátodo, que pulveriza átomos de la superficie del cátodo (sodio, calcio, potasio, hierro, según los casos) mezclándolos con el gas. La desexcitación de estos átomos, junto con los del gas excitados por las colisiones mutuas, es el desencadenante de la luz producida. Un ejemplo de lámparas de este tipo son las de deuterio, empleadas fundamentalmente para producir luz ultravioleta entre 190 y 320 nm. Otro tipo de lámparas son las de descarga sin electrodo (Electrodeless Discharge Lamp, EDL) en las que la energía requerida para producir luz se transfiere a los átomos mediante campos electromagnéticos generalmente en el rango de las radiofrecuencias. El gas constituyente de la lámpara suele ser noble al que se han añadido átomos de sodio, mercurio o azufre.

interferencia del isóbaro ^{41}K, son del tipo CaF_3^- y CaH_3^-, los cuales se obtienen a partir del fluoruro de calcio y el hidruro de calcio, respectivamente (Sharma y Middleton, 1987).[246]

Schulze-König y col. (2010) han realizado un estudio comparativo de las medidas de ^{41}Ca en dos AMS de distinto voltaje en el terminal: 0,5 MV en el ETH de Zurich y 5 MV en el SUERC de la Universidad de Glasgow. Para ello han medido 35 muestras con concentraciones [^{41}Ca] entre 4×10^{-11} y 3×10^{-10}, en muestras de CaF_2. En el trabajo se mencionan las indudables ventajas que presenta el AMS de la Universidad de Glasgow frente al de Zurich. Son de destacar: una supresión del contaminante isobárico ^{41}K en un factor 500 y una reducción del fondo hasta una concentración [^{41}Ca] en torno al 3×10^{-14}. Al respecto, una descripción detallada de las características esenciales del AMS de la Universidad de Glasgow pueden encontrarse en el trabajo de Freeman y col. (2007).

En cuanto a los métodos de medida de concentraciones de ^{41}Ca en meteoritos, conviene señalar que dichas medidas también pueden realizarse por RIMS, como atestiguan los trabajos de Wendt y col. (2000), Trautmann y col. (2004) y Geppert y Wendt (2010).

1.2.4.5.4. Ejemplos de datación por ^{41}Ca del tiempo de exposición en meteoritos

Fink y col. (1991) han datado los tiempos de exposición de dos meteoritos metálicos (Grant y Treysa) a partir de medidas del ^{41}Ca de origen cosmogénico, detectando discrepancias con los resultados obtenidos por otros métodos de datación. Debemos advertir, no obstante, que, en la mayoría de los casos, con la medida de la actividad específica del ^{41}Ca no se pretende datar el tiempo de exposición del meteroide, sino más bien obtener información sobre su tamaño antes de su entrada en la atmósfera o, por otra parte, datar su edad terrestre. Como ejemplo de este hecho citaremos a Welten y col. (2001b), cuyas medidas de la concentración de ^{41}Ca, en la parte pétrea y metálica, de 27 H-condritas procedentes de Frontier Mountain (Antártico) tuvo por objeto determinar el tamaño del meteroide original y el tiempo transcurrido desde su colisión con la Tierra.

1.2.4.5.5. Incertidumbre en la medida de la concentración [^{41}Ca]. Intercomparaciones

Geppert y col. (2005) han comparado los resultados de medidas por AMS y RIMS en muestras de ^{41}Ca con concentraciones [^{41}Ca] del orden de 10^{-11}-10^{-10}, obteniendo discrepancias en torno al 10%.

1.2.4.5.6. Laboratorios que miden la concentración de ^{41}Ca en muestras naturales

La Tabla 1.24 muestra algunos de los laboratorios capaces de medir el ^{41}Ca en muestras naturales, como es el caso de meteoritos.

1.2.4.6. Tiempo de exposición a partir de la concentración [^{40}K] de origen cosmogénico

Puesto que la radiación cósmica produce los isótopos estables ^{39}K y ^{41}K y el radiactivo ^{40}K en meteoritos, podría pensarse que resulta inmediata la aplicación de la Ecuación (1.120) para efectuar la datación del tiempo de exposición en un meteorito. Sin embargo, un inconveniente que complica la aplicación del método es el hecho de que el potasio se encuentra presente en la mayoría (por no decir todos) los meteoritos como elemento nativo, además de producirse, con relativa frecuencia,

[246]La menor presencia del contaminante ^{41}K en iones del tipo CaF_3^- y CaH_3^- es consecuencia de la inestabilidad de iones como KF_3^- y KH_3^-.

contaminaciones con potasio, una vez el meteorito se encuentra depositado en su emplazamiento terrestre. Este inconveniente no sería demasiado grave por si solo, ya que otros procedimientos muy empleados, como las dataciones a partir de ^{21}Ne y ^{38}Ar, también pueden presentar contribuciones nativas de estos isótopos. En estos últimos casos suele recurrirse a relaciones conocidas de otros isótopos del mismo elemento. Sin embargo, a diferencia de las dataciones mediante gases nobles, la espectrometría de masas no es capaz de proporcionar, con los procedimientos disponibles en la actualidad, las concentraciones absolutas de origen cosmogénico de los isótopos ^{39}K y ^{41}K. Únicamente resulta factible la determinación de relaciones como ^{40}K/^{39}K o ^{40}K/^{41}K. De esta forma, la aplicación de la Ecuación (1.120) no parece en principio factible en el caso del potasio.

Tabla 1.24. Algunos de los laboratorios que miden la concentración [^{41}Ca] en muestras naturales por AMS

Laboratorio	Método	Sitio Web	Correo electrónico
ETH, Swiss Federal Institute of Technology Zurich	AMS	http://www.ams.ethz.ch/	Dr. Schulze-König schulze@phys.ethz.ch
SUERC, Glasgow University	AMS	http://www.gla.ac.uk/departments/suerc/researchthemes/ams/	Dr. S. Xu s.xu@suerc.gla.ac.uk
VERA, Vienna University	AMS	http://isotopenforschung.univie.ac.at/index.php?id=1571	Dr. W. Kutshera waterkv@pap.univie.ac.at
Lawrence Livermore National Laboratory	AMS	https://cams.llnl.gov/	Dr. D.J. Hillegonds hillegonds1@llnl.gov

Para deducir la Ecuación equivalente a (1.120) adecuada para realizar dataciones de meteoritos metálicos basadas en las relaciones ^{40}K/^{39}K y ^{40}K/^{41}K, Voshage (1978) ha propuesto las siguientes premisas:

$$\left[{}^{39}\mathrm{K}\right]=\left[{}^{39}\mathrm{K}\right]_{\mathrm{cos}}+\left[{}^{39}\mathrm{K}\right]_{\mathrm{nat}} \tag{1.168a}$$

$$\left[{}^{40}\mathrm{K}\right]=\left[{}^{40}\mathrm{K}\right]_{\mathrm{cos}} \tag{1.168b}$$

$$\left[{}^{41}\mathrm{K}\right]=\left[{}^{41}\mathrm{K}\right]_{\mathrm{cos}}+\left[{}^{41}\mathrm{K}\right]_{\mathrm{nat}} \tag{1.168c}$$

en las que los subíndices 'cos' y 'nat' denotan las concentraciones de origen cosmogénico y las nativas, respectivamente. Como puede apreciarse, la concentración de ^{40}K de procedencia nativa se ha considerado despreciable frente a la de origen cosmogénico.[247] Ahora bien, conocemos que la proporción $p_{\mathrm{nat}}(^{41}\mathrm{K}/^{39}\mathrm{K})$ es 0,07 en la Tierra. Por tanto, eliminando $[^{39}\mathrm{K}]_{\mathrm{nat}}$ y $[^{41}\mathrm{K}]_{\mathrm{nat}}$ de las Ecuaciones (1.168) obtenemos:

[247] Aunque el periodo de semidesintegración del ^{40}K es suficientemente largo para que el ^{40}K haya persistido desde la creación del Sistema Solar, su proporción isotópica puede considerarse muy inferior a la generada como consecuencia de la radiación cósmica.

$$\frac{\left[{}^{41}\mathrm{K}\right]_{\cos}}{\left[{}^{40}\mathrm{K}\right]_{\cos}} - p_{\mathrm{nat}}\left(\frac{{}^{41}\mathrm{K}}{{}^{39}\mathrm{K}}\right)\frac{\left[{}^{39}\mathrm{K}\right]_{\cos}}{\left[{}^{40}\mathrm{K}\right]_{\cos}} = \frac{\left[{}^{41}\mathrm{K}\right]}{\left[{}^{40}\mathrm{K}\right]} - p_{\mathrm{nat}}\left(\frac{{}^{41}\mathrm{K}}{{}^{39}\mathrm{K}}\right)\frac{\left[{}^{39}\mathrm{K}\right]}{\left[{}^{40}\mathrm{K}\right]} \tag{1.169}$$

El término a la derecha del igual en la Ecuación (1.169) es una magnitud perfectamente medible, la cual designaremos por M. Por otro lado, para simplificar la notación, definiremos $a=p_{\mathrm{nat}}({}^{41}\mathrm{K}/{}^{39}\mathrm{K})$. Adaptando la Ecuación (1.148) a las dos relaciones de concentraciones, $[{}^{41}\mathrm{K}]_{\cos}/[{}^{40}\mathrm{K}]_{\cos}$ y $[{}^{39}\mathrm{K}]_{\cos}/[{}^{40}\mathrm{K}]_{\cos}$, a la izquierda de la igualdad en la Ecuación (1.169) llegamos a:

$$\frac{\lambda_{40}t}{1-\mathrm{e}^{-\lambda_{40}t}}\left(\frac{P_{41}}{P_{40}} - a\frac{P_{39}}{P_{40}}\right) = M \tag{1.170}$$

Una vez deducida la Ecuación (1.170), el siguiente problema que se plantea es determinar las relaciones P_{41}/P_{40} y P_{39}/P_{40}, tarea no resuelta del todo hasta la fecha, debido a la carencia de algunos datos experimentales relacionados con las secciones eficaces de espalación, como, por ejemplo, la producción de ${}^{40}\mathrm{K}$ a partir de la colisión de protones con átomos de hierro. Para determinar N, que es como se denomina el factor $[P_{41}/P_{40} - a\ P_{39}/P_{40}]$, en meteoritos metálicos, se han propuesto dos métodos. El primero, sugerido por Voshage y Hintenberger (1963), considera correlacionar linealmente el factor N con la relación ${}^{4}\mathrm{He}/{}^{21}\mathrm{Ne}$. Como resultado se obtiene un valor de N dentro del intervalo entre 1,45 y 1,57. El segundo de los métodos, desarrollado por Lavielle y col. (1999), contempla dos hipótesis de trabajo. La primera considera que el resultado de la datación del tiempo de exposición por ${}^{40}\mathrm{K}/\mathrm{K}$ debe ser similar al obtenido a partir de ${}^{36}\mathrm{Cl}/{}^{36}\mathrm{Ar}$; aunque, en este caso, se generalizará la Ecuación (1.162), dejando el valor multiplicativo de 427 como una constante en principio libre, que se denomina k. La segunda hipótesis supone que el factor N puede escribirse de la forma:

$$N = a_1\left[1 + a_2\exp\left(a_3\, p_{\cos}\left(\frac{{}^{4}\mathrm{He}}{{}^{21}\mathrm{Ne}}\right)\right)\right] \tag{1.171}$$

en la que a_1, a_2 y a_3 (conjuntamente con k) son constantes a determinar a partir de meteoritos con tiempo de exposición conocidos. La calibración realizada por Lavielle y col. (1999) ha proporcionado los valores a_1=1,535, a_2 =-3,5 y a_3=-0,02, junto con el valor k=590.

En general, el método ${}^{40}\mathrm{K}/\mathrm{K}$ es únicamente recomendable en el caso de meteoritos metálicos con tiempos de exposición mayores que 200 Ma.

1.2.5. Histogramas del tiempo de exposición según el tipo de meteorito

Según el tipo de meteorito que estemos considerando, el tiempo de exposición a la radiación cósmica suele encontrarse dentro de un intervalo de tiempo determinado, para el que no es infrecuente encontrar uno o varios picos máximos. La Tabla 1.25 muestra, para cada uno de los tipos de meteoritos más conocidos, el intervalo de los tiempos de exposición, su valor medio, así como el método empleado para realizar la datación y sus referencias. Una recopilación exhaustiva de los histogramas y de la bibliografía empleada para realizar los gráficos de cada tipo de meteorito puede encontrarse en Herzog (2011).

Tabla 1.25. Clasificación de los tiempos de exposición dependiendo del tipo de meteorito

Tipo	Intervalo (Ma)	Valor medio (Ma)	Pico (Ma)	Método	Referencia
CI	0,1-10	1,8		^{21}Ne	Mazor y col. (1970)
CM	0,7-20	2,8	0,2	^{21}Ne ^{26}Al ^{10}Be	Mazor y col. (1970) Caffee y Nishiizumi (1997)
CO	7-90	22		^{21}Ne	Mazor y col. (1970)
CV	2-60	13		^{21}Ne	Mazor y col. (1970)
CK	2-70	23		^{21}Ne	Mazor y col. (1970)
CR	2-30	8		^{21}Ne	Mazor y col. (1970)
H	1-80	10	6-8, 33		Graf y Marti (1995)
L	1-50	21	20-30, 40		Marti y Graf (1992)
LL	1-100	31	27-33	^{21}Ne	Schultz y Franke (2002)
E	1-40	24	30	^{21}Ne	Patzer y Schultz (2001)
R	0,2-50	25			Schultz y col. (2005)
Lodranitas y Acapulcoites	4-10				Herzog (2011)
Meteoritos Lunares	0-1				Herzog (2011)
HED	1-80				Herzog (2011)
Angritas	0-60				Herzog (2011)
Ureilitas	0,1-50				Herzog (2011)
Aubritas	10-120				Herzog (2011)
Meteoritos Marcianos	0,6-14		2, 4, 11		Herzog (2011)
Mesosideritas	0-300				Herzog (2011)
Metálicos	100-1000				Herzog (2011)
Palasitas	0-180				Herzog (2011)

1.2.6. Ejemplos de datación del tiempo de permanencia del meteorito en la Tierra

Son muchos los autores que han empleado la actividad de saturación A_0, junto con la Ecuación (1.123), para obtener la edad terrestre de condritas. Como recopilación al respecto tenemos el trabajo de Jull y col. (2000). Como ejemplo al respecto podemos mencionar el trabajo de Welten y col. (1999), en donde se han determinado los tiempos de permanencia en la Tierra de condritas procedentes de Lewis Cliff (Antártida). Otro ejemplo, entre los muchos que se pueden encontrar sobre la materia,[248] puede ser el artículo de Levine y col. (2008), en el que se ha conseguido datar el tiempo de residencia de la eucrita Rio Cuarto 001 (Argentina), y que proporciona una edad sorprendentemente alta de 400 ka.[249]

Como hemos visto, la datación del tiempo de permanencia en la Tierra desde su colisión puede calcularse con mayor precisión empleando la Ecuación (1.124). Para su determinación es necesaria la medida de la actividad específica de dos radionucleidos, entre los que, los más usados son: ^{14}C/^{10}Be, ^{36}Cl/^{10}Be y ^{41}Ca/^{36}Cl. Welten y col. (2004) emplean la relación ^{14}C/^{10}Be y la actividad de saturación del ^{14}C para obtener la edad terrestre de 18 condritas de Dar Al Gani (Libia). Las dataciones realizadas han permitido comprobar que la colección corresponde a sucesos dispersos de

[248] Un trabajo reciente al respecto que podría mencionarse es la datación por ^{14}C del tiempo de residencia de 26 condritas procedentes de los Emiratos Árabes Unidos (Hezel y col., 2011)

[249] No es infrecuente la existencia de meteoritos de tiempos de residencia de cientos de miles de años en desiertos muy áridos o en la Antártida (considérese, por ejemplo, el caso de la H-condrita antártica Allan Hills 88019 de 2 Ma, Scherer y col., 1997), pero si lo es en regiones de clima suave, donde la erosión puede jugar un papel importante.

meteoritos caídos en la zona durante los últimos 30 ka. Otro ejemplo más reciente de utilización de la relación $^{14}C/^{10}Be$ para determinar el tiempo de residencia en la Tierra de meteoritos es el llevado a cabo por Jull y col. (2010). En este trabajo se han investigado 78 meteoritos de Nullarbor (Australia).

Welten y col. (2006) han realizado un estudio muy completo datando 26 condritas de Frontier Mountain (Antártida), en el que han empleado, entre otros métodos, las relaciones $^{36}Cl/^{10}Be$ y $^{41}Ca/^{36}Cl$. Los tiempos de residencia obtenidos para los meteoritos oscilaban entre los 10 y 115 ka.

Como detalle adicional, debe añadirse que la determinación del tiempo de permanencia del meteorito en la Tierra puede realizarse por termoluminiscencia, como demuestra, entre otros muchos estudios, el realizado por Akridge y col. (2000). En este caso, como tiempo cero se considera el momento de entrada del meteoro en la atmósfera, en el que su parte más externa se vio sometida a calentamiento por fricción. Según Akridge y col. (2000) la datación por termoluminscencia parece proporcionar buenos resultados en el intervalo de 40-200 ka. Aunque la descripción detallada del método la posponemos para más adelante, en el apartado correspondiente a la técnica de datación por termoluminiscencia.

1.3. RADIOISÓTOPOS GENERADOS EN LA LITOSFERA POR LA RADIACIÓN CÓSMICA

Denominamos nucleido cosmogénico terrestre (Terrestrial Cosmogenic Nuclide, TCN) a todo aquel isótopo (radiactivo o estable) producido por la interacción de radiación cósmica secundaria con átomos de materiales de la superficie terrestre. Estos no incluyen los formados por la radiación cósmica en la atmósfera y que, posteriormente se incorporan a las rocas sedimentarias por medio de la precipitación o cualquier otro fenómeno atmosférico. Puesto que la producción de radionucleidos en la superficie terrestre como consecuencia de la radiación cósmica es varios órdenes de magnitud menor que la inducida en las capas externas de la atmósfera, los procedimientos de medida deben ser capaces de detectar concentraciones, aún si cabe, menores que las correspondientes a los procedentes de la atmósfera. Es por ello que, teniendo en cuenta que los periodos de semidesintegración de los TCN radiactivos son relativamente largos, cualquier medida radiométrica debe descartarse.

Un modelo riguroso de producción de TCN debe tener presente las variaciones temporales y espaciales que experimenta la radiación cósmica antes de llegar a la superficie terrestre. Entre los factores que influyen en dichas variaciones debemos mencionar: las variaciones de flujo en la radiación cósmica que llega a la Tierra, las inhomogeneidades que presenta la atmósfera, las variaciones del campo magnético terrestre, el hecho de que parte de los neutrones producidos en las capas más externas de la atmósfera, pueden escapar al espacio exterior sin interaccionar con la superficie de la Tierra y la erosión del terreno como consecuencia del transcurso de los años. Este modelo general de producción de TCN en rocas superficiales, en función del flujo inicial de radiación cósmica que interacciona con la Tierra, ha sido desarrollado en sus características esenciales por Gosse y Phillips (2001) y en particular, para el cuarzo y los TCN ^{10}Be y ^{26}Al, por Lal (1991). Sin embargo, después del advenimiento de las técnicas de medida por AMS, los logros conseguidos, en cuanto a la datación de rocas mediante la determinación de la concentración de TCN, no pueden atribuirse a un único autor, sino a distintos grupos especializados en la extracción del isótopo de interés. Como trabajos pioneros en la extracción y medida de ^{36}Cl, ^{10}Be y ^{26}Al en rocas destacaremos: el trabajo de Phillips y col. (1986b) en cuanto al ^{36}Cl,[250] el trabajo de Brown y col. (1982) en lo que se refiere al ^{10}Be, o el artículo de Nishiizumi y col. (1986) en lo relativo al ^{26}Al. Gosse y Phillips (2001) han realizado un descripción muy detallada sobre mecanismos de producción de TCN. En el siguiente apartado, incluimos de este trabajo, algunos de los aspectos esenciales del proceso.

Los métodos de datación basados en TCN no sólo han encontrado su aplicación fundamental en Geología. Como veremos, este tipo de dataciones han traspasado en los últimos años el ámbito puramente geológico para adentrarse en la Paleontología. Por ejemplo, el método de datación basado en la relación ^{26}Al/^{10}Be permite en la actualidad datar con bastante precisión restos fósiles de fauna prehistórica en un intervalo temporal que puede situarse entre los 0,1 y los 5 Ma. En particular, el método se viene empleando con cierta asiduidad desde el año 2000 para la datación de restos de homínidos de más de 100 ka de antigüedad. Dentro del contexto de la Arqueología en general, Akcar y col. (2008) han revisado las particularidades que pueden surgir cuando se realizan dataciones arqueológicas basadas en TCN.

[250] Ya hemos citado algunos trabajos de F. Phillips, en lo que se refiere a la datación de aguas fósiles mediante el análisis de ^{36}Cl.

1.3.1. Mecanismos de producción de TCN

Entre las reacciones nucleares inducidas en la superficie terrestre por la radiación cósmica secundaria tenemos: las reacciones de espalación producidas por nucleones de alta energía[251], las de activación por neutrones lentos y aquellas reacciones en las que intervienen muones. Según Gosse y Phillips (2001) la ecuación más general que describe la tasa producción (en at g^{-1} a^{-1}) de un nucleido en particular *m*, después de un tiempo *t*, en rocas de la superficie terrestre como consecuencia de la radiación cósmica puede escribirse como:

$$P_{\mathrm{t,m}} = S_{\mathrm{el}} S_{\mathrm{T}} \left(Q_s P_{\mathrm{s,m}} + S_{\mathrm{L,th}} Q_{\mathrm{th}} P_{\mathrm{th,m}} + S_{\mathrm{L,eth}} Q_{\mathrm{eth}} P_{\mathrm{eth,m}} \right) + S_{\mathrm{mu}} S_{\mathrm{T,mu}} Q_{\mathrm{mu}} P_{\mathrm{mu,m}} \qquad (1.172)$$

en la que S_{el} y S_{mu} son factores que tienen en cuenta las variaciones del flujo de la radiación cósmica con la latitud y la altura, S_{T} y $S_{\mathrm{T,mu}}$ son factores que consideran la geometría de la roca y la topografía del entorno, $S_{\mathrm{L,th}}$ y $S_{\mathrm{L,eth}}$ son factores que evalúan las pérdidas por difusión de los neutrones hacia el exterior de la roca, Q_{s}, Q_{th}, Q_{eth} y Q_{mu} son parámetros que tienen en cuenta la variación de la producción del nucleido en función de la profundidad de la muestra para el caso de espalación (s), activación por neutrones térmicos (th), activación por neutrones epitérmicos (eth) y reacciones producidas por muones (mu), $P_{\mathrm{s,m}}$, $P_{\mathrm{th,m}}$, $P_{\mathrm{eth,m}}$, $P_{\mathrm{mu,m}}$ es la tasa de producción del nucleido *m* para los distintos tipos de reacciones posibles.

La tasa de producción por espalación $P_{\mathrm{s,m}}$ (en at $g^{-1}a^{-1}$) es proporcional al flujo de la radiación cósmica[252], a la sección eficaz de producción del nucleido *m* por colisión con los elementos que componen la roca y a la abundancia relativa de cada uno de estos elementos. De esta forma, podemos escribir que:

$$P_{\mathrm{s,m}}(Z) = \Phi \, \sigma_{\mathrm{m,k}} C_k \, \mathrm{e}^{-Z/\Lambda} \qquad (1.173)$$

en la que Φ es el flujo (en cm^{-2} a^{-1}) de la radiación cósmica, $\sigma_{\mathrm{m,k}}$ es la sección eficaz de producción del nucleido *m* por espalación con el elemento *k* y por unidad de masa del elemento *k* en la superficie de la roca (en at cm^2 g^{-1}), C_k es la concentración del elemento *k* en g/g (gramos de *k* por gramo de material), Z (en g cm^{-2}) es el recorrido del neutrón normalizado según la densidad de la roca y Λ (en g cm^{-2}) es la longitud de atenuación del neutrón o longitud normalizada por la densidad necesaria para atenuar la intensidad de neutrones en un factor $e^{-1} = 0{,}3679$, la cual, según cálculos de Gosse y Phillips (2001), toma el valor aproximado de 160 g cm^{-2}.

La tasa de producción por neutrones epitérmicos $P_{\mathrm{s,eth}}$ (en at $g^{-1}a^{-1}$) puede calcularse mediante la expresión:

$$P_{\mathrm{eth,m}}(Z) = \frac{f_{\mathrm{eth,m}}}{\Lambda_{\mathrm{eth}}} \Phi_{\mathrm{eth}}(Z) \qquad (1.174)$$

en la que la fracción de neutrones epitérmicos $f_{\mathrm{eth,m}}$ absorbidos por el elemento *k* viene dada por:

$$f_{\mathrm{eth,m}} = \frac{N_k I_k}{I_{eff}} \qquad (1.175)$$

[251] Los nucleones de alta energía capaces de atravesar la atmósfera serían neutrones. Sin embargo, una vez colisionan los neutrones con las rocas de la superficie, pueden producirse igualmente protones de alta energía, como consecuencia de reacciones de espalación.

[252] En realidad es función del espectro de energías de la partícula de radiación cósmica secundaria incidente. Afortunadamente, como la distribución del espectro de energías no varía significativamente con la latitud y la altura, las secciones eficaces pueden considerarse constantes.

siendo $\Phi_{\text{eth}}(Z)$ el flujo de neutrones epitérmicos (en n cm^{-2} a^{-1}) en función de Z, Λ_{eth} la longitud de atenuación efectiva de neutrones epitérmicos (en g cm^{-2}), normalizada por la densidad de la roca, $[k]$ la concentración atómica at /at del elemento k en la roca, I_k la integral de resonancia del elemento k (en barn at^{-1}, o lo que es lo mismo en 10^{-24} cm^2 at^{-1}) e I_{eff} es la integral de resonancia efectiva, la cual considera a todos los elementos que componen la roca, es decir, $I_{eff} = \sum I_k[k]$. La longitud de atenuación efectiva de neutrones epitérmicos Λ_{eth} puede calcularse mediante la expresión:

$$\Lambda_{eth} = \left[\xi\left(I_{eff} + \sum \sigma_{\text{sc,k}}\right)\right]^{-1} \tag{1.176}$$

siendo:

$$\xi = \frac{\sum \xi_k \sigma_{\text{sc,k}}[k]}{\sum \sigma_{\text{sc,k}}[k]} \tag{1.177}$$

en las que los valores apropiados para ξ_k y $\sigma_{\text{sc,k}}$ pueden encontrarse en la Tabla 1.26. Para el cálculo del flujo de neutrones epitérmicos en función de Z, $\Phi_{eth}(Z)$, se necesita resolver la ecuación de difusión:

$$D_{\text{eth}} \frac{\mathrm{d}^2 \Phi_{eth}}{\mathrm{d}\, Z^2} = \frac{\Phi_{eth}}{\Lambda_{eth}} - R_{eth} P_f(Z) \tag{1.178}$$

en la que, tanto el coeficiente de difusión de neutrones epitérmicos D_{eth} (en g cm^{-2}), la tasa de producción de neutrones epitérmicos P_f (en n g^{-1} a^{-1}) y el factor R_{eth} (sin dimensiones), como el resultado de la Ecuación diferencial (1.178) pueden encontrarse en Gosse y Phillips (2001) y Phillips y col. (2001a).

Por otra parte, la tasa de producción por neutrones térmicos $P_{\text{s,th}}$ (en at g^{-1}a^{-1}) se calcula mediante la ecuación:

$$P_{\text{th,m}}(Z) = \frac{f_{\text{th,m}}}{\Lambda_{\text{th}}} \Phi_{\text{th}}(Z) \tag{1.179}$$

en la que la fracción de neutrones térmicos $f_{\text{eth,m}}$ absorbidos por el elemento k viene dada por:

$$f_{\text{th,m}} = \frac{[k]\sigma_k}{\Sigma} \tag{1.180}$$

siendo Φ_{th} el flujo de neutrones térmicos (en n cm^{-2} a^{-1}), Λ_{th} la longitud de atenuación efectiva de neutrones térmicos (en g cm^{-2}), $[k]$ la concentración atómica at /at del elemento k en la roca, σ_k la sección eficaz de captura de neutrones térmicos para el elemento k (en barn at^{-1}, o lo que es lo mismo en 10^{-24} cm^2 at^{-1}) e Σ es la sección eficaz macroscópica de todos los elementos que componen la roca, es decir, $\Sigma = \sum \sigma_k[k]$.

Con objeto de facilitar los cálculos pertinentes, en la Tabla 1.26 se muestran las magnitudes σ_k e I_k, para algunos de los elementos presentes en las rocas.[253] La longitud de atenuación efectiva de los neturones térmicos Λ_{th} puede calcularse de forma análoga a Λ_{tth}. Por otra parte, la ecuación de difusión correspondiente al flujo $\Phi_{\text{th}}(Z)$, es similar a (1.178), aunque algo más complicada que la de neutrones epitérmicos, y puede encontrarse en Gosse y Phillips (2001) y Phillips y col. (2001a).

[253] Algunos de estos valores numéricos se encuentran también recopilados en la Tabla 1.12.

En lo tocante al cálculo de las tasas de producción de la Ecuación (1.172) sólo nos queda la correspondiente a la interacción con muones. En este caso, podemos distinguir tres tipos diferentes de producción de TCN por muones:

$$P_{mu} = P_{dc} + P_{n} + P_{nf} \tag{1.181}$$

en la que P_{dc} denota la tasa de producción de isótopos por captura directa de muones lentos, P_n la tasa producción de isótopos por activación neutrónica a partir de los neutrones emitidos después de la captura de muones lentos y P_{nf} la tasa de producción por activación neutrónica a partir de los neutrones emitidos como consecuencia de reacciones de fotodesintegración con muones rápidos. De todas ellas, suele considerarse únicamente la primera de ellas, por ser la más frecuente. En cuanto a su forma de cálculo, puede consultarse Gosse y Phillips (2001).

Tabla 1.26. Valores de las magnitudes σ_k e I_k para elementos de interés presentes en las rocas Fabryka-Martin (1988)

Elemento	σ_k (10^{-24} cm^2 at^{-1})	I_k (10^{-24} cm^2 at^{-1})	$\sigma_{sc,,k}$ (10^{-24} cm^2 at^{-1})	ξ_i
oxigeno	0,0002	0,0004	3,76	0,12
hidrógeno	0,33	0	20,5	1
carbono	0,0034	0,0016	4,74	0,158
sodio	0,53	0,311	3,025	0,084
magnesio	0,063	0,038	3,42	0,08
aluminio	0,23	0,17	1,41	0,072
silicio	0,17	0,127	2,04	0,07
fósforo	0,2	*	5	*
potasio	2,15	1	2,04	0,05
calcio	0,43	0,235	2,53	0,049
titanio	6,1	3,1	4,09	0,041
manganeso	13,3	14	2,2	0,036
hierro	2,56	1,39	11,35	0,035
cloro	33,5	13,7	15,8	0,055
boro	767	1722	4,27	0,174
samario	9640	1400	38	0,013
gadolinio	41560	390	172	0,013

Según mencionan Gosse y Phillips (2001), existen fundamentalmente tres métodos para la estimación de las tasas de producción de TCN. Un primer método, el más empleado en la actualidad y también el más preciso, considera medir la concentración del TCN en la superficie de una roca de edad conocida, y cuyo registro de exposición sea simple, es decir, que haya experimentado poca o ninguna erosión o no haya existido protección contra la radiación cósmica por algún fenómeno geológico. Evidentemente, esta forma de proceder requiere no solo medir la concentración de los isótopos de origen cosmogénico, sino también datar la roca por algún otro procedimiento alternativo (Nishiizumi, 1990; Brook y col., 1995).[254] El segundo método de estimación de las tasas de producción utiliza la experimentación en laboratorio para, mediante la colisión de neutrones de alta energía sobre muestras de composición conocida, determinar la concentración de isótopos inducidos por las reacciones nucleares (Klein y col., 1988; Jull y col., 1989; Heisinger y Nolte, 2000).[255] Por

[254] Como procedimientos alternativos de datación suelen emplearse la datación por radiocarbono, las series del uranio o también, en el caso de rocas ígneas muy antiguas, el método de potasio/argón.

[255] En los artículos de Klein y col. (1988) y Jull y col. (1989) se han irradiado nuestras de silicio y cuarzo con neutrones de alta energía en Los Alamos Meson Physics Facility (LAMPF), actualmente ya clausurado.

último, el tercer método se basa en la simulación numérica de las reacciones nucleares implicadas en la producción de los TCN (Masarik y Reedy, 1996).

En la práctica, la tasa de producción por espalación es la mayor parte de la tasa de producción total. De esta forma, la tasa de producción por espalación suele tomarse como la total, debido a que su error tiene una contribución incluso mayor que el resto de tasas de producción debidas a neutrones lentos y muones. Puesto que la tasa de producción de TCN varía en función de la altitud y la latitud geomagnética, ésta suele normalizarse aplicando un factor de escala a nivel del mar y para latitudes elevadas (Sea Level High Latitude, SLHL). La Tabla 1.27 proporciona la tasa de producción por espalación de algunos TCN (^{3}He, ^{10}Be, ^{21}Ne, ^{26}Al, ^{36}Cl), calculada para minerales como el cuarzo y olivino, así como para el basalto, en la superficie de la roca y para latitudes elevadas (lejos del Ecuador). En el caso particular del ^{36}Cl, la tasa de producción por espalación se calcula a partir de los elementos calcio y potasio. Un estudio más reciente por parte de Schimmelpfennig y col. (2011a) ha permitido determinar valores más precisos de 42,2 y 124,9 at g^{-1} a^{-1}, para las tasas de producción del ^{36}Cl a partir del calcio y potasio en la superficie de la roca. Para obtener dichos valores se emplearon muestras de rocas volcánica de edad conocida de los volcanes Etna (Italia) y Payun Matru (Argentina). Además de estos valores, en la columna quinta de la Tabla 1.27, se han añadido los valores de referencia para las tasas de producción en cuarzo de ^{10}Be, ^{26}Al y ^{3}He aportadas por Balco y col. (2008), obtenidas de promediar los valores de 5 esquemas de baremo diferentes (St, De, Du, Li, Lm). Estos esquemas corresponden a un conjunto de factores de escala (S_{el}, S_{mu}, S_{T}, $S_{T,mu}$, $S_{L,th}$ y $S_{L,eth}$) diferentes aplicados por distintos autores: St (Lal, 1991; Stone, 2000), De (Desilets y col., 2006b), Du (Dunai, 2001), Li (Lifton y col., 2005), Lm (Lal, 1991; Stone, 2000; Nishiizumi y col., 1989) para muestras que proceden de diferentes latitudes y altitudes, teniendo en cuenta las variaciones del campo magnético terrestre, las variaciones en el flujo de la radiación solar más energética y los tiempos de exposición. Por lo que respecta a la tasa de producción de ^{3}He en olivino cabe mencionar el valor suministrado por Goehring y col. (2010), a partir de muestras de lava solidificada[256] de Tabernacle Hill (Utah). A esta columna se han añadido los valores aportados por Amidon y Farley (2011) para la tasa de producción de ^{3}He en apatita,[257] zircón[258] y piroxeno, obtenidos a partir del análisis de depósitos fluviales procedentes de la inundación catastrófica de Bonneville acaecida hace 17.500 años a lo largo del curso del río Snake (Idaho).[259] Los valores más recientes en cuanto a la tasa de producción de ^{14}C en cuarzo los aporta Dugan y col. (2008) en un trabajo accesible por Internet del Departamento de Geociencias de la Universidad de Arizona. Aunque en la Tabla 1.27 se ha preferido incluir el valor medio de los esquemas de baremo: St, De, Du, Li y Lm, deducido de Miller y col. (2006). Por último, a la columna quinta de la Tabla 1.27, también se ha incorporado la aportación de Balco y Shuster. (2009), en cuanto la tasa de producción de ^{21}Ne en cuarzo. Estos autores añaden una estimación de la tasa de producción debida a las interacciones por muones, la cual se ha restado de la tasa de producción total de 18,3 at g^{-1} a^{-1} proporcionada en el artículo.

De lo mencionado anteriormente, puede deducirse la importancia de aplicar correctamente los factores de escala que tengan en cuenta la altitud, la latitud geomagnética, las variaciones temporales del campo geomagnético y del flujo solar. Todos estos aspectos han sido

---

[256] La lava es material rocoso fundido que ha ascendido a la superficie terrestre. Una vez enfriado se conoce como roca volcánica.

[257] La apatita es un mineral del grupo de los fosfatos de composición química $Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$. Dentro de este mineral destacan la fluoroapatita $Ca_5(PO_4)_3F$, principal componente del esmalte de los dientes y la hidroxiapatita, mineral característico de los huesos.

[258] El zircón (o circón) es un mineral del grupo de los silicatos de fórmula química $ZrSiO_4$.

[259] La inundación catastófica de Bonneville se encuentra entre las de mayor magnitud ocurridas durante el Pleistoceno (Jarrett y Malde, 1987). La datación mediante radiocarbono ha sido realizada por varios autores independientemente, a partir de carbonatos procedentes de moluscos, así como utilizando restos de carbón vegetal y madera, obteniéndose una edad radiocarbónica aproximada de 15,1 ka BP (Godsey y col., 2005).

convenientemente descritos por Lifton y col. (2008) para el caso de épocas recientes (Holoceno y finales del Pleistoceno).

Tabla 1.27. Tasas de producción de TCN por espalación en la superficie de la roca para SLHL.[260] En la tercera y cuarta columnas se incluyen los valores recopilados por Gosse y Phillips (2001). En las columnas quinta y sexta se han añadido valores más recientes

Mineral, roca o elemento	TCN	P_s (at g^{-1} a^{-1})	Referencia	P_s (at g^{-1} a^{-1})	Referencia
cuarzo	^{3}He	75	Lal (1991)	112,4	Balco y col. (2008)
olivino	^{3}He	64	Lal (1991)	123	Goehring y col. (2010)
apatita	^{3}He			135	Amidon y Farley (2011)
zircón	^{3}He			119	Amidon y Farley (2011)
piroxeno	^{3}He			129	Amidon y Farley (2011)
cuarzo	^{10}Be	6,5	Lal y Peters (1967)	4,99	Balco y col. (2008)
olivino	^{10}Be	5,25	Nishiizumi y col. (1991)		
basalto	^{10}Be	1,83	Yokoyama y col. (1977)		
cuarzo	^{21}Ne	8	Lal (1991)	17,6	Balco y Shuster. (2009)
olivino	^{21}Ne	32	Lal (1991)		
cuarzo	^{26}Al	27,5	Lal (1991)	30,4	Balco y col. (2008)
olivino	^{26}Al	15,4	Nishiizumi y col. (1991)		
basalto	^{26}Al	40,6	Yokoyama y col. (1977)		
cuarzo	^{14}C	19,8	Jull y col. (1994)	16,2	Miller y col. (2006)
calcita	^{14}C			18	Handwerger y col. (1999)
hielo	^{14}C			15	van Roijen y col. (1995)
calcio	^{36}Cl	66,8	Phillips y col. (2001a)	42,2	Schimmelpfennig y col. (2011a)
potasio	^{36}Cl	137	Phillips y col. (2001a)	124,9	Schimmelpfennig y col. (2011a)

1.3.2. Aluminio-26 y berilio-10

Los TCN radiactivos de mayor aplicación en la actualidad son el ^{26}Al y el ^{10}Be. Las razones fundamentales son: periodos de semidesintegración suficientemente largos (en relación con el ^{14}C) para datar tiempos de exposición adecuados (entre 100 ka y 5 Ma) y una producción directa a partir de los elementos constitutivos del cuarzo, un mineral muy abundante en la Corteza (el ^{36}Cl y el ^{41}Ca se originan a partir de elementos dispersos en las rocas como el calcio y el potasio).

1.3.2.1. Producción in situ de ^{10}Be y ^{26}Al

Las reacciones de espalación que dan lugar al ^{10}Be y el ^{26}Al en las rocas de la Corteza se producen fundamentalmente por la colisión de neutrones rápidos de origen cósmico con el oxígeno y el silicio de la roca:

$$^{16}O + n \rightarrow {}^{10}Be + 4\,{}^{1}H + 3\,n$$

$$^{28}Si + n \rightarrow {}^{26}Al + {}^{1}H + 2\,n$$

[260] El departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Dalhousie (Canadá) dispone de una Tabla bastante completa accesible por Internet: http://cnef.earthsciences.dal.ca/NewFiles/tcnweb/tables/t4.htm

1.3.2.2. Proyecto CRONUS

El proyecto CRONUS[261] (Cosmic-Ray prOduced Nuclide Systematics), auspiciado por la Universidad de Purdue (West Lafayette, Indiana), pretende fundamentalmente estudiar las incertidumbres que afectan a los distintos parámetros que intervienen en el cálculo de las edades de exposición a partir de los TCN producidos en la superficie de las rocas. A partir de Julio del 2002, fecha de fundación del proyecto, han tenido lugar cuatro encuentros[262] en los que geoquímicos, geocronologistas, geofísicos y especialistas en AMS se han reunido para debatir diversos aspectos sobre los TCN.

1.3.2.3. Datación del tiempo de exposición en rocas mediante el análisis de la concentración de ^{10}Be y ^{26}Al

Antes de proceder a la descripción del método vamos a proporcionar algunas aclaraciones sobre la metodología a emplear para realizar los cálculos. En la actualidad, en caso de disponer de datos sobre la medida por AMS de las concentraciones [^{10}Be] y [^{26}Al] en muestras de rocas, la forma de proceder más recomendable para calcular la edad de la roca midiendo la concentración de ^{10}Be y ^{26}Al, sería emplear un programa informático adecuado, con objeto de aplicar convenientemente los factores de escala de altitud, latitud geomagnética, variaciones temporales del campo geomagnético y del flujo solar. Lo más frecuente en estos casos es emplear el CRONUS-Earth Online Calculator: ^{10}Be-^{26}Al measurements - Version 2.2 (Balco y col., 2008) disponible in Internet en el sitio web: http://hess.ess.washington.edu/. Sin embargo, para la mejor comprensión del programa, describiremos paso a paso, y en lineas generales, la forma de proceder en los cálculos, empleando para ello el procedimiento clásico, más impreciso sin duda, pero más didáctico que la aplicación directa de un programa informático. Comenzaremos con el procedimiento de Lal (1991) para la corrección de la altura y la latitud.

1.3.2.3.1. Procedimiento de cálculo del tiempo de exposición en rocas

Puesto que en realidad lo que estamos evaluando es la producción de isótopos radiactivos en algún componente de la roca como consecuencia de la radiación cósmica, el procedimiento de cálculo del tiempo de exposición será análogo al de un meteroide en el espacio exterior. De esta forma la Ecuación (1.117) será igualmente válida. Si, en lugar de la constante A, incluimos la tasa de producción P_R del radioisótopo R, obtendremos:

$$C_R = \frac{P_R}{\lambda_R}\left(1 - \mathrm{e}^{-\lambda_R t}\right) \tag{1.182}$$

Ahora bien, puesto que la tasa de producción P_R depende de la altura y la latidud, según Lal (1991), podemos escribir:

$$P_R(L, y) = a(L) + b(L)\,y + c(L)\,y^2 + d(L)\,y^3 \tag{1.183}$$

[261] http://www.physics.purdue.edu/primelab/CronusProject/cronus/

[262] Los cuatro encuentros realizados hasta la fecha han tenido lugar en: (1) Goldschmidt Conference (Davos), (2) Accelerator Mass Spectrometry Conference (Japón), (3) Geological Society of American National Meeting (Denver), (4) American Geophysical Meeting (San Francisco).

en el que L es al latitud geomagética en grados e y es la altura en km. Para poder calcular la tasa de producción del ^{10}Be y ^{26}Al en el cuarzo a cualquier altura y y latitud L, Lal (1991) proporciona los coeficientes polinómicos en la Tabla 1.28.

Tabla 1.28. Coeficientes polinómicos necesarios para calcular la tasa de producción del ^{10}Be y ^{26}Al en cuarzo a partir de la Ecuación (1.183)

Latitud	^{10}Be *a*	^{10}Be *b*	^{10}Be *c*	^{10}Be *d*	^{26}Al *a*	^{26}Al *b*	^{26}Al *c*	^{26}Al *d*
0º	3,511	2,547	0,95125	0,18608	21,47	15,45	5,751	1,1154
10º	3,360	2,522	1,0668	0,18830	22,00	15,32	6,444	1,1287
20º	4,061	2,734	1,2673	0,22529	24,84	16,61	7,652	1,842(*)
30º	4,994	2,904	0,9739	0,42671	30,55	23,67	5,911	2,5563
40º	5,594	4,946	1,3817	0,53176	34,21	29,92	8,361	3,1853
50º	6,064	5,715	1,6473	0,68684	37,08	34,57	9,955	4,1138
60º-90º	5,994	6,018	1,7045	0,71184	36,67	36,38	10,30	4,2634

(*) Este valor se ha obtenido por interpolación, puesto que el de 0,3504, que aparece en la publicación original, es un error tipográfico. El valor interpolado se ha tomado de Faure y Mensing (2005)

Una inspección rápida de la Tabla 1.28, desvela que la tasa de producción para L=0º e y=0, proporciona para el ^{10}Be y ^{26}Al, los valores 3,51 y 21,47, los cuales discrepan de los más recientes, y de mayor precisión, de Balco y col. (2008) en la Tabla 1.27. Por tanto, debe tenerse en cuenta que la aplicación de las Ecuaciones (1.182) y (1.183) es imprecisa desde el punto de vista actual del conocimiento de la técnica. Posteriormente a la aportación de Lal (1991), Stone (2000) ha modificado la Ecuación (1.183) incluyendo como factor de escala para el cálculo de la tasa de producción de TCN la presión atmosférica en hPa, en lugar de la altitud en km. Este esquema de cálculo, el más empleado probablemente a partir de la publicación de Stone (2000), se ha denominado St. Sin embargo, en el esquema St no se aplican otras variables que pueden influir en la tasa de producción, como son la variación del campo magnético y la modulación solar. Para incluir estas últimas variables se desarrollaron los esquemas De, Du, Li y Lm.

Existen ahora algunos aspectos, que aparecen en el trabajo original de Lal(1991), que debemos mencionar. En primer lugar, el hecho de escoger el cuarzo como mineral adecuado para el análisis de las muestras no se trata de una arbitrariedad. El cuarzo contiene silicio y oxígeno, lo que permite incluir dos de los elementos más importantes en lo que se refiere a la producción de TCN, y adicionalmente, excluir otros elementos carentes de interés.[263] Asimismo, el cuarzo es un mineral abundante en multitud de rocas de distinto tipo. Además se trata de un material resistente a la erosión mecánica y química. En segundo lugar, la producción de TCN disminuirá significativamente con la profundidad en la roca, las variaciones de la tasa de producción dependerán fundamentalmente la composición química de la roca y de la energía de los neutrones y muones incidentes. En tercer lugar, el hecho de que los tiempos de exposición puedan ser muy largos, hasta de millones de años, implica que la roca puede sufrir erosión durante el tiempo de exposición, induciendo una menor concentración de los isótopos de origen cosmogénico presentes en la superficie de la roca. En cuarto lugar, la roca, en su parte mas superficial, no está exenta de contaminación por parte de radioisótopos de origen cosmogénico que se producen en la atmósfera (como es el caso del ^{10}Be y el ^{26}Al) y que hayan precipitado sobre la roca. En quinto lugar, en aquellos emplazamientos en los que se producen precipitaciones en forma de nieve, o migración de dunas de arena, la roca puede verse protegida de la radiación cósmica como consecuencia de estos fenómenos eventuales. Por último, la topografía del terreno también puede influir en la producción

[263] Téngase en cuenta que el ^{10}Be puede generarse a partir del isótopo estable ^{9}Be por activación neutrónica. De esta manera, eligiendo el cuarzo como material de muestra se puede eludir la existencia de ^{10}Be por activación neutrónica.

de TCN. Evidentemente, nos encontraremos con situaciones distintas si la muestra se ha recogido en el fondo de un valle o en lo alto de una montaña.

Puesto que la la pérdida de radionuclidos de origen cosmogénico originados en la roca como consecuencia de la erosión sigue una ley exponencial parecida a la de la desintegración radiactiva, Lal (1995) ha propuesto una forma aproximada pero simple de resolver el problema que plantea la erosión de la roca. Para ello define una constante de desaparición del radionucleido (en analogía con la constante de desintegración radiactiva) que debe añadirse a la constante de desintegración radiactiva misma. En esencia:

$$\lambda' = \lambda_R + \frac{\varepsilon\,\rho}{\Lambda} \tag{1.184}$$

en la que ρ es la densidad (2,65 g cm^{-3}) del cuarzo, ε es la tasa de erosión en el cuarzo (aproximadamente, 1×10^{-6} cm a^{-1}, en las rocas de las montañas de Sör Rondane en la Antártida) y Λ es camino libre medio efectivo de los neutrones en la roca (típicamente, 165 g cm^{-2}) (Zehfuss y col., 2001). En cuanto al valor numérico de ε, debemos resaltar que éste puede variar considerablemente dependiendo del emplazamiento. La Tabla 1.29 muestra el rango en que puede situarse la tasa de erosión dependiendo del lugar en que nos encontremos. Así pues, en el caso que exista erosión de acuerdo con (1.184), la ecuación que permite datar la roca será de la forma:

$$C_R = \frac{P_R}{\lambda'}\left(1 - \mathrm{e}^{-\lambda' t}\right) = \frac{P_R}{\lambda_R + \varepsilon\,\rho/\Lambda}\left(1 - \mathrm{e}^{-\left(\lambda_R + \varepsilon\,\rho/\Lambda\right)t}\right) \tag{1.185}$$

Para resolver la Ecuación (1.185) debemos tener en cuenta que ésta depende de dos variables: t y ε. Por tanto, una forma de resolver ambas variables podría ser despejar ε para ^{10}Be o ^{26}Al, suponiendo que $t \gg 1/\lambda_R$, y luego despejar t en (1.185), insertando el valor obtenido para ε. Sin embargo, con objeto de conseguir una buena precisión, debemos tener en cuenta que la tasa de producción P_R puede depender de t debido a los factores anteriormente expuestos (fluctuaciones del campo magnético terrestre, modulación solar o debido a cualquier fenómeno geológico que afecte la tasa de producción). Para tener en cuenta esta particularidad, y otras relacionadas con los factores de escala, Balco y col. (2008) han propuesto una generalización de (1.185) de tal forma que:

$$C_R = S_a\, S_G\, P_{\mathrm{s,Xx}} \int_0^t S_{\mathrm{Xx}}(t')\exp\left(-\lambda_R t'\right)\exp\left(\frac{-\varepsilon\,\rho\, t}{\Lambda}\right)\mathrm{d}t' \tag{1.186}$$

en la que Balco y col. (2008) han añadido otro término correspondiente a la contribución de muones, que despreciaremos en este caso. Los factores de escala S_a y S_G (sin dimensiones) tienen que ver con la variación de la producción del nucleido con la profundidad y con la geometría de la roca. El subíndice Xx hace referencia a cada uno de los esquemas de baremo St, De, Du, Li y Lm, de los que ya hemos hablado y P_{sXx} denota la tasa de producción por espalación en la superficie de la roca según SLHL. Para obtener el tasa de erosión ε, Balco y col. (2008) resuelven la Ecuación (1.186) numéricamente teniendo en cuenta que $t \gg 1/\lambda_R$. En síntesis, este es el procedimiento que emplea el 'CRONUS-Earth Online Calculator: ^{10}Be-^{26}Al measurements' para datar a partir de la relación ^{26}Al/^{10}Be.

Es necesario mencionar que la concentración C_R se refiere a la parte más superficial de la roca. En la práctica no es posible medir directamente la concentración en la superficie, puesto normalmente es la zona de la roca más susceptible de sufrir contaminación procedente de la atmósfera circundante. La forma de proceder sería medir la concentración $(C_R)_z$ en muestras de la roca a distintas profundidades z, para posteriormente, teniendo en cuenta que la concentración

disminuye exponencialmente según $(C_R)_z=(C_R)_0\exp(-Z/\Lambda)$, extrapolar a z=0 en un gráfico de z en función de $\log_{10}(C_R)_z$.

Tabla 1.29. Ritmo de erosión dependiendo del emplazamiento de la roca (Nishiizumi y col., 1993)

Lugar	Tasa de erosión (cm a^{-1})
Sör Rondane (Antártida)	1×10^{-6}
Allan Hills (Antártida)	5×10^{-5}
Wright Valley (Antártida)	1×10^{-4}
Monte Evans (Colorado)	1×10^{-3}
Himalaya (Shiqianhe, Tibet, China)	5×10^{-3}
Grand Tetons (Wyoming)	5×10^{-3}

1.3.2.3.2. Modo de empleo del '^{10}Be-^{26}Al exposure age calculator'

Una vez visto el procedimiento de cálculo en detalle, se puede emplear el programa sin demasiada dificultad prestando, eso sí, mucha atención a los datos de entrada. Para ilustrar el proceso vamos a datar una muestra (PH1) procedente de la morrena[264] de la isla de Martha's Vineyard (Massachusetts), datada por Balco y col. (2002), y empleada por los autores, junto con otras muestras, como ejemplo para ilustrar la utilización del '^{10}Be-^{26}Al exposure age calculator'. Para obtener la edad de PH1 hay que introducir en el cuadro de texto el siguiente bloque de 15 datos separados por espacios:

PH-1 41.3567 -70.7348 91 std 4.5 2.7 1 8e-5 123500 3700 KNSTD 712400 31200 KNSTD

y a continuación pulsar el botón "Calculate Now". Cada uno de estos datos responde por orden a los siguientes parámetros: (1) denominación de la muestra, (2) latitud (en grados, latitud norte positiva y latitud sur negativa)[265], (3) longitud (en grados, longitud este positiva y longitud oeste negativa)[266,267], (4) altitud o presión atmosférica (en m para la altitud y en hPa para la presión), (5) relación altura/presión atmosférica (la estándar, std; la de la Antártida, ant; la presión en hPa, pre), (6) corrección por espesor de la muestra (en cm), (7) densidad del mineral considerado (del cuarzo, en g cm^{-2}), (8) corrección por apantallamiento topográfico (un valor entre 0 y 1, donde 1 representa la inexistencia del apantallamiento), (9) tasa de erosión (en cm a^{-1}), (10) concentración del ^{10}Be (en at g^{-1}), (11) incertidumbre de la concentración del ^{10}Be (en at g^{-1}), (12) Patrón de referencia del ^{10}Be (ver Tabla 1.30), (13) concentración del ^{26}Al (en at g^{-1}), (14) incertidumbre de la concentración del ^{26}Al (en at g^{-1}), (15) Patrón de referencia del ^{26}Al (ver Tabla 1.30).

En la Tabla 1.30 se muestran los tiempos de exposición obtenidos por el programa '^{10}Be-^{26}Al erosion rate calculator' según los distintos esquemas de baremo. El programa calcula que las tasas

[264] Una morrena es una acumulación de material rocoso transportado por un glaciar.
[265] La latitud 0º corresponde al Ecuador.
[266] La longitud 0º corresponde al meridiano de Greenwich.
[267] En ocasiones, en lugar del sistema de coordenadas geográfico convencional de latitud, longitud y altitud, puede emplearse el denominado sistema de coordenadas universal transversal de Mercator (Universal Traverse Mercator coordinate system, UTM). Se trata de un sistema bidimensional de coordenadas cartesianas que proporciona coordenadas sobre la superficie de la Tierra, independientemente de su altitud. El sistema divide la Tierra en 60 zonas de seis grados de longitud (que se designan por un número) y cada zona se subdivide en 20 bandas de latitud de ocho grados (que se designan por una letra entre la "C" y la "X", omitiendo la "I" y la "O"). Por ejemplo, el kilómetro cero de la Puerta del Sol de Madrid se encuentra en la zona 30T (UTM X: 440396,09, UTM Y: 4474440,76). Empleando el 'Geographic/UTM Coordinate Converter' en http://home.hiwaay.net/~taylorc/toolbox/geography/geoutm.html se obtienen las coordenadas para la Puerta del Sol (latitud 40,41N, longitud 3,70O)

de producción por espalación del ^{10}Be y el ^{26}Al son 4,38 y 29,56 at $g^{-1}a^{-1}$, respectivamente.[268] Análogamente, el '^{10}Be-^{26}Al erosion rate calculator' puede emplearse para calcular la tasa de erosión ε. Únicamente debe tenerse en cuenta que la tasa de erosión mostrada por el programa se expresa en m Ma^{-1}.

Tabla 1.30. Lista de patrones de referencia para medidas por AMS del ^{10}Be y el ^{26}Al

^{10}Be	Especificaciones	Factor de conversión	^{26}Al	Especificaciones	Factor de conversión
07KNSTD	Patrón calibrado por Nishiizumi y col. (2007)	1,0000	KNSTD	Patrón calibrado por Nishiizumi (2004)	1,0000
KNSTD	Patrón diluido y revisado de 07KNSTD	0,9042	ZAL94	Patrón del ETH de Zurich. [^{26}Al]= $5,26\times10^{-10}$ Kubik y Christl (2010)	0,9134
NIST_Certified	Patrón del NIST denominado SRM4325. [^{10}Be]= $2,68\times10^{-11}$	1,0425	ZAL94N	Patrón del ETH de Zurich. [^{26}Al]= $4,90\times10^{-10}$ Kubik y Christl (2010)	1,0000
NIST_30000	Patrón del NIST denominado SRM4325. [^{10}Be]= $3,0\times10^{-11}$	0,9313	SMAL11	Patrón de ASTER de Francia. [^{26}Al]= $7,40\times10^{-12}$ Arnold y col. (2010)	1,021
NIST_30200	Patrón del NIST denominado SRM4325. [^{10}Be]= $3,02\times10^{-11}$	0,9251	Z92-0222	Patrón del laboratorio PRIME de la Universidad de Pudue [^{26}Al]= $4,11\times10^{-11}$	
NIST_30300	Patrón del NIST denominado SRM4325. [^{10}Be]= $3,03\times10^{-11}$	0,9221			
NIST_30600	Patrón del NIST denominado SRM4325. [^{10}Be]= $3,06\times10^{-11}$	0,9130			
NIST_27900	Patrón del NIST denominado SRM4325. [^{10}Be]= $2,79\times10^{-11}$	1,0000			
BEST433	Patrón del ETH de Zurich. [^{10}Be]= $9,31\times10^{-11}$ Kubik y Christl (2010)	0,9124			
S555	Patrón del ETH de Zurich. [^{10}Be]= $9,55\times10^{-11}$ Kubik y Christl (2010)	0,9124			
S2007	Patrón del ETH de Zurich. [^{10}Be]= $3,08\times10^{-11}$ Kubik y Christl (2010)	0,9124			
BEST433N	Patrón del ETH de Zurich. [^{10}Be]= $8,33\times10^{-11}$ Kubik y Christl (2010)	1,0000			

[268] Téngase en cuenta que la muestra se encontraba prácticamente a nivel del mar, 91 m.

Tabla 1.30. (cont.)

^{10}Be	Especificaciones	Factor de conversión	^{26}Al	Especificaciones	Factor de conversión
S555N	Patrón del ETH de Zurich. [^{10}Be]= 8,71×10^{-11} Kubik y Christl (2010)	1,0000			
S2007N	Patrón del ETH de Zurich. [^{10}Be]= 3,81×10^{-11} Kubik y Christl (2010)	1,0000			
LLNL31000	Patrón interno del LLNL Rood y col. (2010)	0,8761			
LLNL10000	Patrón interno del LLNL Rood y col. (2010)	0,9042			
LLNL3000	Patrón interno del LLNL Rood y col. (2010)	0,8644			
LLNL1000	Patrón interno del LLNL Rood y col. (2010)	0,9313			
LLNL300	Patrón interno del LLNL Rood y col. (2010)	0,8562			

1.3.2.3.3. Ejemplos de datación de rocas mediante la medida de la concentración de ^{10}Be o ^{26}Al

Como ejemplo de este tipo de datación mencionamos el trabajo realizado por Hein y col. (2011), en la que, determinando el tiempo de exposición de muestras de grava[269] procedentes de distintas morrenas, han conseguido construir un mapa indicador de la expansión de los glaciares más importantes en la Patagonia (Argentina) durante el Cuaternario. Según han podido comprobar los autores, existen variaciones importantes entre las edades de máxima expansión del los distintos glaciares, pudiéndose situar entre los 600 ka del glaciar de Cañadón Caracoles y los 1,2 Ma del glaciar de Gorro de Poivre. No podemos dejar de mencionar el trabajo recopilatorio llevado a cabo por Heyman y col. (2011) sobre la datación de glaciares de distintas partes del Planeta, a partir de la determinación del tiempo de exposición de gravas y cantos rodados. En este trabajo se analiza la influencia sobre la datación de: una exposición de las rocas previa a la glaciación (lo que indicaría edades más antiguas a la real), así como la posibilidad de deposiciones posteriores a la glaciación, capaces de atenuar la exposición a la radiación cósmica (proporcionando edades más recientes que la real).

Aunque la datación de pulidos y till glaciares[270] es una de las aplicaciones más comunes, según puntualiza Nishiizumi y col. (1993) existen otras aplicaciones como: la datación de cráteres

[269] En Geología suele emplearse una denominación distinta para los depósitos de rocas disgregadas dependiendo de su tamaño de grano. Se denomina arena al material compuesto por partículas entre 63 µm y 2 mm, si las partículas están comprendidas entre 4 y 63 µm se denomina limo, si su tamaño se encuentra entre 2 y 64 mm se conoce como grava y si lo está entre 6,4 y 25,6 cm se denomina canto rodado.

de impacto de meteoritos, conos de deyección[271] , terrazas marinas y dunas. Sobre la determinación de la edad de permanencia de meteoritos en la Tierra ya hemos proporcionado detalles con anterioridad. Por lo que se refiere a la datación de conos de deyección, Vassallo y col. (2005) han realizado dataciones de este tipo de formaciones del Cuaternario en la montaña de Gurvan Bogd en la provincia de Gobi-Altai (Mongolia). Asimismo, Fletcher y col. (2010) comparan las dataciones mediante ^{10}Be y series del uranio en conos de deyección del Pleistoceno tardío en la Falla de San Andrés (Califórnia). También mencionaremos el trabajo de Rodes y col. (2011) en cuanto a la datación de conos de deyección del Pleistoceno de la Falla de Carboneras en Almería y las dataciones realizadas por Owen y col. (2011) de conos de deyección del Cuaternario en el Death Valley (California). En cuanto a la datación de terrazas marinas mediante la determinación del tiempo de exposición a la radiación cósmica mencionaremos los trabajos de Saillard y col. (2009, 2011), en el que se han realizado dataciones de las terrazas del Cuaternario de los Altos de Talinay en Chile y de la Bahía de San Juan de Marcona en el sur del Peru.

Tabla 1.31. Tiempos de exposición obtenidos por el '^{10}Be-^{26}Al exposure age calculator'

Esquema de baremo	^{10}Be t (a)	^{10}Be σ (a)	^{26}Al t (a)	^{26}Al σ (a)
St	25010	2352	23523	2352
De	26514	3306	24990	3237
Du	26454	3284	24929	3216
Li	26240	2770	24743	2747
Lm	24944	2284	23495	2294

1.3.2.4. Datación mediante la relación ^{26}Al/^{10}Be de sedimentos sepultados de rocas expuestas a la radiación cósmica

Al igual que sucedía con los meteoritos, para los que eran posibles dos tipos distintos de datación (del tiempo de exposición en el Espacio exterior y del tiempo de permanencia en la Tierra); en el caso de rocas expuestas a la radiación cósmica en la superficie terrestre existen también dos posibilidades: la determinación del tiempo de exposición (que ya hemos descrito en los apartados anteriores) y la datación de rocas, que posteriormente a la exposición a la radiación cósmica, se fragmentan y transportan hasta un emplazamiento en donde quedan aisladas del flujo de la radiación cósmica.

La datación mediante la relación ^{26}Al/^{10}Be es particularmente útil, debido a que el efecto de variables, absolutamente esenciales para realizar dataciones a partir del ^{26}Al o el ^{10}Be independientemente, como pueden ser la latitud, la altitud o la profundidad de la muestra respecto a la superficie, parecen tener poca influencia en la relación ^{26}Al/^{10}Be (Nishiizumi y col., 1989; Brown y col., 1992).[272] Según menciona Grager y Muzikar (2001), en la datación de sedimentos de rocas sepultados, que previamente han estado expuestos a la radiación cósmica, resulta imprescindible

[270] Un pulido glaciar es la superficie de roca sobre la cual se ha deslizado el glaciar. Un till glaciar es un depósito de sedimentos originado directamente por un glaciar. El till de un glaciar puede depositarse en morrenas laterales, finales o basales. Al derretirse el glaciar, el agua puede arrastrar parte del till y almacenarlo en depósitos fluviales o sandurs o en depositos de varvas en lagos.

[271] Un cono de deyección o abanico aluvial es un accidente geográfico originado cuando el agua que fluye rápidamente entra en una zona dispersa en donde su velocidad disminuye.

[272] El camino libre medio efectivo o longitud de atenuación efectiva Λ para la producción de ^{10}Be por espalación a partir un flujo de neutrones que atraviesa el cuarzo es según Brown y col. (1992) 145 g cm^{-2}, muy similar al del ^{26}Al, de 156 g cm^{-2}.

valerse de dos radioisótopos de periodo de semidesintegración diferente. En este tipo de dataciones, son dos las variables temporales desconocidas. En primer lugar, no conocemos en principio el tiempo de exposición de la roca a la radiación cósmica previo a su enterramiento. En segundo lugar, desconocemos cuanto tiempo se encuentra la roca sepultada.

En la datación de muestras de cuarzo sepultadas deben tenerse en cuenta ciertas particularidades. Mientras que la tasa de producción de TCN en rocas superficiales es fundamentalmente debida a la espalación por neutrones, en el caso de rocas sepultadas, la producción de radioisótopos por neutrones de radiación cósmica es prácticamente nula. Sin embargo, en este último caso, la interacción con muones de radiación cósmica, mucho más penetrantes en la corteza terrestre, puede jugar un papel más determinante. Por otro lado, los neutrones generados por fisiones espontáneas del uranio presente en el terreno circundante o por la colisión de partículas alfa resultantes de la desintegración radiactiva de uranio y torio con los átomos próximos a la muestra, pueden interferir, en buena medida, en los resultados finales de la datación.[273]

De acuerdo con la Ecuación (1.185), la concentración de átomos C_i de ^{26}Al (i=26) y ^{10}Be (i=10) creados después de un tiempo t_1 en el cuarzo de la superficie de la roca como consecuencia de la radiación cósmica, viene dado por:

$$\left(C_i\right)_{t=t_1}=\frac{P_n}{\lambda_i+\varepsilon\,\rho/\Lambda_n}\left(1-\mathrm{e}^{-\left(\lambda_i+\varepsilon\,\rho/\Lambda_n\right)t_1}\right)+\frac{P_{\mathrm{mu}}}{\lambda_i+\varepsilon\,\rho/\Lambda_{\mathrm{mu}}}\left(1-\mathrm{e}^{-\left(\lambda_i+\varepsilon\,\rho/\Lambda_{\mathrm{mu}}\right)t_1}\right) \tag{1.187}$$

en la que se ha añadido, si se compara con la Ecuación (1.185), un término adicional correspondiente a la interacción con muones. Los valores numéricos de las longitudes de atenuación efectiva son Λ_n=165 g cm^{-2} (Zehfuss y col., 2001) y Λ_{mu}=1300 g cm^{-2} (Brown y col., 1995). Si transcurrido un tiempo t_1, la muestra de sedimentos pertenecientes a la roca anteriormente expuesta, quedan sepultados a una profundidad típica mayor que 20 m como consecuencia de la acción geológica rápida, el flujo de la radiación cósmica, incluso la muónica, puede considerarse despreciable a esa profundidad. En ese caso, transcurrido un tiempo t_2, el número de átomos de cada radionucleido vendrá dado por:

$$\left(C_i\right)_{t=t_1+t_2}=\left(C_i\right)_{t=t_1}\mathrm{e}^{-\lambda_i t_2} \tag{1.188}$$

Sustituyendo las Ecuaciones (1.187) en (1.188), en las que se ha ignorado la parte muónica de (1.187) y se ha supuesto que t_1>>1/($\lambda_i+\varepsilon\rho/\Lambda$), tenemos el sistema de ecuaciones:

$$\left(C_{10}\right)_{t=t_1+t_2}=\frac{P_{10}}{\lambda_{10}+\varepsilon\,\rho/\Lambda}\mathrm{e}^{-\lambda_{10}t_2} \tag{1.189a}$$

$$\left(C_{26}\right)_{t=t_1+t_2}=\frac{P_{26}}{\lambda_{26}+\varepsilon\,\rho/\Lambda}\mathrm{e}^{-\lambda_{26}t_2} \tag{1.189b}$$

Después de un poco de álgebra, podemos reducir el sistema de ecuaciones no lineales (1.189) a la ecuación trascendente,

[273] Al igual que sucedía en el estudio de la concentración de ^{36}Cl, en el que era factible la producción de ^{36}Cl por activación neutrónica a partir del isótopo estable ^{35}Cl, el ^{10}Be también puede originarse a partir de neutrones lentos en caso de existencia de ^{9}Be en la roca. El hecho de centrarse en el cuarzo, hace difícil la presencia de ^{10}Be cuyo origen sea la interacción de neutrones lentos con el ^{9}Be. En el caso del cuarzo, restan como únicas formas de producción del ^{10}Be: la interacción con neutrones rápidos (espalación) o con muones.

$$\frac{\left(\lambda_{26}+\frac{\varepsilon\,\rho}{\Lambda}\right)^{\lambda_{10}/\lambda_{26}}}{\lambda_{10}+\frac{\varepsilon\,\rho}{\Lambda}}=\frac{P_{26}^{\lambda_{10}/\lambda_{26}}C_{10}}{P_{10}C_{26}^{\lambda_{10}/\lambda_{26}}} \tag{1.190}$$

de la que podemos obtener la tasa de erosión ε numéricamente, una vez medidas las concentraciones de ^{10}Be y ^{26}Al en el cuarzo. Denotando por C_{10} y C_{26} a las concentraciones del ^{10}Be y el ^{26}Al (en at g^{-1}) en la muestra de cuarzo del sedimento sepultado y sustituyendo λ_{26}, λ_{10}, ρ y Λ por sus respectivos valores numéricos de 9,66×10^{-7} a^{-1}, 5,09×10^{-7} a^{-1}, 2,65 g cm^{-3} y 165 g cm^{-2} , obtenemos:

$$\frac{\left(9{,}66\times10^{-7}+0{,}0161\,\varepsilon\right)^{0{,}527}}{5{,}09\times10^{-7}+0{,}0161\,\varepsilon}=\frac{P_{26}^{0{,}527}C_{10}}{P_{10}\left(C_{26}\right)^{0{,}527}} \tag{1.191}$$

Seguidamente, para calcular el tiempo de enterramiento t_2 (en años), basta con insertar el valor numérico de ε en la ecuación:

$$t_2=\frac{1}{\lambda_{26}-\lambda_{10}}\ln\left[\frac{C_{10}}{C_{26}}\frac{P_{26}}{P_{10}}\frac{\lambda_{10}+\varepsilon\,\rho/\Lambda}{\lambda_{26}+\varepsilon\,\rho/\Lambda}\right] \tag{1.192}$$

la cual, una vez sustituidos los respectivos valores numéricos de λ_{26}, λ_{10}, ρ y Λ, quedaría de la forma:

$$t_2=2{,}19\times10^{6}\times\ln\left[\frac{C_{10}}{C_{26}}\frac{P_{26}}{P_{10}}\frac{5{,}09\times10^{-7}+0{,}0161\,\varepsilon}{9{,}66\times10^{-7}+0{,}0161\,\varepsilon}\right] \tag{1.193}$$

Una vez obtenidos ε y t_2, suele recurrirse a una representación gráfica de C_{26}/C_{10} en función de C_{10} en escala log-log. En ese caso se obtiene una recta, ya que:

$$\log_{10}\left(\frac{C_{26}}{C_{10}}\right)=A-\log_{10}\left(C_{10}\right) \tag{1.194}$$

en la que la constante A viene dada por:

$$A=\log_{10}\left(\frac{P_{26}}{\lambda_{26}+\varepsilon\,\rho/\Lambda}\right)-\lambda_{26}t_2\log_{10}(e) \tag{1.195}$$

la cual, una vez sustituidos los respectivos valores numéricos de λ_{26}, λ_{10}, ρ y Λ, quedaría de la forma:

$$A=\log_{10}\left(\frac{P_{26}}{9{,}66\times10^{-7}+0{,}0161\,\varepsilon}\right)-4{,}195\times10^{-7}\times t_2 \tag{1.196}$$

La obtención de los valores numéricos de las tasas de producción P_{26} y P_{10} puede realizarse mediante el programa '^{10}Be-^{26}Al exposure age calculator', introduciendo las coordenadas de latitud, longitud y altitud como datos de entrada. La Tabla 1.32 muestra los pasos a seguir para obtener la

edad de enterramiento de la muestra de la cueva de Quartz Cobble[274] (Pearisburg, Virginia) cuyos datos de entrada: latitud (37º21'N), longitud (80º43'E), altitud (550 m), concentración del ^{10}Be (C_{10}=4,84×105 at g^{-1}) y concentración del ^{26}Al (C_{26}=1,63×106 at g^{-1}) se encuentran en el trabajo de Granger y col. (1997). Como puede observarse, los valores mostrados en la Tabla 1.32, ε=0,000363 cm a^{-1} y t_2= 1,2 Ma, difieren de los aportados por Granger y col. (1997), ε=0,00060 cm a^{-1} y t_2= 1,02 Ma, debido fundamentalmente a la falta de precisión en las tasas de producción P_{10} y P_{26} en el año de la publicación de Granger y col. (1997). En la Fig.1.19 se ha representado la función $\log_{10}(C_{26}/C_{10})=A-\log_{10}(C_{10})$, así como el punto correspondiente a la muestra Quartz Cobble de coordenadas: $(C_{10},C_{26}/C_{10})=(4{,}84\times10^5,3{,}368)$.

Tabla 1.32 Método seguido para datar la muestra Quartz Cobble de Granger y col. (1997) mediante la relación ^{26}Al/^{10}Be

Parámetro a calcular	Unidades	Resultado	Método	Web
P_{10}	at g^{-1} a^{-1}	6,15	^{10}Be-^{26}Al exposure age calculator	http://hess.ess.washington.edu/
P_{26}	at g^{-1} a^{-1}	41,48	^{10}Be-^{26}Al exposure age calculator	http://hess.ess.washington.edu/
ε	cm a^{-1}	0,000363	WolframAlpha computational knowledge engine NSolve[((9.66e-7+0.0161x)^0.527/(5.09e-7+0.0161x)-297.75) == 0, x]	http://www.wolframalpha.com/
t_2	a	1,20×10^6	Eq. (1.193)	*
A	*	6,28	Eq. (1.196)	*

En el caso de que la muestra de cuarzo a analizar se encuentre sepultada a una profundidad menor que 20 m, la radiación cósmica de tipo muónico es capaz de penetrar en el suelo y producir TCN en cantidades no despreciables. En ese caso, como puede apreciarse en los trabajos de Granger y Muzikar (2001), Dehnert y Schlüchter (2008) y Balco y Rovey (2008), el sistema de Ecuaciones no lineales (1.189) se complica, debiéndose recurrir necesariamente a la resolución numérica de las mismas.

Las estimaciones realizadas por Granger y Muzikar (2001) y las medidas de diversos autores como Anthony y Grager (2004) han permitido confirmar que el método de la relación ^{26}Al/^{10}Be es válido para realizar dataciones de sedimentos sepultados entre 0,3 y 5,5 Ma. Con frecuencia suelen compararse los resultados de dataciones de sedimentos sepultados mediante la relación ^{26}Al/^{10}Be con otros métodos de datación alternativos como las series del uranio o el paleomagnetismo (para muestras de más de 500 ka) (Stock y col., 2005: Matmon y col., 2011; Davis y col., 2011) o OSL (para muestras de menos de 500 ka) (Chazan y col., 2008).

[274] Quartz cobble = adoquín de cuarzo

1.3.2.5. Preparación de las muestras de ^{26}Al y ^{10}Be para su medida por AMS a partir de sedimentos sepultados

Shen y col. (2009) mencionan someramente el método aplicado para la preparación de muestras para AMS a partir de arenas de cuarzo. Con este fin se recogen del emplazamiento varios kilogramos de sedimento. Mediante un primer lavado se elimina la arcilla de los sedimentos. Seguidamente, mediante tratamiento con ácido clorhídríco (HCl) se disuelven los carbonatos. A continuación, se somete a los sedimentos a criba, escogiendo los granos de tamaño mayor que 20 μm. Después de aplicar un tratamiento con ácido fluorhídrico (HF) y nítrico (HNO_3) durante al menos 12 horas, se procede a una separación magnética y gravimétrica, de donde resultan granos de cuarzo de dos tipos: un cuarzo de color oscuro (con alta concentración de aluminio) y un cuarzo de tonalidad más clara (de poca concentración de aluminio). Los granos de cuarzo oscuro se separan del resto manualmente empleando una lupa. Después de este proceso de limpieza, el cuarzo resultante se disuelve en una mezcla 5:1 de HF/HNO_3 a la que se añade un trazador de ^{9}Be obtenido a partir de mineral de berilo.[275] De la disolución se extrae una alícuota para la determinación del aluminio por ICP-MS. Seguidamente el aluminio y el berilio se separan empleando columnas de intercambio iónico empleando ácido oxálico ($H_2C_2O_4$ 0,4 M) como eluyente. El precipitado de berilio se consigue en forma de hidróxido, que posteriormente puede transformarse en óxido de berilio (BeO) en un horno a 1100ºC. Para conseguir una muestra adecuada para medidas por AMS el BeO se mezcla con neobio y se adhiere a un soporte de óxido de aluminio (Al_2O_3) con plata.[276]

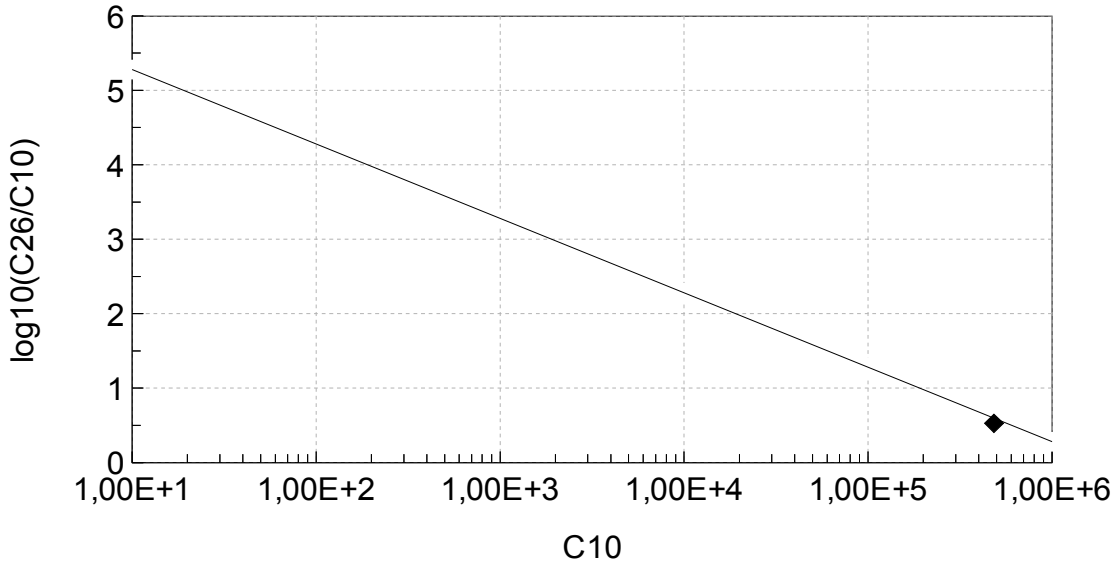


Fig.1.19. Función $\log_{10}(C_{26}/C_{10})=A-\log_{10}(C_{10})$ y el punto correspondiente a la muestra de la cueva de Quartz Cobble

[275] El berilo es un mineral de la familia de los silicatos de fórmula química $Be_3Al_2(SiO_3)_6$. El cristal cilídrico de mayor tamaño de este mineral (de 18 m de altura y 3,5 m de diámetro) se encontró en Malkialina (Madagascar).

[276] El óxido de aluminio suele denominarse también alúmina. En la naturaleza el mineral se conoce con el nombre de corindón. Existen dos variedades preciosas del corindón: el rubí (color rojizo) y el zafiro (color azulado o también amarillo o rosado).

1.3.2.6. Ejemplos de datación por el método $^{26}Al/^{10}Be$

Para la datación de sedimentos sepultados a más de 20 m puede aplicarse sin problemas el procedimiento descrito en el apartado anterior. Como ejemplo podemos citar el trabajo de Granger y col. (1997) en el que se han conseguido datar guijarros de cuarzo extraídos de varias cuevas en dolomitas a lo largo del New River (Eggleston y Pearisburg, Virginia) a 35 m de profundidad. Las dataciones proporcionaron edades de enterramiento comprendidas entre los 0,29 y los 1,47 Ma, con una tasa de erosión media de 27,3 m Ma^{-1} (0,00273 cm a^{-1}). Posteriormente el estudio realizado por Granger y Muzikar (2001) de 29 muestras de arena y grava de cuarzo en Mammoth Cave (Kentucky) ha permitido reconstruir la historia estratigráfica de sedimentos del rio Ohio y Green durante los últimos 3,5 Ma.

Por lo que se refiere a la datación de sedimentos sepultados a menos de 20 m de profundidad, una de las primeras aplicaciones corresponde a Granger y Smith (2000). En este trabajo se midieron las concentraciones de ^{10}Be y ^{26}Al en nueve muestras tomadas a 10 m de profundidad en una terraza del antiguo río Kentucky, obteniéndose una edad de enterramiento de 1,5 Ma para la formación de la terraza y una tasa de erosión ε de 6,2 m Ma^{-1} (0,00062 cm a^{-1}). En la linea de este primer estudio podemos citar la datación realizada por Wolkowinsky y Granger (2004) de depósitos fluviales a 12 m de profundidad del río San Juan (Bluff, Utah),[277] para los que se obtuvo una edad de enterramiento 1,36 Ma y una tasa de erosión de 14 m Ma^{-1} (0,0014 cm a^{-1}). A los estudios anteriores podemos añadir el realizado por Häuselmann y col. (2007) en una cantera de grava abandonada cercana a Bad Grönenbach y en Böhener Feld (Alemania) en el que se obtuvieron edades de enterramiento de 0,68 y 2,35 Ma y tasas de erosión de 123 m Ma^{-1} (0,0123 cm a^{-1}) y 18 m Ma^{-1} (0,0018 cm a^{-1}) para Bad Grönenbach y Böhener Feld, respectivamente.

Un ejemplo particularmente interesante de datación es el estudio de las variaciones de la relación $^{26}Al/^{10}Be$ en sedimentos próximos a restos de homínidos o útiles de piedra. Destacaremos por su importancia el trabajo realizado por Shen y col. (2009) para conseguir datar los restos del Hombre de Pekin (Homo erectus de Zhoukoudian). El resultado obtenido ha sido de 0,77±0,08 Ma. Ello implicaría una presencia de este homínido en China mucho más reciente a lo derivado por otros estudios previos (Guo y col., 1991; Grün y col., 1998). Asimismo, mencionaremos las dataciones de Boaretto y col. (2000) de sedimentos próximos a herramientas de silex[278] de la cueva de Tabun (Israel). Por su parte, Partridge y col. (2003) han conseguido datar sedimentos anexos a restos de homínidos del Plioceno Inferior (4 Ma) procedentes de las cuevas de Sterkfontein (Sudáfrica).[279] En otro contexto más reciente, Gibbon y col. (2009) han conseguido datar satisfactoriamente herramientas de la cultura Achelense a partir de muestras de depósitos sedimentarios anexos a bifaces encontradas en el río Vaal (Sudáfrica).[280] [281]

---

[277] El río San Juan es un afluente del rio Colorado.

[278] El silex o pedernal es una variedad de color negro o amarillento del cuarzo o la calcedonia, también de fórmula química SiO_2. Se trata de un material muy utilizado por el hombre primitivo para la elaboración de hachas de mano, puntas de flecha o de lanza. Gracias a su facultad de producir chispas al golpearse con un metal, también se empleó este material en el pasado para encender hogueras y posteriormente, en el siglo XVII, para iniciar la combustión de la pólvora en armas como el arcabuz y el mosquete.

[279] Los restos de homínidos de las cuevas de Sterkfontein se han subdividido en hasta seis grupos diferentes, entre los que destacarían por su importancia el Grupo 4 (2,6 Ma), asignado a Australopithecus.africanus, el Grupo 2 (4 Ma) y el Grupo 5 (1,7 Ma). http://johnhawks.net/weblog/fossils/africanus/sterkfontein/sterkfontein_age_review_2005.html

[280] Debemos recalcar que las dataciones de restos de los homínidos Abel y Toumai procedentes de Toros-Menalla y Koro Toro (Chad) realizadas por Lebatard y col. (2008), que han proporcionado edades de 3,6 Ma para Abel y entre 6,8 y 7,2 para Toumai, en las que también se utilizó el ^{10}Be como reloj radiactivo, no se realizaron a partir de TCN, sino midiendo el ^{10}Be originado en la atmósfera y capturado por organismos como las diatomeas.

[281] Es curioso comprobar que no parecen existir dataciones por TCN de restos de otro tipo de fauna (aparte de homínidos). Esto se debe sin duda al desembolso económico que requiere realizar una datación de estas características.

1.3.3. Carbono-14

Al igual que ocurría en el caso del ^{10}Be y el ^{26}Al, en la medida de la concentración de ^{14}C producido en la superficie de las rocas por la radiación cósmica que atraviesa la atmósfera, prefiere centrarse en un mineral abundante, simple en su composición y resistente a la erosión como es el cuarzo. En este mineral, la producción de ^{14}C se debe fundamentalmente a dos reacciones de espalación que tienen lugar con isótopos estables del oxígeno:

$$^{17}\mathrm{O}+\mathrm{n}\rightarrow{}^{14}\mathrm{C}+{}^{4}\mathrm{He} \tag{1.197a}$$

$$^{16}\mathrm{O}+\mathrm{n}\rightarrow{}^{14}\mathrm{C}+2\,{}^{1}\mathrm{H}+\mathrm{n} \tag{1.197b}$$

Ya hemos mencionado las posibilidades del ^{14}C como radioisótopo para determinar tiempo de permanencia de meteoritos en la Tierra. Debemos, no obstante, recalcar que la concentración de ^{14}C en muestras de procedencia extraterrestre suele ser del orden de 100 veces mayor que la que pueda hallarse en el cuarzo de una roca que se ha visto sometida a la radiación cósmica en la superficie de la Tierra. De hecho, una de las principales dificultades en cuanto a la determinación de ^{14}C en el cuarzo, tiene que ver con la presencia de ^{14}C contaminante de procedencia atmosférica. Es más, la posibilidad de separar el radiocarbono producido in situ en la roca del contaminante procedente de la atmósfera no ha podido llevarse a cabo con fiabilidad hasta la fecha relativamente reciente de 1997 en la Universidad de Arizona (Lifton y col., 2001; Lal y Jull, 2001). Las formas de contaminación de las muestras por ^{14}C atmosférico son esencialmente tres: una incompleta eliminación del carbono orgánico e inorgánico durante el proceso de extracción del ^{14}C del cuarzo, la absorción de dióxido de carbono (CO_2) atmosférico durante el proceso, o la presencia de ^{14}C en los agentes químicos empleados durante la extracción.

1.3.3.1. Determinación de la tasa de producción de ^{14}C en rocas

Para calcular la tasa de producción de ^{14}C en el cuarzo, como consecuencia de la espalación de neutrones con el oxígeno, puede emplearse la Expresión general (1.185) :

$$C_{14}=\frac{P_{14}}{\lambda_{14}}\left(1-\mathrm{e}^{-\lambda_{14}t}\right) \tag{1.198}$$

en la que C_{14} es la concentración de ^{14}C en el cuarzo de la superficie de la roca. En la Ecuación (1.198) se ha considerado despreciable la tasa de erosión ε, debido a que normalmente se verifica que $\lambda_{14}>>\varepsilon\rho/\Lambda$. Según Lifton y col. (2001), la Ecuación (1.198) puede generalizarse teniendo en cuenta un decrecimiento exponencial en la concentración C_{14} conforme se profundiza en la roca. Por otro lado, también puede asumirse la posibilidad de que exista una concentración inicial de ^{14}C, $(C_{14})_{t<0}$, previamente a la exposición de la roca a la radiación cósmica[282]:

$$\left(C_{14}\right)_Z=\left(C_{14}\right)_{t<0}\mathrm{e}^{-\lambda_{14}t}+\frac{P_{14}\,\mathrm{e}^{-Z/\Lambda}}{\lambda_{14}}\left(1-\mathrm{e}^{-\lambda_{14}t}\right) \tag{1.199}$$

[282] A la posibilidad de que exista cierta cantidad del nucleido considerado, previamente a la irradiación de la roca por la radiación cósmica se denomina inherencia.

en la que Z (en g cm^{-2}) es el recorrido del neutrón normalizado según la densidad de la roca y Λ (165 g cm^{-2}) es la longitud de atenuación del neutrón o longitud normalizada.[283]

En caso de que t sea suficientemente largo (t>25 ka) y que la concentración de ^{14}C inherente sea despreciable, $(C_{14})_{t<0}$=0, puede asumirse que:

$$P_{14}=\lambda_{14}\left(C_{14}\right)_{Z=0} \tag{1.200}$$

Debemos, no obstante, tener en cuenta que P_{14} depende de la latitud, longitud y altitud. Desgraciadamente, al contrario que con el ^{10}Be y el ^{26}Al, no disponemos de un programa en la web que permita obtener directamente la tasa de producción para cualquier latitud, longitud y altitud.[284] Puesto que la corrección más importante es debida a la altitud, en el caso que deseemos conocer la tasa de producción P_{14} a nivel del mar a partir de la tasa de producción $(P_{14})_h$ obtenida a una altitud h, bastará con aplicar la relación (Jull y col., 1992):

$$P_{14}=\left(P_{14}\right)_h \mathrm{e}^{(X-1033)/\Lambda} \tag{1.201}$$

en la que X es el espesor atmosférico[285] en (g cm^{-2}) a una altitud h y Λ es el recorrido libre medio efectivo de los neutrones en la atmósfera: 138 g cm^{-2} (Desitels y col., 2006c) o 105 g cm^{-2} (Farrow, 1957).[286] Para calcular el espesor atmosférico en función de la altitud h aplicaremos la ecuación:

$$X=1033\times\frac{\rho_h}{\rho_0} \tag{1.202}$$

en donde la densidad del aire a altura h, ρ_h, puede obtenerse aplicando la ecuación:[287]

$$\rho_h=\left(\frac{44{,}3308-h}{42{,}2665}\right)^{4{,}25588} \tag{1.203}$$

[283] El resultado final podría ser más preciso si, en lugar de introducir el término exp(-Z/Λ) en la ecuación, se realiza una extrapolación a Z=0 en una gráfica de Z en función de $\log_{10}(C_{14})_Z$, empleando para ello varios puntos representativos de la concentración de ^{14}C a distintas profundidades efectivas Z en la roca.

[284] La Universidad de Arizona distribuye gratuitamente el programa 'ACE: Age Calcultion Engine' (en Python), que permite datar tiempos de exposición a partir de TCN como: ^{3}He, ^{10}Be, ^{14}C, ^{21}Ne, ^{26}Al, ^{36}Cl. Sin embargo, para su ejecución es necesario disponer de la librería Enthought Python Distribution (EPD), únicamente disponible gratuitamente para Universidades y Centros de Investigación. Aún siendo consciente de las excelencias del programa, que permite realizar dataciones para cualquier TCN con mayor precisión que cualquier método aproximado, me permito la licencia de indicar como calcular los tiempos de exposición rápidamente sin disponer del programa de cálculo.

[285] En realidad el espesor atmosférico es la anchura de la atmósfera (30 km) normalizada por la densidad del aire (1,23 kg m^{-3} a nivel del mar). Puesto que la temperatura y la presión del aire varían con la altura, la densidad disminuirá considerablemente con la altura, por tanto, el espesor atmosférico a nivel del mar (1033 g cm^{-2}) será bastante menor que simplemente dividir la anchura de la atmósfera entre la densidad del aire a nivel del mar.

[286] Aunque el valor generalmente aceptado para el recorrido libre medio efectivo del neutrón en la atmósfera es el de Desitels y col. (2006c) de 138 g cm^{-2}, en mi opinión el valor de Farrow (1957) de 105 g cm^{-2} parece proporcionar mejores resultados. El valor de Farrow (1957), al contrario que el de Desitels y col. (2006c), se ha obtenido en el laboratorio, independientemente de factores geológicos externos.

[287] http://wahiduddin.net/calc/density_altitude.htm

en la que la altitud h sobre el nivel del mar se expresa en km y la densidad del aire a altitud h, ρ_h, en kg m^{-3}. El proyecto CRONUS ha realizado un esfuerzo por incluir en el cálculo de la tasa de producción de ^{14}C su dependencia con la latitud, proponiendo las ecuaciones:

$$P_{14} = a\,\lambda_{14}\,e^{-bX} \tag{1.204}$$

en la que las constantes a y b están recopiladas en la Tabla 1.33 para latitudes medias, latitudes altas y el caso específico de la Antártida.[288]

Tabla 1.33 Valores de las constantes a y b en la Ecuación (1.204) para distintas latitudes

Situación	a (10^8 at g^{-1})	b (cm^2 g^{-1})
Latitud Media	1,58	0,0070
Latitud Alta	0,750	0,0065
Antártida	1,49	0,0067

Como valor numérico para la tasa de producción P_{14} en SLHL puede emplearse en la práctica un valor promediado (16,2 at g^{-1} a^{-1}) de los diferentes sistemas de baremo St, De, Du, Li y Lm (Miller y col., 2006). Aunque, en caso de querer analizar cada uno de los sistemas de baremo por separado, se recomienda emplear los datos proporcionados por Dugan (2008) en su tesis P_{14}(St)=15,8, P_{14}(De)=16,3, P_{14}(Du)=16,6, P_{14}(Li)=17,8 y P_{14}(Lm)=15,6 at g^{-1} a^{-1}. Estos datos están basados en los resultados de muestras de material del Pleistoceno calibrado de acuerdo con el proyecto CRONUS y procedente de distintos emplazamientos en el Lago Bonneville (Utah)[289] y las Highlands (Escocia).

Existen otros materiales de interés en la Corteza en los que puede producirse ^{14}C por acción de la radiación cósmica. Handwerger y col. (1999) han estudiado la tasa de producción P_{14} por espalación en el oxígeno del carbonato cálcico ($CaCO_3$) de rocas carbonatadas[290] procedentes del lago Bonneville (Utah), obteniendo como resultado 18 at g^{-1} a^{-1} en SLHL. Debemos añadir, no obstante, que comparada con el cuarzo, la calcita es un mineral capaz de sufrir procesos erosivos mucho más rápidos, y por tanto la tasa de erosión ε en el caso de la calcita puede no ser del todo despreciable. Por su parte, Nesterenok y Naidenov (2011, 2012) han desarrollado un método para calcular la tasa de producción P_{14} en SLHL por espalación en el oxígeno del hielo (H_2O) y la nieve firn que cubre los glaciares.[291] Debe mencionarse que el hielo y la nieve firn, además del $^{14}CO_2$ generado por espalación, contiene también concentraciones en absoluto despreciables de $^{14}CO_2$ procedente de la atmósfera. Según Lal y col. (1990), el ^{14}C producido en el hielo como consecuencia de las reacciones de espalación puede encontrarse en dos formas químicas diferentes:

[288] Para el ajuste de las constantes a y b de cada caso, el proyecto CRONUS ha empleado patrones de muy distinta procedencia. Puede consultarse el origen y características de estos patrones en http://depts.washington.edu/cosmolab/cronus/cronus_cal.html. El trabajo realizado está resumido en el informe http://www.physics.purdue.edu/primelab/CronusProject/cronus/news/CRONUS_Newsletter_Feb09.pdf

[289] El lago de Bonneville fue un lago prehistórico formado hace 32 ka como consecuencia de la mayor pluviosidad en época glacial. El lago persistió hasta finales del Pleistoceno cuando tuvo lugar la inundación catastrófica de Bonneville hace 17.500 a.

[290] Las rocas carbonatadas son un tipo de rocas sedimentarias compuestas fundamentalmente por minerales carbonatados. Tipos de rocas carbonatadas son la caliza (compuesta de minerales como la calcita o el aragonito) y la dolomía (donde predomina el mineral dolomita, de composición química $CaMg(CO_3)_2$).

[291] La nieve firn es nieve compactada y recristalizada hasta formar una nieve de mayor densidad que la nieve fresca.

como dióxido de carbono ($^{14}CO_2$) o como monóxido de carbono (^{14}CO).[292] Este hecho resulta de gran ayuda para poder determinar el porcentaje de dióxido de carbono correspondiente a la espalación, puesto que, según han podido medir van Roijen y col. (1995), la relación $^{14}CO_2/^{14}CO$ es de 3,4. De ello se deduce que en el hielo, la cantidad de $^{14}CO_2$ procedente de la atmósfera es en torno al 60% del total, por lo que el porcentaje correspondiente a espalación sería de un 40%. Al contrario de lo que ocurría con el cuarzo, la tasa de erosión (en este caso denominada tasa de ablación ε) no puede considerarse despreciable. Por tanto:

$$P_{14}=\left(\lambda_{14}+\varepsilon/\Lambda\right)\left(C_{14}\right)_{Z=0} \tag{1.205}$$

Partiendo de la Ecuación (1.201) y sabiendo que P_{14}=45 at g^{-1} a^{-1} para muestras de Scharffenbergbotnen (latitud 74º34'S, longitud 11º03'O, altitud 1200 m) (van Roijen y col., 1995) y que Λ=170 g cm^{-2} en el hielo,[293] van Roijen y col. (1995) han deducido una tasa de ablación media ε=11,3 cm a^{-1}. Por otro lado, aplicando la Ecuación (1.201) podemos deducir que la tasa de producción P_{14} en hielo a nivel del mar es de 14,6 g cm^{-2}.

Con el fin de estudiar terrenos máficos, en los que son poco frecuentes el cuarzo o la calcita, Pigati y col. (2010a) han tratado de evaluar la tasa de producción de ^{14}C en olivino ($(Fe,Mg)_2SiO_4$), sin que hasta el momento los resultados hayan sido suficientemente confluentes.

1.3.3.2. Datación de rocas expuestas a la radiación cósmica a partir del ^{14}C

Para datar una roca expuesta a la radiación cósmica durante un intervalo de tiempo no superior a 25 ka a partir del ^{14}C producido por espalación en el cuarzo, siempre y cuando supongamos que la tasa de erosión ε sea despreciable, podemos despejar t en la Ecuación (1.198) para obtener:

$$t=\frac{-1}{\lambda_{14}}\ln\left(1-\frac{C_{14}\lambda_{14}}{P_{14}}\right) \tag{1.206}$$

en la que t se expresa en años, C_{14} en at g^{-1} y P_{14} en at g^{-1} a^{-1}. Si sustituimos λ_{14} por su valor numérico 1,20×10^{-4} a^{-1}, tenemos que:

$$t=-8333\times\ln\left(1-1{,}20\times10^{-4}\frac{C_{14}}{P_{14}}\right) \tag{1.207}$$

Sin embargo, como ya hemos visto, si el material es otro que el cuarzo, es decir, calcita o hielo, resulta imprescindible añadir a la ecuación la tasa erosiva (o de ablación) ε. En ese caso, la ecuación queda de la forma:

$$t=\frac{-1}{\lambda_{14}+\varepsilon\rho/\Lambda}\ln\left(1-\frac{C_{14}\left(\lambda_{14}+\varepsilon\rho/\Lambda\right)}{P_{14}}\right) \tag{1.208}$$

en la que ρ es la densidad del material considerado (calcita o hielo) en g cm^{-3} y Λ es el recorrido libre medio efectivo (165 g cm^{-2}).

[292] Al contrario que el atmosférico, que únicamente se encuentra en forma de dióxido de carbono.

[293] Nesterenok y Naidenov (2012) han calculado que Λ=130 g cm^{-2} para el hielo para latidudes geomagnéticas altas.

1.3.3.3. Método de preparación de muestras de ^{14}C generado en el cuarzo de la roca para su medida por AMS

Naysmith (2007) en su tesis doctoral de la Universidad de Glasgow ha descrito el método de preparación de muestras de ^{14}C para su medida por AMS a partir del cuarzo. En una primera fase, debe extraerse el cuarzo adecuadamente de la roca. Para este primer paso, Naysmith (2007) ha mencionado tres formas de proceder: el método de Kohl y Nishiizumi, el método de Edinburgh y el método de SUERC[294].

El método de Kohl y Nishiizumi (1992), aunque inicialmente se desarrolló para realizar dataciones mediante ^{10}Be y ^{26}Al, es también válido para análisis a partir de otros TCN como el ^{14}C. En una primera fase las roca se rompe hasta obtener en lo posible granos de un único mineral. A continuación se disuelven los carbonatos en una disolución de ácido clorhídrico (HCl) y agua oxigenada (H_2O_2). Posteriormente, el residuo se lava sucesivas veces con agua desionizada, descartando cualquier resto de lodo fino. La muestra tratada se somete seguidamente a la acción combinada de ácido fluorhidrico (HF) y nítrico (HNO_3) en un baño de ultrasonidos a 95ºC, con el objeto de disolver lodos residuales, feldespatos[295] y otros silicatos. A continuación, el residuo resultante se lava repetidas veces con agua desionizada y se seca. La operación se repite sucesivas veces hasta obtener granos de cuarzo perfectamente limpios. El método de Edinburgh es idéntico al de Kohl y Nishiizumi, anteriormente descrito, salvo en que la temperatura y la mezcla ácida de HF y HNO_3 del baño de ultrasonidos son diferentes, con el fin de conseguir una limpieza más efectiva. El método de Edinburgh incluye una fase de limpieza adicional para eliminar la posible absorción de dióxido de carbono (CO_2) atmosférico por parte de la muestra. El método de SUERC la roca fraccionada se introduce en una botella de plástico con agua de 18 Mohm.[296] A continuación, se añade HF, se cierra la botella y se agita a una velocidad de 170 rpm durante un periodo de 1 a 2 días. Seguidamente, el HF se somete a decantación en una campana de ventilación, trasfiriendo el ácido a un depósito de neutralización[297]. El residuo resultante se lava sucesivas veces con agua desionizada, trasfiriendo siempre el agua al deposito de neutralización, hasta alcanzar un pH neutro. Seguidamente, la muestra resultante se introduce en una disolución de HNO_3 durante 30 minutos para eliminar el CO_2 atmosférico que podría haber capturado durante el proceso y se seca en un horno a 50ºC.

Una vez obtenida una muestra de granos de cuarzo perfectamente limpios, se procede a su combustión, la captación del CO_2, la purificación del CO_2 y posterior transformación en grafito. En el procedimiento de combustión y captación del CO_2, que en sus características esenciales desarrolló inicialmente Lifton y col. (2001), Naysmith (2007) ha empleado dos hornos, una bomba para hacer circular los gases resultantes de la combustión y tres trampas para gases. El primer paso en la combustión es disponer de un tubo de cuarzo de 65 cm de largo y 41 mm de diámetro, cuyo objetivo es proteger el horno de los gases de metaborato de litio que se desprenden durante la combustión. En el tubo se introduce una caja rectangular de alúmina (Al_2O_3) de 135×13×17 mm, donde se añade metaborato de litio ($LiBO_2$) y la muestra de cuarzo. La razón de emplear el metaborato de litio es conseguir reducir el punto de fusión del cuarzo, de forma que no se funda también el tubo de cuarzo protector en el horno a 1200ºC. Los gases resultantes de la combustión pasan a un segundo horno a 1000ºC, para asegurarse que todo el carbono desprendido en la primera combustión se convierte en CO_2. Las dos primeras trampas de gases (de hielo seco, -80ºC) están

---

[294] SUERC es el acrónimo de Scottish Universities Environmental Research Centre en la Universidad de Glasgow.

[295] Los feldespatos son minerales de la familia de los silicatos alumínicos de composición química variable: $KAlSi_3O_8$ (ortoclasa), $NaAlSi_3O_8$ (albita) y $CaAl_2Si_2O_8$ (anortita).

[296] La resistencia eléctrica en MOhm o MΩ es un indicador de la pureza del agua, o lo que es lo mismo de la cantidad que resta de iones disueltos.

[297] Un depósito de neutralización o de dilución es un dispositivo diseñado para neutralizar residuos químicos corrosivos o peligrosos y evitar así verterlos a la red de alcantarillado.

destinadas a capturar el vapor de agua, mientras que la tercera (de nitrógeno líquido, -196ºC) captura el CO_2. A los gases en circulación se añade un flujo de oxígeno de alta pureza para garantizar la formación de CO_2 de forma adecuada durante la combustión en ambos hornos.

Para la purificación del CO_2, el CO_2 capturado en la tercera trampa pasa a través de una trampa de pentano y nitrógeno líquido[298] que permite eliminar el dióxido de azufre (SO_2). A continuación pasa por un tubo de cuarzo en un horno a 500ºC, que contiene óxido de cobre (CuO) y plata para eliminar los haluros. Seguidamente, el CO_2 pasa por una tercera trampa con hielo seco que captura cualquier humedad residual. Como paso final de la purificación se mide el volumen de CO_2 resultante con un manometro de condensador con corrección de la temperatura.

El procedimiento para obtener el grafito a partir del CO_2 emplea polvo de cinc y hierro para reducir el CO_2 a carbono (Slota y col., 1987). El cinc a 450ºC realiza la función de reducir el CO_2 a CO, mientras que el hierro a 550ºC reduce el CO a carbono.

En fechas más recientes Pigati y col (2010b) han realizado mejoras en el método de preparación de muestras, simplificando (en tamaño, diseño y automatización) el sistema de extracción de radiocarbono, con el fin de hacerlo extensible a otros laboratorios. Por su parte, el ETH de Zurich ha desarrollado su propia línea de extracción cuyas características esenciales se describen en Hippe y col. (2009).

1.3.3.4. Ejemplos de datación de rocas por ^{14}C

La datación de rocas por ^{14}C se emplea frecuentemente para estudiar el geomorfismo de rocas de menos de 25 ka. Puede ocurrir que al datar una roca por ^{14}C, el resultado esté en desacuerdo con el obtenido por ^{10}Be y ^{26}Al, lo cual suele deberse a que la superficie de la roca no estuvo expuesta de forma continua a la radiación cósmica.

White y col. (2011) han medido el ^{14}C de origen cosmogénico producido in situ en la roca para determinar las características inherencia[299] de otros TCN como el ^{10}Be en muestras de clastos[300] de la Antártida.

1.3.4. Cloro-36

El ^{36}Cl se emplea fundamentalmente para la datación de rocas carbonatadas (por su contenido en calcio), basaltos (por su contenido en calcio)[301] y feldespatos (por su contenido en potasio o calcio)[302].

1.3.4.1. Producción del ^{36}Cl

Las reacciones de espalación que generan ^{36}Cl en las rocas son fundamentalmente:

---

[298] El pentano es un alcano de formula química C_5H_{12} cuyo punto de fusión es -129ºC. Otros isómeros del pentano son el metilbutano y el dimetilpropano.

[299] Por inherencia se entiende la presencia de un radioisótopo previamente a la exposición a la radiación cósmica propiamente dicha.

[300] El clasto o roca fragmentaria es una roca sedimentaria compuesta por fragmentos sueltos de una roca de origen que han sido transportados por medios mecánicos. Como ejemplos de clastos tenemos las areniscas, los conglomerados y las pizarras.

[301] Los basaltos, al igual que otras rocas magmáticas, son ricos en oxido de magnesio (MgO) y de calcio (CaO) y pobres en óxidos de silicio (SiO_2).

[302] Los feldespatos ricos en potasio se denominan ortoclasas y los ricos en calcio anortitas .

$$^{39}\mathrm{K}+\mathrm{n}\rightarrow{}^{36}\mathrm{Cl}+2\,{}^{1}\mathrm{H}+2\,\mathrm{n} \qquad (1.209a)$$

$$^{40}\mathrm{Ca}+\mathrm{n}\rightarrow{}^{36}\mathrm{Cl}+3\,{}^{1}\mathrm{H}+2\,\mathrm{n} \qquad (1.209b)$$

aunque existen otras reacciones de espalación de menor importancia que producen ^{36}Cl a partir del titanio y el hierro. Si la roca presenta un alto grado de humedad (Phillips y col., 2001b) o lo presenta el ambiente circundante (Zreda y col., 2008), los neutrones pueden llegar a termalizarse produciendo ^{36}C a partir de la activación neutrónica del ^{35}Cl o la reacción con neutrones térmicos ^{39}K+n→^{36}Cl+^{4}He.[303]

En la producción del ^{36}Cl conviene tener presente dos aspectos. En primer lugar, la contribución muónica en la superficie de la roca no es despreciable, en torno al 10% (Stone y col., 1998). En primer lugar, aunque la incertidumbre en la tasa de producción es de este orden o mayor, la contribución muónica disminuye considerablemente conforme profundizamos en la roca, y por tanto puede considerarse despreciable en la práctica. En segundo lugar, si la roca contiene concentraciones importantes de uranio y torio (como es el caso de los granitos), la producción de ^{36}Cl por activación neutrónica puede ser significativa. Afortunadamente, este último aspecto no se verifica en basaltos y rocas carbonatadas, en las que el contenido de uranio y torio puede considerarse despreciable en muchos casos.[304]

1.3.4.2. Cálculo de la tasa de producción de ^{36}Cl

En el caso del ^{36}Cl, el cálculo de la tasa de producción de ^{36}Cl en rocas se complica respecto a los TCN anteriores (^{26}Al, ^{10}Be y ^{14}C), puesto que las reacciones de espalación no tienen lugar en un mineral en particular como es el cuarzo, sino sobre elementos dispersos en distintos minerales de la roca: calcio y potasio, principalmente; aunque también pueden intervenir en menor medida hierro y titanio. Para describir el proceso de cálculo seguiremos los pasos del informe de Zreda y col. (1990) del Instituto Tecnológico y Minero de Nuevo México (New Mexico Tech, NMT) y el de la tesis doctoral de Mai (2009),[305] aplicando algunas modificaciones. La concentración de ^{36}Cl acumulada en una muestra después de *t* años de irradiación viene dada por:

$$C_{36}=\left(C_{36}\right)_{\mathrm{U,Th}}+\frac{E\times L\times D\left(P_{\mathrm{K}}[\mathrm{K}]+P_{\mathrm{Ca}}[\mathrm{Ca}]+P_{a}[\mathrm{Cl}]\right)}{\lambda_{36}+\varepsilon\,\rho/\Lambda}\left[1-\mathrm{e}^{-(\lambda_{36}+\varepsilon\,\rho/\Lambda)t}\right] \qquad (1.210)$$

siendo P_{K} y P_{Ca} las tasas de producción de ^{36}Cl por espalación del potasio y el calcio, P_a la tasa de producción (en at g^{-1} a^{-1}) de ^{36}Cl por activación neutrónica del ^{35}Cl, $(C_{36})_{\mathrm{U,Th}}$ la concentración (en at g^{-1}) de ^{36}Cl debido a la activación neutrónica producida por la desintegración del uranio y el torio y por la fisión espontanea del uranio, y E, L y D los factores de corrección debidos a la altitud[306], latitud y longitud[307] y profundidad en la roca[308], [K], [Ca] y [Cl] son las concentraciones at at^{-1} (o en ppm) del elemento considerado respecto al total de átomos en la roca. En la Ecuación (1.210) se ha despreciado la componente muónica.

Como valores numéricos de las tasas de producción de ^{36}Cl por espalación del potasio y el calcio, P_{K} y P_{Ca}, podemos tomar los valores más recientes de Schimmelpfennig y col. (2011a) de

[303] La activación del ^{39}K supone entre 0-2% del total de ^{36}Cl producido, mientras que la activación del ^{35}Cl se sitúa 10-80%.
[304] Es siempre conveniente medir el contenido de uranio y torio de la roca que se está estudiando.
[305] La tesis de Mai (2009) es parte del programa CRONUS-EU.
[306] La letra E de elevation.
[307] La letra L de latitude y longitude.
[308] La letra D de depth.

124 at g^{-1}(K) a^{-1} y 42,2 at g^{-1}(Ca) a^{-1}, obtenidas a partir de plagioclasas[309] y feldespatos de potasio de basaltos procedentes del Monte Etna (Italia) y el volcán Payun Matru (Argentina). Según se menciona Mai (2009) en su tesis, el escoger el basalto como material de análisis del ^{36}Cl tiene que ver con su amplia distribución en la Tierra tanto en altitud como en latitud. Otra ventaja es que no contienen radioisótopos inherentes, puesto que proceden del interior de la tierra, y no han estado expuestos a la radiación cósmica antes de la erupción. Asimismo, su tasa de erosión, al igual que su composición química, puede considerarse en muchos casos estable. Por otra parte, por tratarse de material volcánico, pueden aplicarse otros métodos de datación alternativos, como el ^{39}Ar/^{40}Ar.

La tasa de producción de ^{36}Cl (en at g^{-1}(roca) a^{-1}) como consecuencia de la activación neutrónica del ^{35}Cl a partir de neutrones termalizados de radiación cósmica, viene dada por:

$$P_a = A_n \frac{C_{35}\sigma_{35}}{\sum_i C_i \sigma_i} \tag{1.211}$$

en la que A_i es la tasa de absorción de neutrones térmicos, para la que Zreda y col. (1991) proponen el valor $3{,}07\times10^5$ n kg^{-1}(roca) a^{-1}, σ_{35} y si son las secciones eficaces de activación neutrónica para el ^{35}Cl y el elemento i (en barn por átomo) y C_{35} y C_i son las concentaciones del isótopo ^{35}Cl e i (en at g^{-1}).[310]

Por lo que se refiere al factor de escala D, podemos aplicar siguiente expresión:

$$D = \mathrm{e}^{-Z/\Lambda_n} \tag{1.212}$$

en la que Z (en g cm^{-2}) es el recorrido efectivo del neutrón (normalizado según la densidad de la roca) y Λ_n (165 g cm^{-2}) es el recorrido libre medio efectivo del neutrón. Como muestra Mai (2009) es frecuente emplear un factor integrado D_I, que considera muestras tomadas en la roca desde la superficie hasta un espesor Z. En ese caso:

$$D_I = \frac{\Lambda_n}{Z}\left[1-\mathrm{e}^{-Z/\Lambda_n}\right] \tag{1.213}$$

Para calcular el factor de escala E, podemos emplear la expresión:

$$E = \mathrm{e}^{(1033-X)/\Lambda} \tag{1.214}$$

en la que Λ es el recorrido libre medio efectivo del neutrón en la atmósfera de 138 g cm^{-2} (Desitels y col., 2006c) o 105 g cm^{-2} (Farrow, 1957) y X es el espesor atmosférico, cuyo valor en función de la altitud puede calcularse mediante la expresión:

$$X = 840 \times \left(\frac{44{,}3308-h}{42{,}2665}\right)^{4{,}25588} \tag{1.215}$$

Por último, para calcular el factor de escala L, podemos interpolar la latitud en la Tabla 1.34.

[309] Las plagioclasas son feldespatos compuestos por una mezcla de anortita y albita.

[310] Por tratarse de un cociente, el resultado es independiente de las unidades tomadas para la concentración o las secciones eficaces.

Tabla 1.34. Valores del factor de escala *L* para distintas latitudes. Para su determinación se ha empleado el programa '^{10}Be-^{26}Al exposure age calculator' para el caso específico del ^{26}Al

Latitud	*L*
80º	1,00
70º	1,00
60º	1,00
50º	1,00
40º	0,89
30º	0,78
20º	0,65
10º	0,59

1.3.4.3. Datación del tiempo de exposición

Para determinar el tiempo de exposición, despejamos *t* en la Ecuación (1.120), de donde resulta:

$$t=\frac{-1}{\lambda_{36}+\varepsilon\,\rho/\Lambda}\ln\left[1-\left(C_{36}-\left(C_{36}\right)_{\mathrm{U,Th}}\right)\frac{\lambda_{36}+\varepsilon\,\rho/\Lambda}{E\times L\times D\left(P_{\mathrm{K}}[\mathrm{K}]+P_{\mathrm{Ca}}[\mathrm{Ca}]+P_{a}[\mathrm{Cl}]\right)}\right] \qquad (1.216)$$

Para cálculos más precisos del tiempo de exposición puede emplearse el 'Cl-36 Exposure Age Calculator' del proyecto CRONUS, disponible en el sitio web: http://www.cronuscalculators.nmt.edu/NewROOT/0.41/cl-36/.

1.3.4.4. Preparación de muestras de ^{36}Cl a partir de rocas de basalto

En las siguiente líneas describiremos el método de preparación de muestras empleado por Mai (2009) para el tratamiento de muestras de basalto tomadas de distintos emplazamientos de la isla de Fuerteventura. En una primera fase, y en el mismo emplazamiento, la superficie de la muestra se limpia en sus planos de fractura y poros con un pincel de cerda dura para eliminar polvo, líquenes u otro material orgánico. A continuación la muestra, después de trocearse y tamizarse, se somete a un lavado con agua desionizada, para eliminar los restos de polvo y barro que pudieran ser susceptibles de contener contaminaciones de ^{36}Cl atmosférico. Posteriormente, después de secar la muestra a 100ºC, se guarda en bolsas de plástico para un tratamiento posterior. Ya en el laboratorio, se selecciona un grano de muestra de tamaño 250-500 µm. A continuación, se siguen básicamente los pasos descritos por Stone y col. (1996). La muestra se separa en diferentes lotes, los cuales se procesan por duplicado, con el fin de detectar irregularidades en la preparación. Como muestras de fondo se escogen basaltos de una erupción reciente como la del Etna del 2002. Para la preparación de las muestras se toman aproximadamente 60 g de roca que se incorporan a una disolución ácida de HNO_3 2M con el fin de eliminar contaminantes de ^{36}Cl de origen atmosférico y carbonatos secundarios (Ivy-Ochs y col., 2007). Seguidamente, se disuelve la muestra en una disolución ácida de HF y HNO_3, para lo cual es necesario, por lo general, repetir el proceso sucesivas veces, lo que implica varios días de trabajo. A continuación, se añade un patrón de ^{35}Cl enriquecido hasta conseguir una mezcla homogénea. Con el fin de obtener un precipitado de cloruro de plata (AgCl), se añade a la disolución nitrato de plata ($AgNO_3$). Después de lavar y centrifugar varias veces el

precipitado, para eliminar en lo posible el HF, éste se disuelve en una disolución de hidróxido de amonio (NH_4OH). A la nueva disolución se añade nitrato de bario ($Ba(NO_3)_2$) concentrado con el fin de eliminar la contaminación de azufre en lo posible.[311] Seguidamente, y después de realizar sucesivos lavados y centrifugados para eliminar el HNO_3, la muestra de AgCl se seca a 125ºC.

Para determinar la densidad de la roca, se pesaron las muestras de roca y se midieron sus volúmenes. El análisis elemental de la roca se realizó empleando fluorescencia de rayos x (X-Ray Fluorescence, XRF)[312] e ICP-MS. Para determinar la composición mineralógica de la roca se empleó difracción de rayos x (X-Ray Diffraction, XRD)[313]. Aunque, en muchos casos resulta conveniente realizar medidas adicionales de ^{10}Be y ^{26}Al en las muestras, como Mai (2009) señala, en el caso de Fuerteventura no fue posible, debido su bajo contenido en cuarzo, olivino o piroxeno.

1.3.4.5. Ejemplos de datación de rocas mediante ^{36}Cl

En la determinación del tiempo de exposición de rocas del Monte Etna, realizadas por Schimmelpfennig y col. (2011a), se ha probado la conveniencia de centrar las medidas en las plagioclasas en lugar de la roca volcánica en su totalidad. Aunque la concentración de ^{36}Cl en la roca es unas 9 veces superior que en las plagioclasas, la producción de ^{36}Cl es aproximadamente en un 80% debida a la activación neutrónica del ^{35}Cl (un 20% por espalación). Sin embargo, en las plagioclasas, la activación neutrónica queda reducida a sólo un 8% del total.

Por lo que se refiere a movimientos geológicos recientes, Kozaci y col. (2007) han determinado la tasa de corrimiento relativo entre las caras de la falla del Norte de Anatolia (Turquía), valiéndose del ^{36}Cl. El resultado obtenido de 20,5 mm a^{-1}, parece estar en bastante buen acuerdo con las medidas geodésicas de almacenamiento de tensión elástica de Reilinger y col. (2006). Por su parte, Benedetti y col. (2003) han estudiado movimientos de ruptura de la falla de Kaparelli (Grecia) encontrando amplitudes de corrimiento entre 0,6 y 2,1 m en tres sucesos anteriores al terremoto de 1981, hace 20, 14,5 y 10,5 ka.

Pigati y col. (2008) han estudiado haciendo uso del ^{36}Cl, las edades de inicio de retraimiento de las posiciones de máxima expansión de dos glaciares (Older Makanaka y Younger Makanaka) del Pleistoceno en Mauna Kea (Hawai), obteniendo valores de 23 y 13 ka, respectivamente. Por su parte, Zreda y Phillips (1995) han empleado el ^{36}Cl para determinar las edades de formación de distintas morrenas de finales del Pleistoceno en Sierra Nevada (California), White Mountains (Arizona) y Wind River Range (Wyoming).

Licciardi y col. (2007) valiéndose de rocas volcánicas de edades conocidas procedentes de erupciones de lava de Islandia y posteriores a la última glaciación, han determinado el valor de 57 at g^{-1}(Ca) a^{-1} para la tasa de producción por espalación de ^{36}Cl a partir del calcio en SLHL. Dicho valor es algo más que un 20% respecto a otras determinaciones en Europa y América[314], lo que según los autores parece indicar el hecho de que Islandia se encuentre sometida a un flujo de radiación cósmica más intenso, influenciado por la persistencia de baja presión atmosférica, denominada Depresión de Islandia.[315] Por su parte, Dunbar (1999) ha fijado la erupción de Carrizozo (Nuevo

[311] Debe tenerse en cuenta que el isobaro ^{36}S puede interferir significativamente en las medidas de ^{36}Cl por AMS.
[312] El análisis elemental por XRF considera bombardear la muestra con electrones (por ejemplo, en un microscopio electrónico de barrido) para posteriormente determinar su composición elemental a partir del espectro de fluorescencia emitido al desexcitarse los electrones de los átomos que componen la roca.
[313] La difracción de rayos x permite determinar las características del mineral a partir del análisis de su estructura cristalina.
[314] Stone y col. (1996) han obtenido un valor de 48,8 at g^{-1}(Ca) a^{-1} en SLHL a partir de feldespatos procedentes de basaltos de Tabernacle Hill (Utah) (latitud 40,9º y altitud 1445 m).
[315] La Depresión de Islandia (Icelandic Low) es un centro de bajas presiones persistente en invierno entre Islandia y Groenlandia. En verano este centro se debilita y divide en dos (uno junto al estrecho de Davis entre la isla de Baffin y Groenlandia y otro al oeste de Islandia).

México) en hace 5200±700 años. Este resultado parece estar en buen acuerdo con estudios magnetoestratigráficos de Salyards (1991), aunque discrepa de otros estudios de la lava solidificada procedente del emplazamiento cercano de McCarty, basados en la leyenda india de Acoma[316], en estudios estratigráficos relacionados con utensilios de Pueblo I[317] y evidencias documentales en petroglifos[318], los cuales parecen indicar que el suceso eruptivo tuvo lugar aproximadamente hacia el 900 d.C. (Eaton, 2002; Nichols, 1946).

Desitels y col. (2006c) han determinado el valor 138 g cm^{-2} para longitud de atenuación efectiva en la atmósfera midiendo la concentración de ^{36}Cl en muestras de lava solidificada a diversas altitudes en Mauna Kea (Hawai). Aunque en mi opinión, este valor debería revisarse en favor del de Farrow (1957) de 105 g $cm^{-2,}$ obtenido en el laboratorio, independientemente de cualquier interferencia geológica.

Dentro de un contexto arqueológico, Akcar y col. (2009) han intentado datar mediante ^{36}Cl el tiempo de exposición en la superficie de piedras calizas empleadas en la construcción del complejo Yenicekale de la capital hitita de Hattusha (Turquía). Las edades obtenidas para tres muestras distintas fueron 20, 24 y 52 ka, lo que representa un valor significativamente más alto que su edad estimada, entre 1650-1200 a.C. Los autores atribuyen el error a la presencia de ^{36}Cl inherente en las muestras. La datación de muestras de dolerita[319] de Stonehenge (Amsbury, Inglaterra) por ^{36}Cl parecen indicar tiempos de exposición a la radiación cósmica en torno a 14 ka, lo que parece contradecir la teoría del transporte de las rocas por parte de un glaciar desde Preseli Hills (Gales) hasta su emplazamiento actual (Bowen, 1994). Sin embargo, la hipótesis del transporte humano de las piedras no ha sido completamente confirmada, puesto que Williams-Thorpe y col. (1995) han esgrimido argumentos en contra de la edad datada por ^{36}Cl y a favor del transporte mediante glaciar.

1.3.5. Calcio-41

Aunque la idea inicial de datar materiales de la Corteza terrestre empleando el ^{41}Ca generado por la radiación cósmica es tan antigua como los orígenes del AMS (Raisbeck y Yiou,1979), debemos recalcar que la verdadera validez del método de datación se encuentra en una fase muy primaria. Una de las causas de este estado, es la dificultad técnica de medir concentraciones [^{41}Ca] del orden de 10^{-15}. Otro factor, es la variabilidad de la concentración natural dependiendo de la composición de las muestra y del entorno. Con el ^{41}Ca, al igual que ocurría con el ^{36}Cl, no existe la posibilidad de emplear un mineral de composición fija y simple como el cuarzo. Pero esta no es la dificultad mayor, puesto que ya vimos que era resoluble en el caso del ^{36}Cl. El mayor inconveniente procede de la forma de producción. Puesto que el ^{41}Ca se genera por activación neutrónica del ^{40}Ca, la composición del entorno juega un papel esencial, ya que de él depende la termalización de los neutrones de la radiación cósmica. De esta forma, la existencia de vegetación, y en particular la

[316] http://www.firstpeople.us/FP-Html-Legends/Legends-AB.html#Acoma

[317] El periodo Pueblo I (entre 750-900 d.C) hace referencia a asentamientos indios (cultura Chaco) en Colorado y Nuevo México caracterizados por una arquitectura de casas unifamiliares de un solo piso de tejado plano y por expresiones artísticas comunes (como las características ollas). El periodo Pueblo II (entre 900-1150 d.C.) presenta una arquitectura más comunal y una cerámica bien diferenciada de la etapa anterior.

[318] El mural con petroglifos de unos 4 m de ancho, se sitúa en un cañón aislado a unos tres kilómetros al sur de Spruce Tree House en el Parque Nacional de Mesa Verde (Colorado). En el aparece evidencia documental de como los indios de Pueblo II emigraron de su emplazamiento original en El Malpais (Nuevo Mexico) a Mesa Verde (Colorado) como consecuencia de erupciones volcánicas.

[319] A las piedras foráneas del complejo megalítico de Stonehenge se las denomina "bluestones". Estas piedras son fundamentalmente doleritas o diabasas (granito negro), un tipo de rocas magmáticas de composición química idéntica al gabro. Curiosamente, este tipo de roca parece ser originaria de Preseli Hills (Gales) a unos 400 km de distancia del emplazamiento en Stonehenge. Por lo que se refiere al modo por la cual estas piedras fueron transportadas semejante distancia, existen dos teorías: que humanos realizaran el transporte o que fueran transportadas por un glaciar.

presencia de agua, puede influir de forma significativa en la concentración de [^{41}Ca], aunque la composición química de la muestra sea idéntica.

Puesto que el calcio presente en el suelo es parcialmente absorbido por las plantas, que a su vez, al ser ingeridas por vertebrados, proporcionan el calcio indispensable para su esqueleto. Es indudable que el ^{41}Ca, debe encontrarse presente en los huesos y dentaduras de animales y humanos. Las primeras medidas de la concentración [^{41}Ca] natural, tanto en calcita como en hueso animal corresponden a Henning y col. (1987) y Kutshera y col. (1989). Debemos matizar, no obstante, que para su medida por AMS fue necesario recurrir al enriquecimiento de las muestras en aproximadamente dos órdenes de magnitud. Así, por ejemplo, el resultado obtenido por Kutshera y col. (1989) para la concentración [^{41}Ca] de una muestra actual de hueso bovino fue de 3×10^{-12}, con un factor de enriquecimiento de 151. Esto corresponde a una concentración inicial de [^{41}Ca]=2×10^{-14}. Por lo que corresponde a las muestras de calcita tomadas de la superficie y a 11 m de profundidad de una roca caliza, las concentraciones iniciales fueron $7{,}6\times10^{-14}$ y $3{,}4\times10^{-14}$, con factores de enriquecimiento de 116 y 117, respectivamente.

Raisbeck y Yiou (1979) han estimado, aplicando la Ecuación temporal (1.210) simplificada y relativa al ^{41}Ca, que la relación ^{41}Ca/^{40}Ca viene dada por:

$$\frac{^{41}\mathrm{Ca}}{^{40}\mathrm{Ca}}=\frac{\Phi\,\sigma}{\lambda_{41}}\left(1-\mathrm{e}^{-\lambda_{41}t}\right) \qquad (1.217)$$

en la que después de realizar el cambio de unidades apropiado, Φ es el flujo de neutrones (en cm^{-2} s^{-1}), σ es la sección eficaz de activación para el ^{40}Ca para neutrones térmicos (en cm^2). Tomando el valor numérico de σ=0,44 barn ($4{,}4\times10^{-25}$ cm^2) propuesto por Gruppelaar y Spilling (1967) para la sección eficaz de activación neutrónica, el de Φ=$3{,}1\times10^{-3}$ cm^{-2} s^{-1} aplicado por O'Brien y col. (1978) para el flujo de neutrones en en SLHL y la probabilidad de desintegración λ_{41}=$6{,}66\times10^{-6}$ a^{-1} ($2{,}1\times10^{-13}$ s^{-1}), obtenemos de la Expresión (1.217) un factor [^{41}Ca]=$0{,}969\times6{,}3\times10^{-15}$=$6{,}05\times10^{-15}$.

En la actualidad, la medida de la concentación [^{41}Ca] natural tiene tres lineas de investigación fundamentales: AMS, RIMS y ATTA. Por lo que se refiere a AMS, los esfuerzos destinados a disminuir el nivel de fondo para ^{41}Ca/^{40}Ca han sido bastante numerosos. Mencionaremos el trabajo de Nishiizumi y col. (2000), del LBNL, en lo que se refiere a la preparación de patrones de relaciones ^{41}Ca/^{40}Ca: $1{,}1\times10^{-10}$, $9{,}7\times10^{-12}$, $5{,}1\times10^{-12}$, $5{,}9\times10^{-13}$, para su uso en medidas por AMS. Schulze-König y col. (2010) han estudiado la medida del ^{41}Ca en los AMS de ETH en Zurich y SUERC en Glasgow, de 0,5 y 5 MV, respectivamente. Según se ha comprobado, para medias en un AMS compacto, con una energía del haz de 1,7 MeV, la supresión de la interferencia del isóbaro ^{41}K no es posible. No obstante, como afirman los autores, siempre es factible conseguir una separación espectral del ^{41}Ca y ^{41}K con un detector de tiempo de vuelo adecuado, obteniéndose un fondo para ^{41}Ca/^{40}Ca de 4×10^{-12}. Puesto que este fondo se encuentra muy por encima del necesario para realizar medidas de ^{41}Ca natural, en el caso de SUERC, los autores han intentado disminuir la interferencia del ^{41}K, intercalando un gas 'stripper', lográndose disminuir su interferencia en un factor 500, con un nivel de fondo para ^{41}Ca/^{40}Ca de 3×10^{-14}. Por su parte, He y col. (2010) han conseguido reducir la interferencia del ^{41}K, aumentando 10 veces la eficiencia de detección del ^{41}Ca en el AMS de CIAE (China), empleando iones de CaF^- en lugar de CaF_3^-.[320] Probablemente, las medidas más próximas a lo que podría considerarse ^{41}Ca natural corresponden a Wallner y col. (2004, 2010a), cuyos resultados[321] parecen confirmar la posibilidad

[320] En el análisis de muestras de carbonato cálcico ($CaCO_3$), estas suelen transformarse a fluoruro de calcio (CaF_2), empleando ácido fluorhídrico (HF).

[321] En estos estudios se ha medido la concentración [^{41}Ca] en el esmalte de los dientes de individuos que estuvieron expuestos a un flujo de neutrones térmicos en las explosiones de Hiroshima y Nagasaki y se compara con el de individuos que no estuvieron expuestos. El resultado para los no expuestos fue $1{,}7\times10^{-15}$, mientras que para los expuestos fue 2×10^{-14}, unas 10 veces superior.

de medir relaciones $^{41}Ca/^{40}Ca$ de hasta 2×10^{-15}. En la preparación de las muestras fue necesario recurrir al enriquecimiento de las muestras con ^{41}Ca según receta de Maier y Kutschera (1979). Asimismo, con el fin de reducir la interferencia del isómero ^{41}K, las muestras de óxido de calcio (CaO) se transformaron en hidruro de cálcio (CaH_2),[322] de las que se pudo extraer un haz de iones negativos CaH_3^-, el cual se encontraba en un alto grado libre de la interferencia del ^{41}K, puesto que las moléculas de KH_3 no forman iones negativos.[323] Geppert y col. (2005) han comprobado que los métodos RIMS y AMS proporcionan resultados similares para muestras artificiales con una relación $^{41}Ca/^{40}Ca$ entre 10^{-11} y 10^{-10}. Por su parte, Müller y col. (2001) han estudiado las posibilidades de RIMS para relaciones $^{41}Ca/^{40}Ca$ menores que 10^{-12}. Las medidas por ATTA están todavía en pleno desarrollo.[324] Mencionaremos al respecto los trabajos de Moore y col. (2003, 2004), en los que se menciona la posibilidad de acceder a relaciones $^{41}Ca/^{40}Ca$ de hasta 10^{-15}, mediante el uso de la trampa magneto-óptica del Argonne National Laboratory.

1.3.6. Manganeso-53

El ^{53}Mn se genera en las rocas como consecuencia de reacciones de espalación de los átomos de hierro por neutrones de la radiación cósmica secundaria. Los estudios iniciales sobre la tasa de producción de este radioisótopo se llevaron a cabo en meteoritos (Englert y col., 1987, 1995; Herpers y Sarafin, 1987), extendiéndose recientemente a rocas sobre la Corteza terrestre.

1.3.6.1. Esquema de desintegración del ^{53}Mn

El ^{53}Mn se desintegra por captura electrónica pura al isótopo estable ^{53}Cr (Fig.1.20). Por lo que se refiere al periodo de semidesintegración, tanto geólogos como físicos y químicos dedicados a la metrología de radionucledios coinciden en aceptar el valor $3{,}7\times10^{6}$ años (Honda y Imamura, 1971).[325]

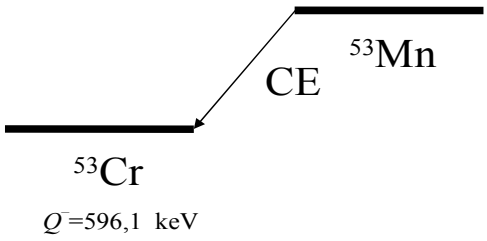


Fig.1.20. Esquema de desintegración del ^{53}Mn

[322] En la preparación de las muestras de ^{41}Ca, el esmalte se separa mecánicamente de la dentina. Las muestras se disuelven en HNO_3. Seguidamente, se hace precipitar el calcio en forma de oxalato (CaC_2O_4) empleando ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) y amoniaco (NH_3). A continuación el oxalato de calcio se convierte en óxido de calcio (CaO) en un horno a 900ºC. Para obtener el hidruro de calcio (CaH_2), el óxido de calcio se reduce a calcio metálico a 1400ºC, añadiendo posteriormente hidrógeno a 630ºC .

[323] A pesar de las dificultades que presentan los hidruros de calcio en cuanto a su manipulación química, debido a su elevado carácter higroscópico, Wallner y col. (2010b) han demostrado sus ventajas frente a los fluoruros, ya que los primeros permiten acceder a fondos de ^{41}Ca mucho menores.

[324] http://www.phy.anl.gov/mep/atta/research/calcium.html

[325] El método empleado por Honda y Imamura (1971) para determinar el periodo de semidesintegración estaba basado en medir la actividad específica y la relación $^{53}Mn/^{55}Mn$. Sería recomendable actualizar este valor con los medios técnicos actuales.

1.3.6.2. Producción del ^{53}Mn en rocas de la Corteza terrestre

El ^{53}Mn se produce casi exclusivamente como consecuencia de la reacción de espalación:

$$^{56}\mathrm{Fe} + \mathrm{n} \rightarrow {}^{53}\mathrm{Mn} + {}^{1}\mathrm{H} + 3\,\mathrm{n} \qquad (1.218)$$

Schäfer y col. (2006) han determinado la tasa de producción de ^{53}Mn en la Antártida a nivel del mar de P_{53}=103 at g^{-1}(Fe) a^{-1}, analizando 5 muestras distintas de piroxeno y 8 muestras de roca completa pertenecientes al grupo de tilitas Sirio[326] de los montes Fleming y Feather, los valles de Labyrinth y Dais, de las colinas de Friise y de la montaña de Insel (Antártida) (Schäfer y col., 1999). En su artículo Schäfer y col. (2006) comparan los resultados experimentales de la tasa de producción con los obtenidos por la simulación Monte Carlo mediante los códigos GEANT y MCNP. En el modelo se asume un flujo primario de radiación cósmica constituido únicamente por protones de energías dentro del intervalo entre 10 y 10^5 MeV, con un valor promedio de 4,56 p cm^{-2} s^{-1} (Masarik y Reedy, 1995). Con el fin de simular la producción y propagación de los neutrones y protones secundarios, se ha asumido que la atmósfera es una corteza esférica de radio 6378 km y espesor de 100 km. Como espesor efectivo de la atmósfera se ha tomado el valor 1033 g cm^{-2}. Las composiciones en m/m consideradas fueron: 75,5% N, 23,2% O, 1,3% Ar para la atmósfera y 0,2% H, 47,3% O, 2,5% Na, 4,0% Mg, 6,0% Al, 29,0% Si, 5,0% Ca, 6,0% Fe para la litosfera. El valor promedio para la tasa de producción del ^{53}Mn, obtenido después de la simulación de las distintas muestras fue de 120±18 at g^{-1}(Fe) a^{-1}. Por su parte, Fujioka y col. (2010), valiéndose de la medida de 7 muestras de hematita[327] procedentes de Brasil, han conseguido situar la tasa de producción del ^{53}Mn en SLHL en 103 at g^{-1}(Fe) a^{-1}.

1.3.6.3. Preparación de muestras de ^{53}Mn para su medida por AMS

Por lo que se refiere a la preparación de las muestras ^{53}Mn en forma de dióxido de manganeso (MnO_2), mencionaremos el método desarrollado por Knie y Korshinek (2001) para extraer el manganeso en muestras de meteoritos marcianos. El proceso comienza disolviendo el material pétreo y férrico del meteorito, después de añadir una cantidad apropiada de portador de manganeso a la muestra. Para disolver el material pétreo se emplea una disolución ácido fluorhídrico (HF), nítrico (HNO_3) y ácido perclórico ($HClO_4$). El material férrico se disuelve en HNO_3. A continuación, se evapora la disolución, incorporando el residuo a ácido clorhídrico (HCl) 1M, al que se han añadido unas gotas de agua oxigenada (H_2O_2). Seguidamente, se evapora la disolución. El residuo se incorpora a HCl 10,2 M, que se hace pasar por una columna de intercambio iónico, separándose en dos fracciones: una conteniendo los iones de aluminio, berilio, niquel y la mayor parte del cromo en HCl 10,2 M y otra conteniendo los iones de manganeso y el resto de cromo en HCl 7,1 M. Con objeto de minimizar la interferencia del cromo en la fracción que contiene el manganeso, el residuo resultante de la evaporación de la fracción se disuelve en HNO_3 7M y se hace precipitar en forma de MnO_2 mediante la incorporación de clorato de potasio ($KClO_3$). El proceso de disolución y secado del dióxido de manganeso se vuelve a repetir dos veces a 110ºC y a 250ºC, con objeto de purificar la muestra.

---

[326] La tilita es un tipo de roca sedimentaria formada por la compactación y cementación del till. Bruno y col. (1997) del ETH de Zürich han datado las tilitas del grupo Sirio en la Antártida mediante el análisis de ^{3}He y del ^{21}Ne de origen cosmogénico, obteniendo una edad mínima de 6 Ma, en una época tan temprana como el Mioceno.

[327] La hematita, hematites u oligisto es un mineral de la familia de los óxidos y esencialmente compuesto de óxido férrico (Fe_2O_3)

1.3.6.4. Medida de muestras de ^{53}Mn por AMS

Las medidas de alta sensibilidad de muestras de ^{53}Mn procedentes de la litosfera por AMS no han podido llevarse a cabo hasta fechas relativamente recientes. El principal inconveniente el la interferencia del isóbaro ^{53}Cr, el cual hace difícil acceder a fondos en la relación ^{53}Mn/^{55}Mn del orden de 10^{-15}, que permitan afrontar las relaciones del orden de 10^{-12}-10^{-14} presentes en las muestras naturales de la Corteza terrestre. Poutivtsev y col. (2010) han propuesto dos mejoras con objeto de reducir la interferencia del isóbaro ^{53}Cr en medidas por AMS. La primera considera aumentar la conductividad eléctrica y térmica de la muestra añadiendo polvo de plata de bajo contenido en cromo. La segunda mejora considera emplear como muestra fluoruro de manganeso (MnF) en lugar de dióxido de manganeso (MnO_2), debido a que el fluoruro de cromo (CrF_3) forma difícilmente iones negativos CrF_2^-. En lo referente a esta última mejora, Kumar y col. (2011) han estudiado los efectos de interponer láminas de 'strippers' en los haces de iones de fluoruro de manganeso y de calcio en medidas por AMS. Otro inconveniente en la medida del ^{53}Mn por AMS procede de la dificultad de obtener patrones fiables. Con objeto de solventar esta última dificultad, Poutivtsev y col. (2010) han preparado un patrón de relación ^{53}Mn/^{55}Mn de $2{,}83\times10^{-10}$, a partir del patrón artificial GRANT GSL, calibrado a partir de la actividad específica del meteorito Grant. Como valor para dicha actividad específica se ha tomado el medido por Imamura y col. (1980) de 350 dpm kg^{-1}(total).[328] Dong y col. (2011) se han valido de este mismo patrón para realizar medidas en el CIAE (China).

1.3.7. Helio-3

La datación mediante el TCN estable ^{3}He está normalmente restringida a muestras de lava relativamente reciente, en particular a través de minerales como el olivino y el piroxeno, que parecen preservar el contenido de ^{3}He con relativa facilidad. Sólo los estudios más recientes se han centrado en otros minerales como el cuarzo, apatita[329] y zircón.

1.3.7.1. Producción del ^{3}He

En reactores nucleares, las reacciones más frecuentes que originan ^{3}He, como consecuencia de la desintegración del tritio generado de la colisión de neutrones, son con el litio (Chadwick y Goldhaber, 1935), boro (Cornog y Libby, 1941) o nitrógeno (Cornog y Libby, 1941). En esencia tenemos:

$$^{6}\mathrm{Li}+\mathrm{n}\rightarrow{}^{3}\mathrm{H}+{}^{4}\mathrm{He} \qquad (1.219a)$$

$$^{11}\mathrm{B}+\mathrm{n}\rightarrow{}^{9}\mathrm{Be}+{}^{3}\mathrm{H} \qquad (1.219b)$$

$$^{14}\mathrm{N}+\mathrm{n}\rightarrow{}^{12}\mathrm{C}+{}^{3}\mathrm{H} \qquad (1.219c)$$

[328] Un patrón de ^{53}Mn más preciso podría elaborarse por métodos radiométricos, diluyendo una disolución activa calibrada, bien mediante un espectrómetro de litio, a partir de la emisión de rayos x procedentes de la captura electrónica, o bien empleando un espectrómetro de centelleo líquido, obteniendo la eficiencia de recuento del detector para el ^{53}Mn mediante el programa MICELLE2 (Grau Carles, 2007; Kossert y Grau Carles, 2008), y aplicando el método CIEMAT/NIST (Grau Malonda, 1999).

[329] La apatita es un mineral del grupo de los fosfatos entre los que se encuentra la hidroxiapatita ($Ca_5(PO_4)_3(OH)$), la fluorapatita ($Ca_5(PO_4)_3F$) y la cloroapatita ($Ca_5(PO_4)_3Cl$) .

$$^{14}N + n \rightarrow 3\,^{4}He + ^{3}H \qquad (1.219d)$$

Las dos primeras reacciones nucleares implican neutrones lentos, mientras que las dos últimas precisan de neutrones rápidos. Sin embargo, en minerales como el olivino y el piroxeno la presencia de litio, boro y nitrógeno es despreciable. En realidad, como vimos en el caso de los meteoritos, elementos metálicos (hierro, titanio, manganeso, cromo, níquel) y no metálicos (silicio, oxígeno), pueden dar lugar por espalación directamente a ^{3}He o ^{3}H (que se desintegra en ^{3}He en un tiempo relativamente corto). Los estudios dedicados a evaluar la tasa de producción de ^{3}He en condritas a partir de los elementos constituyentes de los minerales han sido bastante frecuentes. Destacaremos entre ellos los trabajos realizados por Bogard y Cressy (1973), Bogard y col. (1973). Sin embargo, dada la dificultad de evaluar la tasa de producción para cada uno de los elementos constituyentes, debido a las variaciones que puede presentar el flujo de neutrones en la práctica, se ha preferido determinar la tasa de producción para cada mineral por separado. La Tabla 1.27 muestra las tasas de producción de ^{3}He por espalación para el cuarzo, olivino, apatita, piroxeno, zircón y en SLHL determinadas por distintos autores (Balco y col., 2008; Goehring y col., 2010; Amidon y Farley, 2011). Debemos matizar, no obstante, que la tasa de producción de ^{3}He puede ser bastante superior a la puramente debida a espalación. Pueden existir otros mecanismos. En primer lugar, la Reacción nuclear (1.219a) puede tener lugar en el terreno circundante al mineral, allí donde la abundancia de litio no sea despreciable, y de ahí el tritio, con energía cinética suficiente, puede difundirse en la red cristalina del mineral (Andrews y Kay, 1982; Dunai y col., 2007). Otro mecanismo, del que ya hemos hablado en apartado referente a las dataciones de aguas mediante el tritio, es el proceso de generación del ^{3}He en el Manto, por el que el ^{3}He puede llegar a formar parte del mineral de muestra tras un proceso eruptivo (Kurz, 1986; Blard y Pik, 2008). En otro contexto, los factores de escala debidos a la altitud, latitud y longitud, y válidos para otros TCN, podrían no ser correctos para el ^{3}He. En particular, de los estudios de Gayer y col. (2004) en granates[330] a diferentes altitudes en el Himalaya. se desprende que la relación de las tasas de producción P_3/P_{10} , entre el ^{3}He y el ^{10}Be, supuestamente invariante en los polos y con valor aproximadamente igual a 22,5 (Dunai, 2000), podría incrementarse con la altitud. Por el contrario, en un estudio más reciente realizado sobre muestras de fenocristales del Kilimanjaro (Tanzania) a diferentes altitudes, Schimmelpfennig y col. (2011b), no han conseguido detectar las variaciones con la altitud anteriormente mencionadas, en lo referente a la relación de las tasas de producción P_3/P_{21} y P_3/P_{36}, respecto al ^{21}Ne y al ^{36}Cl. Por su parte, Licciardi y col. (2006) han detectado que en la tasa de producción de ^{3}He también pueden influir las particularidades climáticas, como la Depresión de Islandia, que puede llegar a representar un tasa de producción hasta un 17% menor que en otros emplazamientos de latitud similar, pero de distinta longitud.

1.3.7.2. Cálculo del tiempo de exposición

Puesto que el ^{3}He es un TCN estable, el cálculo del tiempo de exposición es inmediato a partir de la expresión:

$$t = \frac{C_3}{P_3} \qquad (1.220)$$

[330]Los granates son minerales del grupo de los silicatos de fórmula química $(Ca,Fe,Mg,Mn)_3(Al, Fe, Mn, Cr, Ti,V)_2(SiO_4)_3$. Los granates pueden presentar una gran variedad de colores. Podemos distinguir entre: el piropo de color rojo ($Mg_3Al_2(SiO_4)_3$), el almandino de color dorado ($Fe_3Al_2(SiO_4)_3$), la spessartina de color ámbar ($Mn_3Al_2(SiO_4)_3$), la grosularia de color amarillo ($Ca_3Al_2(SiO_4)_3$), la uvarovita de color verde ($Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$) o la andradita de color amarillo o azul ($Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$). A estos granates puros habría que añadir otros en los que se combinan varios metales, y que muestran una amplia gama de colores, como la calderita, golmanita, hibshita, katoita, etc.

en la que la tasa de producción P_3 debe tener en cuenta la altitud, latitud y longitud correspondientes al emplazamiento donde se ha tomado la muestra. Ya hemos indicado para otros TCN el procedimiento para calcular los factores de escala necesarios, por lo que no añadiremos nada más al respecto. El proyecto CRONUS proporciona el '^{3}He-Exposure Age Calculator', que permite calcular el tiempo de exposición visitando el sitio web:
http://www.cronuscalculators.nmt.edu/he/he_age.xhtml (Goehring y col., 2010).

Debemos precisar que, aunque las dataciones realizadas sobre muestras de olivino y piroxeno suelen ofrecer resultados coherentes con otros métodos, el caso particular del cuarzo suele ser problemático, debido fundamentalmente a la alta difusibilidad que presenta el ^{3}He en la red cristalina de este mineral (Shuster y Farley, 2005).[331] Los procesos difusivos de gases nobles en minerales, lejos de ser un inconveniente, pueden emplearse, dada su lentitud, como relojes geológicos. La técnica, que se denomina Termocronología, estudia la difusión en el mineral de, por ejemplo, el ^{4}He, procedente de la desintegración del uranio y torio.

1.3.7.3. Preparación y medida de muestras de ^{3}He

El procedimiento de preparación y medida de muestras de ^{3}He procedente de rocas es análogo al ya descrito para meteoritos. Los pasos específicos de degasificación y medida de ^{3}He en olivino y piroxeno pueden consultarse en los trabajos de Craig y Lupton (1976), Rison y Craig (1983) y Craig y Poreda (1986). En esencia, el olivino y el piroxeno procedente de la roca se seleccionan manualmente y se trituran en un cilindro de acero inoxidable al que se ha practicado el vacío. Seguidamente, los gases extraídos pasan a un sistema de separación, de donde se extrae el helio. A continuación, el mineral en polvo se funde a 1800ºC en un horno de alto vacío,[332,333] de donde se extraen los gases, para posteriormente separarse y purificarse el helio. En principio, el helio extraído por fusión del mineral sería el de origen cosmogénico, mientras que el helio obtenido al triturar la roca procedería de inclusiones de gas procedente del Manto terrestre. Para medir las concentraciones de los isótopos de helio ^{4}He y ^{3}He simultáneamente, los autores emplearon un espectrómetro de masas de doble recuento. La relación ^{3}He/^{4}He en la muestra de mineral se obtuvo comparando con un patrón de aire atmosférico (R_A=1,4×10^{-6}). Craig y Poreda (1986) han realizado una representación gráfica de la concentración de ^{3}He en función de la concentración de ^{4}He para las inclusiones de 12 muestras de olivino y 6 de piroxeno, procedentes todas ellas de Maui (Hawai). Los puntos se ajustan perfectamente a una recta, cuya pendiente proporciona una relación ^{3}He/^{4}He constante, ocho veces superior a la atmosférica, es decir, R=8R_A.

En la determinación del ^{3}He de origen cosmogénico, conviene tener presente la contribución que puede aportar el litio[334] del terreno circundante. El litio puede encontrarse en las rocas magmáticas, en particular en las pegmatitas[335]. Por ello, resulta imprescindible conocer la

[331] Hart (1984) y Wolf y col. (1996) han estudiado la difusión del helio en el olivino y la apatita, respectivamente.
[332] Los autores mencionan un horno tipo Bieri.
[333] En la actualidad también suele emplearse para la fusión del mineral un láser de neodimio dopado con granate de itrio y aluminio ($Y_3Al_2(SiO_4)_3$) (neodymium-doped yttrium aluminium garnet, Nd-YAG) en una ampolla de platino. La longitud de onda de la luz coherente emitida por el láser es de 1064 nm, en el espectro infrarrojo. Este tipo de láser se utiliza frecuentemente en intervenciones quirúrgicas.
[334] El litio es un metal poco abundante en la Corteza terrestre. Sin embargo, debido a que se trata de un material estratégico (por sus aplicaciones en la industria cerámica y electrónica), las tecnologías de prospección, análisis y extracción se encuentran muy desarrolladas. Por lo que se refiere a las baterías de litio, el potencial electroquímico que puede llegar a generar una celda de una batería de litio es de 3V, muy superior a cualquier otro tipo de baterías.
[335] Las pegmatitas son rocas magmáticas con tamaño de grano mayor que 20 mm. Suelen estar constituidas por cuarzo, feldespato y mica (al igual que el granito), pero su importancia se debe fundamentalmente a que pueden contener minerales (y también elementos) poco abundantes en la Corteza terrestre. Como regla general en Geología, los cristales pequeños en rocas magmáticas proceden de enfriamientos del magma rápidos, mientras que los cristales grandes son

abundancia de litio, así como la proporción isotópica de ^{6}Li, la cual suele variar según el tipo de roca. Como ejemplos de estudios sobre la abundancia de litio en rocas ígneas podemos mencionar los trabajos de Horstman (1957)[336] y Ryan y Langmuir (1987). Por su parte, Nishio y Nakai (2002) han realizado medidas precisas de las proporciones isotópicas del litio en rocas magmáticas aplicando ICP-MS. Conjuntamente con la abundancia de litio, suelen realizarse medidas de la concentración uranio y torio en el material circundante.

Con el fin de centrar las ideas esenciales del método, la concentración medida de ^{3}He en una muestra, $C_m(^{3}\mathrm{H})$, puede tener las siguientes contribuciones (Amidon y Farley, 2011):

$$C_{\mathrm{m}}(^{3}\mathrm{He}) = C_{\mathrm{sp}}(^{3}\mathrm{He}) + C_{\mathrm{in}}(^{3}\mathrm{He}) + C_{\mathrm{nuc}}(^{3}\mathrm{He}) + C_{\mathrm{cn}}(^{3}\mathrm{He}) + C_{\mathrm{mu}}(^{3}\mathrm{He}) \qquad (1.221)$$

en la que el subíndice 'sp' denota que el ^{3}He ha sido producido por espalación, 'in' que procede de inclusiones de gas inherentes, anteriores a la exposición a la radiación cósmica, 'nuc' que ha sido producido por reacciones nucleares con el litio de neutrones generados por la desintegración del uranio y torio o por la fisión espontánea del uranio, 'cn' que procede de reacciones nucleares con el litio de neutrones procedentes de la radiación cósmica, 'mu' que procede de reacciones nucleares con el litio de muones de radiación cósmica. En los tres últimos casos, el helio no tiene que generarse en todos los casos dentro del mineral, sino que puede penetrar en la red cristalina como resultado de la propia energía cinética del tritio o ^{3}He, adquirida como resultado de la reacción nuclear. Hemos visto que es relativamente sencillo separar la componente 'sp'+'nuc'+'cn'+'mu' de la componente 'in'. Para separar la componente 'nuc' resulta necesario medir las concentraciones de litio, uranio y torio. Por ejemplo, el zircón de la muestra de riolita[337] ID2, de una zona próxima a Twin Falls (Idaho),[338] contiene 2 ppm de litio, 243 ppm de uranio y 104 ppm de torio, mientras que el piroxeno de la misma muestra contiene 17 ppm de litio, 0,1 ppm de uranio y 0,3 ppm de torio. Sin embargo, el material de riolita circundante al piroxeno y el zircón contiene proporciones despreciables de litio, uranio o torio. En muchos otros ejemplos, este no es el caso, y se consigue disminuir la influencia del 'nuc' procedente del terreno circundante, eligiendo cristales de mineral de tamaño lo más grande posible (>40 μm). En lo que concierne a la componente 'cn', Amidon y Farley (2011) han realizado simulaciones Monte Carlo para evaluarla. Por su parte, la componente 'mu' se ha considerado despreciable. En la medida de la proporción de los elementos fundamentales constituyentes del mineral los autores emplearon un XRF. Por lo que se refiere a las trazas, se empleó un ICP-MS, mientras que para determinar la composición de las distintas fases del mineral se utilizó una microsonda electrónica de barrido (Electron Probe Micro-Analyzer, EPMA) JEOL JXA-8200.[339]

---

producidos por enfriamientos lentos. Como excepción a esta regla tenemos la pegmatita, que procede de un enfriamiento rápido.

[336] Entre los resultados de Horstman (1956) destaca el hecho de que, en media, el litio es más abundante en rocas sedimentarias que en rocas magmáticas, debido a la capacidad del agua de concentrar el litio en los minerales presentes en terrenos arcillosos.

[337] La riolita es una roca magmática de color gris y composición química similar al granito.

[338] La muestra procede del material desplazado por la gran inundación de Bonneville, acaecida hace 17,5 ka.

[339] La microsonda electrónica es esencialmente un microscopio electrónico de barrido diseñado para determinar la composición química y estructura de una muestra sólida en un volumen micrométrico. Es por ello que se utiliza frecuentemente en Mineralogía y Petrología. Este tipo de microsondas están equipadas con varios espectrómetros de dispersión de energía de rayos x (Electron Dispersion Spectrometer, EDS) y espectrómetros dispersores de longitud de onda (Wavelength Dispersion Spectrometer, WDS), lo que permite extraer mapas de rayos x de la muestra. A la microsonda suelen añadirse detectores de electrones para obtener imágenes de alta resolución de electrones secundarios (Secondary electron Image, SEI), electrones retrodispersados (Back-Scattered Electrons, BSE). Los SEI actúan como un microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM). Los BSE permiten determinar la composición y distinguir las distintas fases e inhomogenidades del mineral. Asimismo, las microsondas también disponen de tubos fotomultiplicadores o cámaras CCD que permiten obtener información sobre la estructura cristalina por catodoluminiscencia (CL). Una explicación bastante detallada en español de las distintas aplicaciones de la microsonda electrónica en Geología puede encontrarse en el trabajo de Castellanos Alarcón y Ríos Reyes (2005). Para

1.3.7.4. Ejemplos de dataciones de rocas mediante el ^{3}He cosmogénico

Las publicaciones dedicadas exclusivamente a realizar dataciones del tiempo de exposición a partir de la concentración de ^{3}He en rocas son mas bien escasas. En realidad los esfuerzos se han centrado fundamentalmente en determinar con mayor precisión la tasa de producción de ^{3}He en distintas latitudes y elevaciones, y poder discernir con mayor exactitud el origen de las diversas componentes que intervienen en la concentración total de ^{3}He.

Sano y Nakajima (2008) han realizado un estudio completo de las relaciones ^{3}He/^{4}He en gas natural, lavas y aguas subterráneas de distintos emplazamientos en el Japón, dando explicación, desde el punto de vista Geológico de las variaciones en la relación ^{3}He/^{4}He dependiendo de la posición geográfica. En el caso de muestras de gas natural y lavas, los autores precisan que en el helio pueden aparecer tres componentes: la del Manto superior, con una relación ^{3}He/^{4}He aproximadamente 8 veces superior a la atmosférica, es decir, $8R_A$ (con una relación ^{3}He/^{20}Ne de 10^3); una componente radiogénica, con una relación ^{3}He/^{4}He aproximadamente 0,02 veces la atmosférica, es decir, $0{,}02R_A$ (con una relación ^{3}He/^{20}Ne de 10^3); y una componente atmosférica R_A (con una relación ^{3}He/^{20}Ne de 0,318). La distinta relación ^{3}He/^{20}Ne permite distinguir la componente del helio procedente de la atmósfera, de las otras dos componentes (la del Manto y la de origen radiogénico). De esta forma, Sano y Nakajima (2008) proponen la siguiente ecuación para corregir la contaminación atmosférica de helio y obtener la relación R puramente terrestre:

$$R=\left[p_m\left({}^3\mathrm{He}/{}^4\mathrm{He}\right)-r\right]/(1-r) \qquad (1.222)$$

siendo p_m(^{3}He/^{4}He) la relación ^{3}He/^{4}He medida y r el cociente de las relaciones ^{4}He/^{20}Ne atmosférica y medida, es decir, $r=p_{\mathrm{atm}}(^4\mathrm{He}/^{20}\mathrm{Ne})/p_{\mathrm{m}}(^4\mathrm{He}/^{20}\mathrm{Ne})$. Después de corregir la contribución atmosférica, Sano y Nakajima (2008) han conseguido establecer la distinción entre zona volcánica y no volcánica. Si $R>4R_A$ (más del 50% de contribución del Manto) se denomina zona de R alto; si $4R_A>R>2R_A$ se denomina zona de R medio (entre un 25 y un 50% de contribución del Manto); finalmente, si $R<2R_A$ se llama zona de R bajo (menos de un 25% de contribución del Manto). En el trabajo, Sano y Nakajima (2008) hacen referencia a la disminución de R con la edad de las muestras, como consecuencia de la acumulación de ^{4}He de origen radiogénico procedente de la desintegración del uranio y del torio.[340]

Sobre los trabajos dedicados a determinar la tasa de producción de ^{3}He en minerales como el olivino y piroxeno en rocas magmáticas previamente datadas por ^{14}C o ^{40}Ar/^{39}Ar existen numerosos ejemplos. Ackert y col. (2003) han determinado las tasas de producción en SLHL de 130 at g^{-1} a^{-1} para el piroxeno y 139 at g^{-1} a^{-1} para el olivino, a partir de muestras de muestras cercanas al lago Buenos Aires[341], datadas por el método de ^{40}Ar/^{39}Ar en 109 ka, en el caso de las del Cerro Volcán Negro (latitud 46º35' S, longitud 70º 44º O, Argentina), y en 68 ka, para los del Rio Pinturas[342] (latitud 47º 4' S, longitud 70º 54' O, Argentina). Por su parte, Amidon y col. (2009) han determinado las tasas de producción de ^{3}He en piroxeno, olivino, zircón y apatita, a partir de muestras de riolitas de Devil's Kitchen[343] en la región de Coso (California) datadas por ^{10}Be en 49 y 93 ka. Como ejemplo de determinación de la tasa de producción del ^{3}He a partir de muestras de

mayor detalle puede consultarse el manual específico del JXA-8200 en el sitio web http://www.gps.caltech.edu/facilities/analytical/microprobe/OPERATION_DIGEST.pdf.

[340] La acumulación de ^{4}He como consecuencia de la desintegración del uranio y torio (Craig y Lupton, 1976) es siempre mayor que la acumulación de ^{3}He debida a la Reacción nuclear (1.219a) (Mamyrin y Tolstikhin, 1984).

[341] El lago lo comparten Argentina y Chile. Los argentinos lo denominan lago Buenos Aires, mientras que los chilenos lo llaman lago General Carrera.

[342] En este mismo río Pinturas es donde se encuentra la Cueva de las Manos, famosa por sus pinturas rupestres.

[343] Literalmente la Cocina del Diablo.

rocas volcánicas recientes (0,6-13 ka) datadas por ^{14}C podemos destacar el trabajo de Kurz y col. (1990). Asimismo, Amidon y Farley (2011) han revisado las tasas de producción de ^{3}He en zircón, apatita y piroxeno empleando muestras recientes perfectamente datadas por la gran inundación de Bonneville. En otro contexto, empleando muestras del Kilimanjaro (Tanzania) datadas mediante ^{36}Cl, Schimmelpfennig y col. (2011b) han conseguido determinar la tasa de producción de ^{3}He para latitudes bajas (3ºS).

1.3.8. Neon-21

El isótopo estable ^{21}Ne, producido in situ en el cuarzo como consecuencia de la radiación cósmica, no experimenta una difusividad en este mineral tan acentuada como el ^{3}He. Esta particularidad lo hace especialmente indicado para estudios comparativos con la producción de ^{10}Be y ^{26}Al en el cuarzo.

1.3.8.1. Producción del ^{21}Ne

Como ya indicamos en el caso particular de los meteoritos, el ^{21}Ne en el meteorito irradiado se genera fundamentalmente a partir de reacciones de espalación con elementos metálicos (magnesio y aluminio) y no metálicos (silicio). En el caso de la superficie de una roca que contenga cuarzo y esté expuesta a la radiación cósmica, el ^{21}Ne generado en el cuarzo provendría esencialmente del silicio. Balco y Shuster (2009) han conseguido determinar la tasa de producción de ^{21}Ne en el cuarzo a partir de las concentraciones de ^{10}Be, ^{26}Al y ^{21}Ne medidas en areniscas del Dry Valley (Antártida) que han experimentado tasas de erosión lentas. Teniendo en cuenta la Ecuación (1.210), en la que por tratarse de un isótopo estable $\lambda \rightarrow 0$ y $t \rightarrow \infty$, se llega a:

$$C_{21} = \frac{P_{21} \times E \times L \times D \times \Lambda}{\rho\, \varepsilon} \qquad (1.223)$$

en la que C_{21} es la concentración de ^{21}Ne en at g^{-1}, r es la densidad del cuarzo, ε es la tasa de erosión en cm a^{-1} determinada a partir de las medidas de ^{10}Be y ^{26}Al, E, L y D son los factores de escala debidos a la altitud, latitud y profundidad, y Λ es el recorrido libre medio efectivo de los neutrones en la roca en g cm^2. En la Expresión (1.223) únicamente se han tenido en cuenta las reacciones de espalación. No obstante, un modelo más completo, tal y como indican Balco y Shuster (2009), debería incluir la producción de ^{21}Ne por captura muónica y por interacciones con muones rápidos. En la práctica, resulta de utilidad conocer los valores de las relaciones entre las tasas de producción P_{21}/P_{26}=0,606 y P_{21}/P_{10}=4,08 para el cuarzo, determinadas por Balco y Shuster (2009).

1.3.8.2. Cálculo del tiempo de exposición

Por tratarse de un TCN estable, el cálculo del tiempo de exposición a partir de la concentración de ^{21}Ne se realizaría mediante la expresión:

$$t = \frac{C_{21}}{P_{21}} \qquad (1.224)$$

en la que la concentración C_{21} corresponde únicamente a la componente generada por la radiación cósmica.

Al igual que sucedía con el ^{3}He, en la concentración de ^{21}Ne, pueden existir otras componentes que la puramente cosmogénica. En el caso de rocas magmáticas, suele ser común la presencia de inclusiones de gas procedente del Manto en las que pueden hallarse los distintos isótopos del neón, incluido el ^{21}Ne. En las rocas magmáticas, la proporción entre los distintos isótopos del helio y neón suele compararse con el basalto de la dorsal centro-oceánica (Mid-Oceanic Ridge Basalt, MORB)[344]. Como han podido demostrar Sarda y col. (1988) en un diagrama Ne-Ne de tres isótopos, los puntos correspondientes a las muestras de MORB pueden ajustarse a una recta. En este tipo de diagramas se representa la proporción ^{20}Ne/^{22}Ne (entre los valores 10 y 13) en función de la proporción ^{21}Ne/^{22}Ne (entre los valores 0,03 y 0,07). Todo ello demuestra que las muestras MORB presentan, por un lado, proporciones de ^{20}Ne/^{22}Ne entre el valor planetario de 9,5 (Mazor y col., 1970) y el solar de 13,8 (Benkert y col., 1993);[345] y por otro, que la proporción ^{21}Ne/^{22}Ne se incrementa como consecuencia de la desintegración del uranio y torio, según la ecuación (Moreira y col., 1998):

$$p_{\mathrm{MORB}}\left(\frac{^{21}\mathrm{Ne}}{^{22}\mathrm{Ne}}\right)=p_i\left(\frac{^{21}\mathrm{Ne}}{^{22}\mathrm{Ne}}\right)+p\left(\frac{^{21}\mathrm{Ne}^*}{^{4}\mathrm{He}^*}\right)p\left(\frac{^{4}\mathrm{He}^*}{^{3}\mathrm{He}}\right)p_{\mathrm{MORB}}\left(\frac{^{3}\mathrm{He}}{^{22}\mathrm{Ne}}\right) \qquad (1.225)$$

en la que $p_i(^{21}\mathrm{Ne}/^{22}\mathrm{Ne})=0{,}0328$ es el valor inicial (solar), $p(^{21}\mathrm{Ne}^*/^{4}\mathrm{He}^*)=4{,}5\times10^{-8}$ (Yatsevich y Honda, 1997) o 9×10^{-8} (Kyser y Rison, 1982), según el modelo de producción de neón nucleogénico empleado para estimar la desintegración radiactiva del uranio y torio, $p(^{4}\mathrm{He}^*/^{3}\mathrm{He})=8{,}5\times10^{4}$ (Moreira y col., 1998)[346] y $p_{\mathrm{MORB}}(^{3}\mathrm{He}/^{22}\mathrm{Ne})$ puede variar entre un valor casi nulo, para la componente atmosférica, y 7,3, para la componente solar. En general, han podido detectarse diferencias apreciables en la proporción ^{21}Ne/^{22}Ne entre el Manto Superior e Inferior. Al respecto, Porcelli y Wasserburg (1995) han podido construir un modelo que visualiza la transferencia de gases nobles en el Manto, teniendo en cuenta la producción de gases como consecuencia de la desintegración radiactiva. Otros trabajos previos han servido de base para la elaboración de estos modelos cinéticos de gases nobles presentes en el Manto, como los de O'Nions y Tolstikhin (1994) y Kellogg y Wasserburg (1990).

Ya hemos mencionado que no es infrecuente encontrar una contaminación de ^{21}Ne procedente de la atmósfera en rocas magmáticas, en comparación mucho más significativa que la del ^{3}He.[347] Esta componente de ^{21}Ne procedente del aire atmosférico puede incorporarse a la roca durante el desplazamiento y solidificación de la lava. Una forma de diferenciar entre el ^{21}Ne atmosférico del procedente del Manto consistiría en medir la proporción ^{21}Ne/^{22}Ne. Si ésta proporción se acerca a la componente planetaria, se trataría mayoritariamente de neón atmosférico. Si, por el contrario, esta proporción se acerca a la componente solar, se trataría de neón procedente del Manto.

Como vimos la recta MORB en el diagrama Ne-Ne de tres isótopos corresponde a basaltos de la dorsal oceánica central. Existen, no obstante, otras rectas de comportamiento diferente, obtenidas a partir de muestras de basalto de islas volcánicas (Oceanic Island Basalt, OIB), que

[344] La dorsales oceánicas son terrenos geológicamente activos. El magma emergente de las dorsales una vez cristalizado está constituido fundamentalmente por basalto (MORB) y gabro.

[345] Las muestras de objetos del Sistema Solar suelen clasificarse, atendiendo a la proporción ^{20}Ne/^{22}Ne, en de tipo planetario (resultante de la formación del Sistema Solar, como pueden ser condritas y atmósferas de planetas próximos al Sol) y de tipo solar (resultado de la colisión del viento solar con objetos que orbitan alrededor del Sol, como pueden ser meteoritos o la superficie de la Luna) (Moreira y col., 1998). Las muestras MORB suelen ser una mezcla de las componentes solar y planetaria, con lo que se obtendría una proporción ^{20}Ne/^{22}Ne intermedia entre 9,5 y 13,8.

[346] Moreira y col. (1998) han estimado el valor de esta proporción a partir de la diferencia entre $p_{\mathrm{MORB}}(^{4}\mathrm{He}/^{3}\mathrm{He})=9\times10^{4}$ y $p_i(^{4}\mathrm{He}/^{3}\mathrm{He})=5\times10^{3}$ (solar).

[347] El ^{21}Ne es, en principio, mucho más abundante en la atmósfera que el ^{3}He

pueden tener una localización alejada de la dorsal central. Por ejemplo, la recta correspondiente a la linea de islas volcánicas de Camerún en el Golfo de Guinea (Bioko, Príncipe, Sao Tome, Pagalu), ha sido determinada por Barfod y col. (1999) a partir de dos muestras de xenolitos[348] y tres muestras procedentes de emisiones de gas. Como resultado se ha obtenido una recta similar a la MORB, aunque de pendiente sensiblemente mayor. El trabajo de Graham (2002) ofrece una visión detallada sobre los distintos aspectos de las proporciones $^{20}Ne/^{22}Ne$ y $^{21}Ne/^{22}Ne$ en muestras MORB y OIB. Destacaremos los estudios de las proporciones isotópicas del neón de Dixon y col. (2000) en muestras de olivino y basaltos procedentes de la Peninsula de Reykjanes (Islandia), en los que se ha podido observar una proporción $^{20}Ne/^{22}Ne$ similar a la solar.

Además de la componente del Manto y la atmosférica, es frecuente encontrar una componente nucleogénica que genere ^{21}Ne y ^{22}Ne in situ, como consecuencia de la desintegración del uranio y el torio. Las reacciones nucleares implicadas serían del tipo (Hetzel y col., 2002):

$$^{18}O + {}^{4}He \rightarrow {}^{21}Ne + n \qquad (1.226a)$$

$$^{19}F + {}^{4}He \rightarrow {}^{22}Na + n \qquad (1.226b)$$

$$^{24}Mg + n \rightarrow {}^{21}Ne + {}^{4}He \qquad (1.226c)$$

$$^{25}Mg + n \rightarrow {}^{22}Ne + {}^{4}He \qquad (1.226d)$$

en las que el ^{22}Na es un nucleido radiactivo que se desintegra por captura electrónica (9,6%) y emitiendo positrones (90,4%) en ^{22}Ne.

1.3.8.3. Ejemplos de determinación de la componente cosmogénica del ^{21}Ne

Son bastante numerosos los trabajos en los que se determina la componente cosmogénica del ^{21}Ne en distintos tipos de rocas. Entre otros destacaremos el de Codilean y col. (2010), que han estudiado la componente cosmogénica del ^{21}Ne en muestras de rocas sedimentarias del rio Gaub (Namibia) deduciendo diversos aspectos de la geomorfología del terreno a partir de la distribución de la componente cosmogénica del ^{21}Ne frente a la total. Por su parte, Poreda y col. (1992) han podido determinar la componente cosmogénica del ^{21}Ne en muestras de olivino procedentes de rocas magmáticas formadas recientemente (<18 ka) de Tabernacle Hill (Utah). Schimmelpfennig y col. (2011b) han estudiado la tasa de producción cosmogénica del ^{21}Ne en fenocristales del Kilimanjaro. Kober y col. (2005) han estudiado la componente cosmogénica del ^{21}Ne en muestras de sanidina[349] de ignimbritas[350] procedentes de Oxaya y Luca (Chile). Goethals y col. (2009) han mejorado los resultados experimentales de las relaciones $^{10}Be/^{21}Ne$ y $^{26}Al/^{21}Ne$ de origen cosmogénico en muestras de cuarzo de riolitas procedentes de la Caldera de Long Valley (California). Kober y col. (2011) han revisado la tasa de producción de ^{21}Ne en cuarzo a partir de medidas realizadas por numerosos autores.

En lo que se refiere a dataciones en particular, podemos destacar el trabajo de Quezada y col. (2007), en el que se ha conseguido determinar una edad de 0,86 Ma para la terraza costera emergida de mayor altitud en la Caldera y Bahía Inglesa (Chile) a partir de la determinación de la concentración de ^{21}Ne en muestras de cuarzo. Para separar la componente nucleogénica y

[348] Los xenolitos son fragmentos (inclusiones) de roca magmática en otro tipo roca magmática de mucho mayor tamaño.
[349] La sanadina es un mineral del grupo de los silicatos de composición química $K(Si,Al)_4O_8$ (feldespatos).
[350] La ignimbrita es una roca magmática. Suelen encontrarse en las coladas volcánicas (fisuras en el terreno por donde fluye la lava), en lugar de en el cráter.

cosmogénica de la atmosférica y del Manto,[351] se extrajo el neón calentando las muestras pulverizadas[352] a temperaturas menores que 800ºC empleando el método desarrollado por Hetzel y col. (2002). La separación de la componente nucleogénica de la cosmogénica se realizó calculando la diferencia entre las proporciones $^{21}Ne/^{20}Ne$ de la muestra pulverizada y la calentada a distintas temperaturas (400ºC, 600ºC, 800ºC). Para el neón extraído de la pulverización los autores realizaron una gráfica Ne-Ne de tres isótopos para las distintas muestras. La pendiente de la recta de regresión ajustada a los puntos que representan las proporciones $^{22}Ne/^{20}Ne$ en función de $^{21}Ne/^{20}Ne$ para cada muestra fue de 1,10. De la misma forma, los autores representaron $^{22}Ne/^{20}Ne$ en función de $^{21}Ne/^{20}Ne$ para las muestras calentadas. Puesto que la mayoría de las muestras coinciden con la recta de espalación, los autores deducen que el neón desprendido por calentamiento es mayoritariamente de origen cosmogénico. Kong y col. (2010), empleando la concentración de ^{21}Ne cosmogénico en cuarzo, han conseguido datar dos muestras (R9202 y R9203) de rocas procedentes de las montañas Grove (Antártida) en edades mínimas de 2,2 y 3,0 Ma. Gillen y col. (2010) han determinado los tiempos de exposición de lava basáltica de Newer Volcanic Province (Australia)[353] a partir de la concentración de ^{21}Ne de origen cosmogénico en muestras de olivino.

[351] En este caso, por tratarse de cuarzo de rocas sedimentarias, la componente del Manto sería nula.
[352] Como con el ^{3}He, la componente atmosférica y del Manto pudo extraerse en el proceso de pulverización.
[353] Algunos volcanes que pertenecen a esta área son: Mount Schank, Mount Napier, Mount Gambier, Tower Hill, Mount Elephant y Mount Noorat.

REFERENCIAS

Ackert, R.P., Singer, B.S. Guillou, H., Kaplan, M.R., Kurz, M.D. (2003) Long-term cosmogenic ^{3}He production rates from ^{40}Ar/^{39}Ar and K-Ar dated Patagonian lava flows at 47ºS. *Earth and Planetary Science Letters* **210**, 119-136.

Acosta-Kane, D., Acciarri, R., Amaize, O., Antonellom, M., Baibussinovd, B., Baldo Ceolind, M., Ballentinek, C.J., Bansalf, R., Basgallg, L., Bazarkoi, A., Benettij, P., Benzigerb, J., Burgersa, A., Calapricea, F., Calligarichj, E., Cambiaghij, M., Cancim, N., Carbonaral, F., Cassidyt, M., Cavannam, F., Centrod, S., Chavarriaa, A., Chenga, D., Coccol, A.G., Collonn, P., Dalnoki-Veressa, F., de Haasa, E., Di Pompeom, F., Fiorillol, G., Fitcho, F., Gallol, V., Galbiatia, C., Gaulla, M., Gazzanac, S., Grandic, L., Gorettia, A., Highfillg, R., Highfillg, T., Hohmana, T., Iannic, A., Iannia, A., LaCavae, A., Laubensteinc, M., Leeq, H.Y., Leunga, M., Loera, B., Looslir, H.H., Lyonsa, B., Marksa, D., McCartya, K., Mengd, G., Montanarij, C., Mukhopadhyayh, S., Nelsona, A., Palamarac, O., Pandolac, L., Pietropaolod, F., Pivonkag, T., Pocaru, A., Purtschertr, R., Rappoldij, A., Rasellij, G., Resnativ, F., Robertsonn, D., Roncadellij, M., Rossellaj, M., Rubbiac, C., Rudermana, J., Saldanhaa, R., Schmittn, C., Scottq, R., Segretoc, E., Shirleyp, A., Szelcs,m, A.M., Tartagliac, R., Tesileanua, T., Venturad, S., Vignolij, C., Visnjica, C., Vondrasekq, R., Yushkovl, A. (2008) Discovery of underground argon with low level of radioactive 39Ar and possible applications to WIMP dark matter detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **587**, 46-51.

Aeschbach-Hertig, W., Kipfer, R., Hofer, M., Imboden, D.M., Baur, H. (1996) Density-driven exchange between the basins of Lake Lucerne (Switzerland) traced with the ^{3}H-^{3}He method. *Limnology and Oceanogaphy* **41**, 707-721.

Aeschbach-Hertig, W., Schlosser, P., Stute, M., Simpson, H.J., Ludin, A., Clark, J.F. (1998) A ^{3}H/^{3}He study of ground water flow in a fractured bedrock aquifer. *Ground Water* **36**, 661-670.

Agostinelli, S., Allison, J., Amako, K., Apostolakis, J., Araujo, H. Arce, P., Asai, M., Axen, S., Banerjee, S., Barrand, G., Behner, F., Bellagamba, L., Boudreau, J., Broglia, L., Brunengo, A., Burkhardt, H., Chauvie, S., Chuma, J., Chytrcek, R., Cooperman, G., Cosmo, G., Degtyareko, P., Dell'Acqua, A., Depaola, G., Dietrich, D., Enami, R., Feliciello, A., Ferguson, C., Fesefeldt, H., Folger, G., Foppiano, F., Forti, A., Garelli, S., Giani, S., Giannitrapani, R., Gibin, D., Gómez Cadenas, J.J., González, I., Gracia Abril, G., Geeniaus, G., Greiner, W., Grichine, V., Grossheim, A., Guatelli, S., Gumpliger, P., Hamatsu, R., Hashimoto, K., Hasui, H., Heikkinen, A., Howard, A., Ivanchenko, V., Johnson, A., Jones, F.W., Kallenbach, J., Kanaya, N., Kawabata, M., Kawabata, Y., Kawaguti, M., Kelner, S., Kent, P., Kimura, A., Kodama, T., Kokoulin, R., Kossov, M., Kurashige, H., Lamanna, E., Lampén, T., Lara, V., Lafebure, V., Lei, F., Liendl, M., Lockman, W., Longo, F., Magni, S., Maire, M., Medrnach, E., Minamimoto, K., Mora de Freitas, P., Morita, Y., Murakami, K., Nagamutu, M., Nartallo, R., Nieminen, P., Nishimura, T., Ohtsubo, K., Okamura, M., O'Neale, S., Oohata, Y., Paech, K., Perl, J., Pfeiffer, A., Pia, M.G., Ranjard, F., Rybin, A., Sadilov, S., Di Salvo, E., Santin, G., Sasaki, T., Savvas, N., Sawada, Y., Scherer, S., Sei, S., Sirotenko, V., Smith, D., Starkov, N., Stoeker, H., Sulkimo, J., Takahata, M., Tanaka, S., Tcherniaev, E., Tehrani, E.S., Tropeano, M., Truscott, P., Uno, H., Urban, L., Urban, P., Verderi, M., Walkden, A., Wander, W., Weber, H., Wellisch, J.P., Wenaus, T., Williams, D.C., Wright, D., Yamada, T., Yoshida, H., Zschiesche, D. (2003) GEANT4-a simulation toolkit. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **506** (3), 250-303. http://geant4.web.cern.ch/geant4/

Akcar, N., Ivy-Ochs, S., Schlüchter, C. (2008) Application of in-situ produced terrestrial cosmogenic nuclides to achaeology: A schematic review. *Eiszeitalter und Gegenwart- Quaternary Science Journal* **57** (1-2), 226-238.

Akcar, N., Ivy-Ochs, S., Alfimov, V., Yilmaz, I.O., Schachner, A., Altiner, D., Yavuz, V., Schlüchter, C. (2009) First results on determination of cosmogenic ^{36}Cl in limestone from the Yenicekale Complex in the Hittite capital of Hattusha (Turkey). *Quaternary Geochronology* **4**(6), 533-540.

Akridge, J.M.C., Benoit, P.H., Sears, D.W.G. (2000) Terrestrial age measurements using natural thermoluminiscence of a drained zone under the fussion crust of Antarctic oridnary chondrites. *Meteroritics and Planetary Science* **35**, 869-874.

Albrecht, A., Schnabel, C., Vogt, S., Xue, S., Herzog, G.F., Begemann, F., Weber, H.W., Middleton, R., Fink, D., Klein, J. (2000) Light noble gases and cosmogenic radionuclides in Estherville, Budulan and other mesosiderites: Implications for exposure histories and production rates. *Meteoritics and Planetary Science* **35**, 975-986.

Alburger, D.E., Harbottle, G., Norton, E.F. (1986) Half-life of ^{32}Si. Earth and Planetary Science Letters 78(2-3), 168-176.

Alon, D., Mintz, G., Cohen, I., Weiner, S., Boaretto, E. (2002) The use of Raman spectroscopy to monitor the removal of humic substances from charcoal: quality control for ^{14}C dating of charcoal. *Radiocarbon* **44**(1), 1–11.

Al-Sharkawy, A., Sharshar, T., Badran, H.M. (2009) Evaluation of mercury as a passive shielding for low-level gamma-ray spectrometers. http://www.physicsegypt.org/nuppac09/npc9066.pdf.

Amaré, J., Bauluz, B., Beltrán, B., Carmona, J.M., Cebrián, S., García, E., Gómez, H., Irastorza, I.G., Luzón, G., Martínez, M., Morales, J., Ortiz de Solórzano, A., Pobes, C., Puimedón, J., Rodríguez, A., Ruz, J., Sarsa, M.L., Torres, L., Villar, J.A. (2006) Neutrons from rock radiactivity in the new Canfranc underground laboratory. Journal of Physics **39**, 151-153.

Amidon, W.H., Farley, K.A. (2011) Cosmogenic ^{3}He production rates in apatite, zircon and pyroxene inferred from Bonneville flood erosional surfaces. *Quaternary Geochronology* **6**, 10-21.

Amidon, W.H., Rood, D.H., Farley, K.A. (2009) Cosmogenic ^{3}He and ^{21}Ne production rates calibrated against ^{10}Be in minerals from the Coso volcanic field. *Earth and Planetary Science Letters* **280**, 194-204.

Amin, B.S., Kharkar, D.P., Lal, D. (1966) Cosmogenic ^{10}Be and ^{26}Al in marine sediments. *Deep-Sea Research* **13**, 805-824.

Amin, B.S., Lal, D., Somayajulu, B.L.K. (1975) Chronology of marine sediments using the ^{10}Be method: intercomparison with other methods. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **39**(8), 1187-1192.

Ammon, K., Leya, I., Lin, Y. (2011) Noble gases in the Xinjiang (Armanty) iron meteorite-A big object with short cosmic-ray exposure age. *Meteoritics and Planetary Science* **46** (6), 785-792.

Anderson, A. (1989) Mechanics of overkill in the extinction of New Zealand moas. *Journal of Archaeological Science* **16** (2), 137-151.

Andrews, J.N., Kay, R.L.F. (1982) Natural production of tritium in permeable rocks. *Nature* **298**, 361-363.

Anthony, D.M., Granger, D.E. (2004) A late Tertiary origin for multilevel caves along the western escarpmente of the Cumberland Plateau, Tennesee and Knetucky, established by cosmogenic ^{26}Al and ^{10}Be. *Journal of Cave and Karst Studies* **66** (2), 46-55.

Aoyama, T., Watanabe, T. (1983) Windowless air proportional counters for detecting tritium β-rays. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **205** (1-2), 311-317.

Argue, D., Morwood, M.J., Sutikna, T., Jatmiko, Saptomo, E.W. (2009) Homo floresiensis: a cladistic analysis. *Journal of Human Evolution* **57**(5), 623-639.

Arnold, J.R. Honda, M., Lal, D. (1961) Record of cosmic ray intensity in meteorites. *Journal of Geophysical Research* **66**, 3519-3531.

Arnold, M., Merchel, S., Bourles, D.L., Braucher, R., Benedetti, L., Finkel, R.C., Aumatre, G., Gottdang, A., Klein, M. (2010) The French accelerator mass spectrometry facility ASTER: Improved performance and developments. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **11-12**, 1954-1959.

Arslanov, K.A., Cook, G.T., Gulliksen, S., Harkness, D.D.; Kankainen, T., Scott, E.M., Vartanyan, S., Zaitseva, G.I. (1998) Consensus dating of mammoth remains form Wrangel Island. Radiocarbon 40(1), 289-294.

Athavale, R.N., Murti, C.S. (1980) Measurement of recharge rates in soils through detection of tritium produced in Chinese thermonuclear tests. *Journal of Earth System Science* **89**(2), 145-151.

Baglin, C.M. (1996) Nuclear data sheets for A=81. *Nuclear Data Sheets* **79** (3), 447-638.

Balcerzak, M. (2002) Sample digestion methods for the determination of traces of precious metals by spectrometric techniques. *Analytical Sciences* **18**, 737-749.

Balco, G., Rovey, C.W. (2008) An isochron method for cosmogenic-nuclide dating of buried soils and sediments. *American Journal of Science* **308**, 1083-1114.

Balco, G., Stone, J.O.H., Porter, S.C., Caffee, M.W. (2002) Cosmogenic-nuclide ages for New England coastal moraines, Martha's Vineyard and Cape Cod, Massachusetts, USA. *Quaternary Science Reviews* **21**, 2127-2135.

Balco, G., Stone, J.O., Lifton, N.A., Dunai, T.J. (2008) A complete and easily accessible means of calculating surface exposure ages or erosion rates from ^{10}Be and ^{26}Al measurements. *Quaternary Geochronology* **3** (3), 174-195.

Balco, G., Shuster, D.L. (2009) Production rate of cosmogenic ^{21}Ne in quartz estimated from ^{10}Be, ^{26}Al and ^{21}Ne concentrations in slowly eroding Antarctic bedrock surfaces. *Earth and Planetary Science Letters* **281**, 48-58.

Bard, E., Raisbeck, G.M., Yiou, F., Jouzel, J. (1997) Solar modulation of cosmogenic nuclide production over the last millenium: comparison between ^{14}C and ^{10}Be records. *Earth and Planetary Science Letters* **150**, 453-462.

Barfod, D.N., Ballentine, C.J., Halliday, A.N., Fitton, J.G. (1999) Noble gases in the Cameroon line and the He, Ne, and Ar isotopic compositions of high μ (HIMU) mantle. *Journal of Geophysical Research* **104**(B12), 29509-29527.

Barnosky, A.D., Lindsey, E.L. (2010) Timing of quaternary megafaunal extinction in South America in relation to human arrival and climate change. *Quaternary International* **217**, 10-29.

Baumgartner, S., Beer, J., Masarik, J., Wagner, G., Meynadier, L., Synal, H.A. (1998) Geomagnetic modulation of the 36Cl flux in the GRIP ice core, Greenland. *Science* **279**, 1330-1332.

Bednarik, R.G. (2002) The dating of rock art: a critique. *Journal of Archaeological Science* **29**(11), 1213-1233.

Beer, J., Oeschger, H., Finkel, R.C., Castagnoli, G.C., Bonino, G., Attolini, M.R., Galli, M. (1985) Accelerator measurements of ^{10}Be: the 11 year solar cycle. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **10-11**(1), 415-418.

Beer, J., Siegenthaler, U., Bonani, G., Finkel, R.C., Oeschger, H., Suter, M., Wölfli, W. (1988) Information on past solar activity and geomagnetism from ^{10}Be in the Camp Century ice core. *Nature* **331**, 675-679.

Begemann, F., Weber, H.W., Vilcsek, E., Hintenberger, H. (1976) Rare gases and ^{36}Cl in stony-iron meterorites: Cosmogenic elemental production rates, exposure ages, diffusion losses and thermal histories. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **40**, 353-368.

Behling, H. (1997) Late quaternary vegetation, climate and fire history of the Araucaria forest and campos region from Serra Campos Gerais, Paraná State (South Brazil). *Review of Paleobotany and Palynology* **97**, 109-121.

Belshaw, N.S., O'Nions, R.K., von Blankenburg, F. (1995) A SIMS method for 10Be/9Be ratio measurement in environmental materials. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **142**(1-2), 55-67.

Belmaker, R., Lazar, B., Tepelyakov, N., Stein, M., Beer, J. (2008) ^{10}Be in lake Lisan sediments-A proxy for production or climate? *Earth and Planetary Science Letters* **269**(3-4), 448-457.

Benedetti, L, Finkel, R., King, G., Armijo, R., Papanastassiou, D., Ryerson, F.J., Flerit, F., Farber, D., Stavrakakis, G. (2003) Motion on the Kaparelli fault (Greece) prior to the 1981 earthquake sequece determined from 36Cl cosmogenic dating. *Terra Nova* **15** (2), 118-124.

Benkert, J., Bauer, H., Signer, P., Wieler, R. (1993) He, Ne and Ar from the solar wind and solar energetic particles in lunar ilmenites and pyroxenes. *Journal of Geophysical Research* **98**, 13147.

Bennett, C.L., Beukens, R.P., Clover, M.R., Gove, H.E., Liebert, R.B., Litherland, A.E., Purser, K.H., Sondheim, W.E. (1977) Radiocarbon dating using electrostatic accelerators: negative ions provide the key. *Science* **198**, 508-510.

Benson, B.B., Krause, D.J. (1976): Empirical laws for dilute aqueous solutions of non-polar gases. *Journal of Chemical Physics* **64**, 689–709.

Benson, B.B., Krause, D., Jr. (1980) Isotopic fractionation of helium during solution: A probe for the liquid state. *Journal of Solution Chemistry* **9**, 895-909.

Bentley, H.W., Phillips, F.M., Davis, S.N., Airey, P.L., Calf, G.E., Elmore, D., Habermehl, M.A., Torgersen, T. (1986) Chlorine-36 dating of very old ground water I: The Great Artesian Basin, Australia. *Water Resources Research* **22**, 1991-2002.

Berglund, M., Wieser, E. (2011) Isotopic compositions of the elements 2009 (IUPAC Tecnical Report. *Pure Applied Chemistry* **83**(2), 397-410.

Beyerle, U., Aeschbach-Hertig, W., Hofer, M., Imboden, D.M., Baur, H., Kipfer, R. (1999) Infiltration of river water to a shallow aquifer investigated with ^{3}H/^{3}He, noble gases and CFCs. *Journal of Hydrology* **220**, 169-185.

Beyerle, U., Aeschbach-Hertig, W., Imboden, D.M., Baur, H., Graf, T., Kipfer, R. (2000) A mass spectrometric system for the analysis of noble gases and tritium form water samples. *Environmental Science and Technology* **34**, 2042-250.

Bhandari, N., Bhattacharya, S.K., Somayajulu, B.L.K. (1978) Cosmogenic radioisotopes in the Dhajala chondrite: implications to variations of cosmic ray fluxes in the interplanetary space. *Earth and Planetary Science Letters* **40**(2), 194-202.

Bird, M. I., Ayliffe, L. K., Fifield, L.K., Turney, C.S.M., Cresswell, R.G., Barrows, T.T., David, D. (1999a). Radiocarbon dating of 'old' charcoal using a wet oxidation–stepped combustion procedure. *Radiocarbon* **41**, 127–140.

Blaauw, M., Heuvenlink, G.B.M., Mauquoy, D., van der Plicht, J., van Geel, B. (2003) A numerical approach to ^{14}C wiggle-match dating of organic deposits: best fits and confidence intervals. *Quaternary Science Reviews* **22**, 1485-1500.

Blaauw, M., van der Plicht, J., van Geel, B. (2004a) Radiocarbon dating of bulk peat samples from raised bogs: non-existence of a previously reported 'reservoir effect'? *Quaternary Science Reviews* **23**, 1537-1542.

Blaauw, M., van Geel, B., Mauquoy, D., van der Plicht, J., (2004b) Carbon-14 wiggle-match dating of peat deposits: advantages and limitations. *Journal of Quaternary Science* **19**, 177-182.

Blard, P.H., Pik, R. (2008) An alternative isochron method for measuring cosmogenic ^{3}He in lava flows. *Chemical Geology* 251, 20-32.

Blinov, A., Alfimov, V, Beer, J., Gilichinsky, D., Schirrmeister, L., Kholodov, A., Nikolskiy, P., Opel, T., Tikhomirov, D., Wetterich, S. (2009) Ratio of ^{36}Cl/Cl in ground ice of east Siberia and its application for chronometry. *Geochemistry Geophysics Geosystems* **10**, doi:10.1029/2009GC002548.

Boaretto, E., Berkovits, D., Hass, M., Hui, S.K., Kaufman, A., Paul, M., Weiner, S. (2000) Dating of prehistoric caves sediments and flints using 10Be and 26Al in quartz from Tabun Cave (Israel): Progress report. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **172**, 767-771.

Bogard, D.D. (1995) Impact ages of meteorites: a synthesis. *Meteoritics* **30**, 244-268.

Bogard, D.D., Cressy, P.J. (1973) Spallation production of 3He, 21Ne and 38Ar from target elements in Bruderheim chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **37**(3), 527-546.

Bogard, D.D., Reynolds, M.A., Simms, L.A. (1973) Noble gas concentrations and cosmic ray exposure ages of eight recently fallen chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **37**(11), 2417-2433.

Bonnichsen, R., Hodges, L., Ream, W., Field, K.G., Kirner, D.L., Selsor, K., Taylor, R.E. (2001) Methods for the study of ancient hair: radiocarbon dates and gene sequences from individual hairs. Journal of Archaeological Science 28, 775-785.

Bowen, D.Q. (1994) Late cenozoic Wales and South-West England. *Proceedings of the Ussher Society* **8**, 209-213.

Brewer, P. G., Goldman, J.C. (1976) Alkalinity changes generated by phytoplankton growth, *Limnology and Oceanogaphy* **21**, 108–117.

Brock, F., Higham, T. Bronk Ramsey, C. (2010) Pre-screening techniques for identification of samples suitable for radiocarbon dating of poorly preserved bones. Journal of Archaeological Science 37, 855-865

Broecker, W., Clark, E. (2011) Radiocarbon-age differences among coexisting planktic foraminifera shells: The Barker effect. *Paleoceanography* **26**, PA2222, doi:10.1029/2011PA002116

Bronk Ramsey, C., van der Plicht, J., Weninger, B. (2001) 'Wiggle matching' radiocarbon dates. Radiocarbon 43 (2), 381-389..

Bronk Ramsey, C., Higham, T.F.G, Bowles, A., Hedges, R.E.M. (2004) Improvements to the pretreatment of bone at Oxford. *Radiocarbon* **46**(1), 155-156.

Brook, E.J., Kurz, M.D., Ackert, R.P., Ratsbeck, G., Yiou, F. (1995) Cosmogenic nuclide exposure ages and glacial history of late Quaternary Ross Sea drift in McMurdo Sound, Antartica. *Earth and Planetary Science Letters* **131**, 41-56.

Brook, B.W., Bowman, D.M.J.S., Burney, D.A., Flannery, T.F., Gagan, M.K., Gillespie, R., Johnson, C.N., Kershaw, P., Magee, J.W., Martin, P.S., Miller, G.H., Peiser, B., Roberts, R.G. (2007) Would the Australian megafauna have become extinct if humans had never colonised the continent? *Quaternary Science Reviews* **26**, 560–564.

Brown, L., Klein, J., Middleton, R., Sacks, I.S., Tera, F. (1982) ^{10}Be in island-arc volcanoes, and implications for subduction. *Nature* **299**, 718-720.

Brown, T.A., Nelson, D.E., Vogel, J.S., Southon, J.R. (1988) Improved collagen extraction by modified Longin method. *Radiocarbon* **30**(2), 171-177.

Brown, L., Stensland, G.J., Klein, J., Middleton, R. (1989) Atmospheric deposition of ^{7}Be and ^{10}Be. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 135-142.

Brown, E.T., Brook, E.J., Rainsbeck, G.M. (1992) Effective attenuation lengths of cosmic rays producing ^{10}Be and ^{26}Al in quartz: Implications for exposure age dating. *Geophysical Research Letters* **19** (4), 369-372.

Brown, E.T., Stallard, R.F., Larsen, M.C., Raisbeck, G.M., Yiou, F. (1995) Denudation rates determined from the accumulation of in situ-produced cosmogenic nuclides. *Earth and Planetary Science Letters* **124**, 19-33.

Brunelle, A., Anderson, R.S. (2003) Sedimentary charcoal as an indicator of late-Holocene drought in the Sierra Nevada, California, and its relevance to the future. *The Holocene* **13**, 21-28.

Bruno, L.A., Baur, H., Graf, T., Schlüchter, C., Signer, P., Wieler, R. (1997) Dating of Sirius Group tillites in the Antarctic Dry Valleys with cosmogenic ^{3}He and ^{21}Ne. *Earth and Planetary Science Letters* **147**(1-4), 37-54.

Brunet, M., Beauvilain, A., Coppers, Y., Heintz, E., Moutaye, A.H.E., Pilbeam, D. (1995) The fist australopithecine 2,500 kilometres west of the Rift Valley (Chad). *Nature* **378**, 273-275.

Brunet, M., Guy, G., Pilbeam, D., Mackaye, H.T., Likius, A., Ahounta, D., Beauvilain, A., Blondel, C., Bocherens, H., Boisserie, J.R., De Bonis, L., Coppens, Y., Dejax, J., Denys, C., Duringer, P., Eisenmann, V., Fanone, G. Fronty, P., Geraads, D., Lehmann, T., Lihoreau, F., Louchart, A., Mahamat, A., Merceron, G., Mouchelin, G., Otero, O., Campomanes, P.P., Ponce De Leon, M., Rage, J.C., Sapanet, M., Schuster, M., Sudre, J., Tassy, P. Valentin, X., Vignaud, P., Viriot, L., Zazzo, A., Zollikofer, C. (2002) A new hominid from the upper Miocene of Chad, Central Africa. *Nature* **418**, 145-151.

Buraglio, N. (2000) Accelerator mass spectrometry of ^{129}I and its applications in natural water systems, (Ph.D., Faculty of Science and Technology, Uppsala).

Buraglio, N., Aldahan, A., Possnert, G. (1999) Distribution and inventory of ^{129}I in the central Artic Ocean. *Geophysical Research Letters* **26**(8), 1011-1014.

Buraglio, N., Aldahan, A., Possnert, G. (2001) ^{129}I in lakes of the Chernobyl fallout region and its environmental implications. *Applied Radiation and Isotopes* **55**(5), 715-720.

Caffee, M.W., Nishiizumi, K. (1997) Exposure ages of carbonaceous chondrites, II. 60th Annual Meteoritical Society Meeting. 541.pdf.

Carcaillet, J., Bourlès, D.L., Thouveny, N., Arnold, M. (2004) A high resolution authigenic 10Be/9Be record of geomagnetic moment variations over the last 300 ka from sedimentary cores of the Portuguese margin. *Earth and Planetary Science Letters* **219**, 397-412.

Castellanos Alarcón, O.M., Ríos Reyes, C. (2005) EPMA: Microsonda electrónica; principios de funcionamiento. Revista Colombiana de Tecnologías de Avanzada 2(6), 1-6. http://www.unipamplona.edu.co/unipamplona/portalIG/home_40/recursos/01_general/revista_6/13102011/01.pdf.

CEA/LNHB (2012) Tabla de valores atómicos y nucleares recomendados http://www.nucleide.org/DDEP_WG/DDEPdata.htm.

Chadwick, J., Goldhaber, M. (1935) Disintegration by slow neutrons. *Nature* **135**(3402), 65-67.

Chambers, F.M., Barber, K.E., Maddy, D., Brew, J.S. (1997) A 5500-year proxy-climate and vegetational record from a blanket mire at Talla Moss, Borders, Scotland. *The Holocene* **7**, 391-399.

Chaussidon, M., Robert, F., Mangin, D., Hanon, P., Rose, E. (1997) Analytical procedures for the measurement of boron isotope compositions by ion microprobe in meteorites and mantle rocks. *Geostandards Newsletter* **21**, 7-17.

Chazan, M., Ron, H., Matmon, A., Porat, N., Goldberg, P., Yates, R., Avery, M., Sumner, A., Horwitz, L.K. (2008) Radiometric dating of the Earlier Stone Age sequence in Excavation I at Wonderwerk Cave, South Africa: preliminary results. *Journal of Human Evolution* **55** (1), 1-11.

Chmeleff, J., von Blanckenburg, F., Kossert, K., Jakob, D. (2010) Determination of the 10Be half-life by multicollector ICP-MS and liquid scintillation counting. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **268**(2), 192-199.

Chen, Y., Kashy, E., Bazin, D., Benenson, W., Morrissey, D.J., Orr, N.A., Sherrill, B.M., Winger, J.A., Young, B., Yurkon, J. (1993) Half-life of ^{32}Si. *Physical Review C* **47**, 1462-1465.

Chen, C.Y., Li, Y.M., Bailey, K., O'Connor, T.P., Young, L., Lu, Z.T. (1999) Ultrasensitive isotope analyses with a magneto-optical trap. *Science* **286** (5442), 1139-1141.

Chen, C.Y., Bailey, K., Li, Y.M., O'Connor, T.P., Lu, Z.T., Du, X., Young, L., Winkler, G. (2001) Beam of metastable krypton atoms extracted from a rf-driven discharge. *Review of Scientific Instruments* **72**, 271-272.

Chiu, T., Fairbanks, R.G., Mortlock, R.A., Bloom, L. (2005) Extending the radiocarbon calibration beyond 26,000 years before present using fossil corals. *Quaternary Science Reviews* **24** (16-17), 1797-1808.

Clark, I.D., Fritz, P. (1997) Environmental Isotopes in hydrogeology (CRC Press).

Cloth, P., Filges, D., Neef, R.D., Sterzenbach, G., Reul, C., Armstrong, T.W., Colborn, B.L., Anders, B., Brueckman, H. (1988) HERMES- High Energy Radiation Monte Carlo Elaborate System, Juel-2203.

Clottes, J., Chauvet, J.M., Brunel-Deschamps, E., Hillaire, C. Daugas, J.P., Arnold, M., Cachier, H., Evin, J., Fortin, P., Oberlin, C., Tisnerat, N., Valladas, H. (1995) Les peintures paléolithiques de la Grotte Chauvet-Pont d'Arc, à Vallon-Pont-d'Arc (Ardèche, France): datations directes et indirectes par la méthode du radiocarbone. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris* **320**, 1133–40.

Codilean, A.T., Bishop, P., Hoey, T.B., Stuart, F.M., Fabel, D. (2010) Cosmogenic 21Ne analysis of individual detrital grains: Opportunities and limitations. *Earth Surface Processes and Landforms* **35**(1), 16-27.

Cohen-Ofri, I., Weiner, L. Boaretto, E., Mintz, G. Weiner, S. (2006) Modern and fossil charcoal: aspects of structure and diagenesis. *Journal of Archaeological Science* **33**, 428-439.

Collard, M., Buchaman, B., Hamilton, J., O'Brien, M.J. (2010) Spatiotemporal dynamics of the Clovis-Folsom transition. *Journal of Archaeological Science* **37**, 2513-2519.

Collon, P., Antaya, T., Davids, B., Fauerbach, M., Harkewicz, R., Hellstrom, M., Kutschera, W., Morrissey, D.J., Pardo, R.C., Paul, M., Sherrill, B.M., Steiner, M. (1997) Measurement of ^{81}Kr in the atmosphere. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **123**, 122-127.

Collon, P., Cole, D., Davids, B., Fauerbach, M., Harkewicz, R., Kutschera, W., Morrissey, D.J., Pardo, R., Paul, M., Sherrill, B.M., Steiner, M. (1999) Measurement of the long-lived radionuclide ^{81}Kr in pre-nuclear and present-day atmospheric krypton. *Radiochimica Acta* **85**, 13-19.

Collon, P., Bichler, M., Cagglano, J., DeWayne Cecil, L., El Masri, Y., Golser, R., Jiang, C.L., Heinz, A., Henderson, D., Kutschura, W., Lehmann, B.E., Leleux, P., Loosli, H.H., Pardo, R.C., Paul, M., Rehm, K.E., Schlosser, P., Scott, R.H., Smethie, W.M., Vondrasek, R. (2004) Development of an AMS method to study oceanic circulation characteristics using cosmogenic ^{39}Ar. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **223-224**, 428-434.

Collins, M.J., Nielsen-Marsh, C.M., Hiller, J., Smith, C.I., Roberts, J.P. (2002) The survival of organic matter in bone: a review. *Archaeometry* **44**(3), 383-394.

Cook, G.T., Dugmore, A.J., Shore, J.S. (1998) The influence of pretreatment on humic acid yield and 14C age Carex peat. *Radiocarbon* **40** (1), 21-27.

Cook, A.C., Wadsworth, J., Southon, J.R. (2001) AMS radiocarbon dating of ancient iron artefacts: anew carbon extraction method in use at LLNL. *Radiocarbon* **43**, 221-227.

Cook, A.C., Wadsworth, J., Southon, J.R., van der Merwe (2003) AMS radiocarbon dating of rusty iron. *Journal of Archaeological Science* **30**, 95-101.

Cooper, A., Lalueza-Fox, C., Anderson, S., Rambau, A., Austin, J., Ward, R. (2001) Complete mitochondrial genome sequences of two extinct moas clarify ratite evolution. *Nature* **409**, 704-707.

Cornog, R., Libby, W.F. (1941) Production of radiactive hydrogen by neutron bombardment of boron and nitrogen. *Physical Review* **59**(12), 1046-1046.

Crabb, J., Anders, E. (1981) Noble gases in E-chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **45**, 2443-2464.

Craig, H., Lupton, J.E. (1976) Primordial neon, helium, and hydrogen in oceanic basalts. *Earth and Planetary Science Letters* **31**(3), 369-385.

Craig, H., Poreda, R.J. (1986) Cosmogenic ^{3}He in terrestrial rocks: The summit lavas of Maui. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **83**, 1970-1974.

Cubizolle, H., Bonnel, P., Oberlin, C., Tourman, A., Porteret, J. (2007) Advantages and limits of radiocarbon dating applied to peat inception during the end of the late glacial and the Holocene: the example of mires in the Eastern Massif Central (France). *Quaternarie* **18** (2), 187-208.

Currie, L.A., Kessler, J.D., Marolf, J.V., McNichol, A.P., Stuart, D.R., Donoghue, J.C., Donahue, D.J., Burr, G.S., Biddulph, D. (2000) Low-level (submicromole) environmental ^{14}C metrology. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B***172**, 440-448.

Dalibard, J., Cohen-Tannoudji, C. (1989) Laser cooling below the Doppler limit by polarization gradients: simple theoretical models. *Journal of Optical Society of America B* **6**, 2023-2045.

Damon, P., Donahue, D.J., Gore, B.H., Hatheway, A.L., Jull, A.J.T., Linick, T.W., Sercel, P.J., Toolin, L.J., Bronk, C.L., Hall, E.T., Hedges, R.E.M., Housley, R., Law, I.A., Perry, C., Bonani, G., Trumbore, S., Wölfli, W., Ambers, J.C., Browman, S.G.E., Leese, M.N., Tite, M.S. (1989) Radiocarbon dating of the Shroud of Turin, *Nature* **337**, 611-615.

Davis, M., Matmon, A., Fink, D., Ron, H., Niedermann, S. (2011) Dating Pliocene lacustrine sediments in the central Jordan Valley, Israel- Implications for cosmogenic burial dating. *Earth and Planetary Science Letters* **305** (3-4), 317-327.

Dehnert, A., Schlüchter, C. (2008) Sediment burial dating using terrestrial cosmogenic nuclides. *Eiszeitalter und Gegenwart-Quaternary Science Journal* **57** (1-2), 210-225.

DeMaster, D.J. (1980) The half-life of ^{32}Si determined from a varved Gulf of California sediment core. *Earth and Planetary Science Letters* **48**, 209-217.

DeMaster, D.J., Cochran, J.K. (1982) Particle mixing rates in deep-sea sediments determined from excess ^{210}Pb and ^{32}Si profiles. *Earth and Planetary Science Letters* **61**(2), 257-271.

Desilets, D., Zreda, M., Almasi, P.F., Elmore, D. (2006a) Determination of cosmogenic ^{36}Cl in rocks by isotope dilution: innovations, validation and error propagation. *Chemical Geology* **233**(3-4), 185-195.

Desilets, D., Zreda, M., Prabu, T. (2006b) Extended scaling factors for in situ cosmogenic nuclides: New measurements al low latitude. *Earth and Planetary Science Letters* **246**, 265-276.

Desitels, D., Zreda, M. (2006c) Elevation dependence of cosmogenic ^{36}Cl production in Hawaiian lava flows. *Earth and Planetary Science Letters* **246**(3-4), 277-287.

de Vries, H. (1958) Variation in the concentration of radiocarbon with time and location on earth. *Proceedings Koninlijke Nederlandse Akademie Wetenschappen* B**61**, 1-9.

Diaz de Santos, A. (2006) Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. ISBN-10: 8479780312.

Dickson, A.G. (1981) An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. *Deep-Sea Research* **28A**, 609–623.

Ding, Y., Lu, Z.T., Bailey, K., Mueller, P., O'Connor, T.P., Dunford, R.W., Young, L., Davis, A.M., Sturchio, N.C., Jiang, W., Hu, S.M. (2008) ATTA-3: the next-generation instrument for ^{81}Kr dating (American Physical Society, 39th Annual Meeting of the APS Division of Atomic, Molecular and Optical Physics) http://www.dep.anl.gov/postdocs/symposium/Program/Talks/Physics%20and%20High%20Energy%20Physics/44.%20ATTA-3%20THE%20NEXT-GENERATION%20INSTRUMENT%20FOR%2081Kr-DATING.pdf.

Dittrich-Hannen, B., Ames, F., Suter, M., Wagner, M.J.M., Schnabel, C., Michel, R., Herpers, U., Günther, E. (1996) ^{41}Ca measurements at the Zurich AMS facility. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **113**, 453-456.

Dixon, E.T., Honda, M., McDougall, I., Campbell, I.H., Sigurdsson, I. (2000) Preservation of near-solar neon isotopic ratio in Icelandic basalts. *Earth and Planetary Science Letters* **180**, 309-324.

Dobberstein, R.C., Collins, M.J., Craig, O.E., Taylor, G., Penkman, K.E.H., Ritz-Timme, S. (2009) Archaeological collagen: why worry about collagen diagenesis? *Archaeological and Anthropological Sciences* **1**, 31-42.

DOE (1994) Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water. Version 2, A.G. Dickson y C. Goyet. http://132.239.122.17/co2qc/handbook.html.

Doney, S.C., Williams, P. (1992) Bomb tritium in the deep north Atlantic. *Oceanography* **5**, 169-170.

Dong, K.J., He, M., Li, C.L., Hu, H., Liu, G.S., Chen, Z.G., Li, Z.Y., Wu, S.Y., Liu, J.C., You, Q.B., Jin, C.S., Wang, X.G., Shen, H.T., Guan, Y.J., Yuan, J., Jiang, S. (2011) AMS measurement of ^{53}Mn at CIAE. *Chinese Physics Letters* **28**(7), 070703.

Douka, K., Hedges, R.E.M., Higham, T.F.G. (2010), Improved AMS ^{14}C dating of shell carbonates using high-precision X-Ray Diffraction (XRD) and a novel density separation protocol (CarDS). *Radiocarbon*, **52**,735-751.

Doupe, J.P. (2005) Assessment of strategies for measuring chloride-36 in natural samples (PhD, University of Toronto).

Du, X., Bailey, K., Lu, Z.T., Mueller, P., O'Connor, T.P., Young, L. (2004) An atom trap system for practical ^{81}Kr dating. *Review of Scientific Instruments* **75** (10) 3224-3232.

Dugan, B. (2008) New production rate estimates for in situ cosmogenic ^{14}C from lake Bonneville, Utah, and Northwestern Scotland. (Master of Science, University of Arizona) http://www.geo.arizona.edu/Antevs/Theses/DuganMS08.pdf

Dunai, T.J. (2000) Scaling factors for production rates of in situ produced cosmogenic nuclides: a critical reevaluation. *Earth and Planetary Science Letters* **176**, 157-169.

Dunai, T. (2001) Influence of secular variation of the magnetic field on production rates of in situ produced cosmogenic nuclides. *Earth and Planetary Science Letters* **193**, 197-212.

Dunai, T.,Stuart, F.M., Pik, R., Burnard, P.G., Gayer, E. (2007) Production of 3He in crustal rocks by cosmogenic thermal neutrons. *Earth and Planetary Science Letters* **258**, 228-236.

Dunbar, N.W. (1999) Cosmogenic 36Cl-determinaed age of the Carrizozo lava flows, south-central New Mexico. *New Mexico Geology* **21** (2), 25-29.

Dunkle Shapiro, S., LeBlanc, D., Schlosser, P., Ludin, A. (1999) Characterizing a sewage plume using the 3H-3He dating technique. *Ground Water* **37**, 861-878.

Eaton, M.E. (2002) Odyssey of the Pueblo Indians: An introduction to Pueblo indian petroglyphs, pictographs, and Kiva art murals in the Southwest (Turner Publishing Company, KY). ISBN-13: 978-1563116940.

Eberhardt, P., Eugster, O., Geiss, J., Marti, K. (1966) Rare gas neasurements in 30 stone meteoirites. *Zeitschrift für Naturforschung* **21a**, 414-426.

Ellwood, M.J., Hunter, K.A. (1999) Determination of the Zn/Si ratio in diatom opal: a method for the separation cleaning and dissolution of diatoms. *Marine Chemistry* **66**, 149-160.

Elmore, D. Conard, N.J., Kubik, P.W., Gove, H.E., Wahlen, M., Beer, J., Suter, M. (1987) ^{36}Cl and ^{10}Be profiles in Greenland ice: Dating and production rate variations. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **29**, 207-210.

El-Kadi, A.I., Plummer, L.N., Aggarwal, P. (2011) NETPATH-WIN: An iterative user version of the mass-balance model, NETPATH. *Ground Water* **49** (4), 593-599.

Englert, P.A.J., Herpers, U., Sarafin, R., Vogt, S. (1987) Exposure history of meteorites as deduced by subnanogram of ^{53}Mn radiochemical neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **113**(1), 119-123.

Englert, P.A.J., Sarafin, R., Masarik, J., Reedy, R.C. (1995) Cosmogenic 53Mn in the main fragment of the Norton County aubrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**(4), 825-830.

Erdtman, G. (1943) An introduction to pollen analysis (PhD, Chronica Botanica Company)

Ermini, L., Olivieri, C., Rizzi, E., Corti, G., Bonnal, R., Soares, P., Luciani, S., Marota, I., de Bellis, G., Richards, M.B., Rollo, F. (2008) Complete mitochondrial genome séquense of the Tyrolean Iceman. *Current Biology* **18**, 1687-1693.

Ernst, T, Szidat, S., Handl, J., Jakob, D. Michel, R., Schnabel, C., Synal, H.A., Santos Arevalo, F.J., Benne, I., Boess, J., Gehrt, E., Capelle, A., Schneider, J., Schäfer, W., Böttcher, J. (2003) Migration of iodine-129 and iodine-127 in soils. *Kerntechnik* **68** (4), 155-168.

Eugster, O. (1988) Cosmic-ray production rates for ^{3}He, ^{21}Ne, ^{38}Ar, ^{83}Kr and ^{126}Xe in chondrites based on ^{81}Kr-Kr exposure ages. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**(6), 1649-1662.

Eugster, O., Eberhardt, P., Geiss, J. (1967) ^{81}Kr in meteorites and ^{81}Kr radiation ages. *Earth and Planetary Science Letters* **2**(2), 77-82.

Eugster, O., Graf, H., Niedermann, S. (1987a) ^{81}Kr-Kr exposure ages of chondrites. *Meteoritics* **22**, 375-376.

Eugster, O., Shen, C., Beer, J., Suter, M., Wölfli, W., Yi, W., Wang, D. (1987b) Noble gases, ^{81}Kr-Kr ages, and ^{10}Be of chondrites from China. *Earth and Planetary Science Letters* **84**, 42-50.

Eugster, O., Marti, K. (1990) Irradiation records, cosmic-ray exposure ages, and transfer times of meteorites (ed. D.S. Lauretta, H.Y. McSween Jr.) Meteorites and the Early Solar System II (University of Arizona Press) p. 829-851.

Eugster, O., Busemann, H., Lorenzetti, S., Terribilini, D. (2002) Ejection ages from krypton-81-krypton-83 dating and pre-atmospheric sizes of martian meteorites. *Meteoritics and Planetary Science* **37**, 1345-1360.

Evans, J.C., Reeves, J.H., Rancitelli, L.A. (1982) Aluminium-26: Survey of Victoria Land meteorites. *Smithsonian Contributions to the Earth Sciences* **24**, 70-74.

Faarinen, M., Magnusson, C.E., Hellborg, R., Mattsson, S., Kiisk, M., Persson, P., Schütz, A., Skog, G., Stenström, K. (2001) ^{26}Al investigations at the AMS-laboratory in Lund. *Journal of Inorganic Biochemistry* **87** (1-2), 57-61.

Fabryka-Martin, J., Bentley, H., Elmore, D., Airey, P.L. (1985) Natural iodine-129 as an environmental tracer. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **49**(2), 337-347.

Fabryka-Martin, J., Davis, S. N., Elmore, D. (1987) Applications of ^{129}I and ^{36}Cl to hydrology. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **29**, 361-371.

Fabryka-Martin J. (1988) Production of radionuclides in the earth and their hydrogeologic significance, with emphasis on chlorine-36 and iodine-129. Ph. D., University of Arizona, Tucson.

Fairbanks, R.G., Mortlock, R.A., Chiu, T-C, Cao, L., Kaplan, A., Guilderson, T.P., Fairbanks, T,W., Bloom, A.L., Grootes, P.M., Nadeau, M-J (2005) Radiocarbon calibration curve spanning 0 to 50,000 years BP based on paired ^{230}Th/ ^{234}U/^{238}U and ^{14}C dates on pristine corals. *Quaternary Science Reviews* **24**(16–17),1781–96.

Faith, J.T., Surovell, T.A. (2009) Synchronous extinction of North America's Pleistocene mammals. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **106**(49), 20641-20645.

Farrow, L.A. (1957) Mean free path of high-energy nucleons in the atmosphere. *Physical Review* **107**, 1687-1694.

Faure, G., Mensing, T.M. (2005) Isotopes. Principles and applications (John Wiley and Sons) p. 635.

Fehn, U., Snyder, G., Egeberg, P.K. (2000) Dating of pore waters with ^{129}I: relevance for the origin of marine gas hydrates. Science 289, 2332-2335.

Fine, R.A., Reid, J.L., Göte Östlund, H. (1981) Circulation of Tritium in the Pacific Ocean. *Journal of Physical Oceanography* **11**, 3–14.

Fink, D., Paul, M., Hollos, G., Theis, S., Vogt, S., Stueck, R. (1987) Measurements of ^{41}Ca spallation cross sections and ^{41}Ca concentrations in the Grant meteorite by accelerator mass spectrometry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **29**, 275-280.

Fink, D., Middleton, R., Klein, J., Sharma, P. (1990) ^{41}Ca: Measurement by accelerator mass spectrometry and applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **47**, 79-96.

Fink, D., Klein, J., Middleton, R., Vogt, S., Herzog, G.F. (1991) ^{41}Ca in iron falls, Grant and Estherville: production rates and related exposure age calculations. *Earth and Planetary Science Letters* **107**, 115-128.

Fink, D., Smith, A. (2007) An inter-comparison of ^{10}Be and ^{26}Al AMS reference standards and the ^{10}Be half-life. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **259**, 600-609.

Firestone, R.B., West, A., Kennet, J.P., Becker, L., Bunch, T.E., Revay, Z.S., Schultz, P.H., Erlandson, J.M., Dickenson, O.J., Goodyear, A.C., Harris, R.S., Howard, G.A., Kloosterman, J.B., Lechler, P., Mayewski, P.A., Montgomery, J., Poreda, R., Darrah, T., Que Hee, S.S., Smith, A., Topping, W., Wittke, J.H., Wolbach, W.S. (2007) Evidence for an extraterrestrial impact 12,900 years ago that contributed to the megafaunal extinctions and the Younger Dryas cooling. PNAS 104, 16017-16021. http://www.pnas.org/content/104/41/16016.

Fletcher, K.E.K., Sharp, W.D., Kendrick, K.J., Behr, W.M., Hudnut, K.W., Hanks, T.C. (2010) 230Th/U dating of a late Pleistocene alluvial fan along the sourhern San Andras fault. *Geological Society of America Bulletin* **122** (9-10), 1347-1359.

Folco, L., Capra, A., Chiappini, M., Frezzotti, M., Mellini, M., Tabacco, I.E. (2002) The Frontier Mountain meteorite trap (Antarctica). *Meteoritics and Planetary Science* **37** (2), 209-228.

Fontana, S.L. (2005) Holocene vegetation history and palaeoenvironmental conditions on the temperate Atlantic coast of Argentina, as inferred from multi-proxy lacustrine records. *Journal of Paleolimnology* **34**, 445–469.

Fontes, J.C, Garnier, JM. (1979) Determination of the initial ^{14}C activity of the total dissolved carbon: a review of the existing models and a new approach. *Water Resources Research* **15**(2), 399–413.

Forth, G. (2005) Palaeoanthropology and local legends: Homo floresiensis in the news. Anthropology Today 21(1), 22-24.

Freeman, S., Bishop, P., Bryant, C., Cook, G., Dougans, D., Ertunc, T., Fallick, A., Ganesham, R., Maden, C., Naysmith, P., Schnabel, C., Scott, M., Summerfield, M., Xu, S. (2007) The SUERC AMS laboratory after 3 years. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Resarch B* **259** (1), 66-70.

Friedrich, W.L., Kromer, B., Friedrich, M., Heinemeier, J., Pfeiffer, T., Talamo, S. (2006) Santorini eruption radiocarbon dated to 1627-1600 B.C. *Science* **312**, 548-549.

Friedrich, M., Remmele, S., Kromer, B., Hofmann, J., Spurk, M., Kaiser, K.F., Orcel, C., Küppers, M. (2004) The 12,460-year Hohenheim oak and pine tree-ring chronology from Central Europe-a unique annual record for radiocarbon calibration and paleoenvironment reconstructions. *Radiocarbon* **46**(3), 1111–22.

Fukutani, S., Fukui, M., Koyama, A., Nishimaki, K. (2008) A method of calibration for measurement of low level tritium in environmental water using a liquid scintillation counter. *Nuclear Science and Technology, Japan* **6**, 89-92.

Fujioka, T., Fifield, L.K., Stone, J.O., Vasconcelos, P.M., Tims, S.G., Chappell, J. (2010) In situ cosmogenic ^{53}Mn production rate from ancient low-denudation surface in tropic Brazil. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **268**(7-8), 1209-1213.

Galindo-Uribarri, A., Beene, J.R., Danchev, M., Doupé, J., Fuentes, B., Gomez del Campo, J., Hausladen, P.A., Juras, R.C., Liang, J.F., Litherland, A.E., Liu, Y., Meigs, M.J., Mills, G.D., Mueller, P.E., Padilla-Rodal, E., Pavan, J., Sinclair, J.W., Stracener, D.W. (2007) Pushing the limits of accelerator mass spectrometry. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 259 (1), 123-130.

Gayer, E., Pik, R., Lavé, J., France-Lanord, C., Bourlès, D., Marty, B. (2004) Cosmogenic ^{3}He Himalayan garnets indicating an altitude dependence of the ^{3}He/^{10}Be production ratio. *Earth and Planetary Science Letters* **229**, 91-104.

Gentleman, R., Ihaka, R. (2011) http://www.r-project.org/

Geppert, C., Wendt, K. (2010) Laser resonance ionization for ultra-trace analysis on long-lived radioactive isotopes. *Pramana – Journal of Physics* **75** (6), 1067-1064.

Geppert, C., Müller, P., Wendt, K., Schnabel, C., Synal, H.A. Herpers, U., Merchel, S. (2005) Intercomparison measurements between accelerator and laser based mass spectrometry for ultra-trace determination of ^{41}Ca in the 10^{-11}-10^{-10} isotopic range. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **229,** 519-526.

Gibbon, R.J., Granger, D.E., Kuman, K., Partridge, T.C. (2009) Early Acheulean technology in the Rietputs Formation South Afica, dated with cosmogenic nuclides. *Journal of Human Evolution* **56** (2), 152-160.

Gilbert, M.T.P., Menez, L., Janaway, R.C., Tobin, D.J., Cooper, A., Wilson, A.S. (2006) Resistance of degradated hair shafts to contaminant DNA. *Forensic Science International* **156**, 208-212.

Gillen, D., Honda, M., Chivas, A.R., Yatsevich, I., Patterson, D.B., Carr, P.F. (2010) Cosmogenic 21Ne exposure dating of young basaltic lava flow from the Newer Volcanic Province, western Victoria, Australia. *Quaternary Geolochronology* **5**(1), 1-9.

Gillespie, R., Hammond, A. P., Goh, K. M., Tonkin, P.J., Lowe, D.C., Sparks, R.J., Wallace, G. (1992). AMS radiocarbon dating of a late Quaternary tephra site at Graham's Terrace, New Zealand. *Radiocarbon* **34**, 21–28.

Gilichinsky, D.A., Nolte, E., Basilyan, A.E., Beer, J., Blinov, A.V., Lazarev, V.E., Kholodov, A.L., Meyer, H., Nikolskiy, P.A., Schirrmeister, L., Tumskoy, V.E. (2007) Dating of syngenetic ice wedges in permafrost with 36Cl. Quaternary Science Reviews 26, 1547-1556.

Godsey, H.S., Currey, D.R. Chan, M.A. (2005) New evidence for an extended occupation of the Provo shoreline and implications for regional climate change, Pleistocene Lake Bonneville, Utah, USA. *Quaternary Research* **63**, 212-223.

Goehring, B.M., Kurz, M.D., Balco, G., Schaefer, J.M. Licciardi, J., Lifton, N. (2010) A reevaluation of in situ cosmogenic ^{3}He production rates. *Quaternary Geochronology* **5** (4), 410-418.

Goethals, M.M., Hetzel, R., Niedermann, S., Wittmann, H., Fenton, C.R., Kubik, P.W., Christl, M., von Blanckenburg, F. (2009) An improved experimental determination of cosmogenic ^{10}Be/^{21}Ne and ^{26}Al/^{21}Ne production ratios in quartz. *Earth and Planetary Science Letters* **284**(1-2), 187-198.

Goldstein, G. (1966) Partial half-life for b-decay of ^{36}Cl. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **28** (4), 937-939.

Gooding, J.L., Keil, K., Fukuoka, T., Schmitt, R.A. (1980) Elemental abundances in chondrules from unequilibrated chondrites: Evidence for chondrule origin by melting of pre-existing materials. *Earth and Planetary Science Letters* **50**(1), 171-180.

Gosse, J.C., Phillips, F.M. (2001) Terrestrial in situ cosmogenic nuclides: theory and application. *Quaternary Science Reviews* **20**, 1475-1560.

Graf, T., Baur, H., Signer, P. (1990) A model for the production of cosmogenic nuclides in chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**, 2521-2534.

Graf, T. Marti, K. (1995) Collisional history of H chondrites. *Journal of Geophysical Research* **100**, 21247-21263.

Graham, D.W. (2002) Noble gas isotope geochemistry of mid-ocean ridge and ocean island basalts: characterization of mantle source reservoirs. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **47**(1), 247-317.

Graham, I., Ditchburn, R., Barry, B. (2003) Atmospheric deposition of ^{7}Be and ^{10}Be in New Zealand rain (1996-98). *Geochimica et Cosmochimica Acta* ***67***, 361-373.

Granger, D.E., Muzikar, P.F. (2001) Dating sediment burial with in situ-produced cosmogenic nuclides: theory, techniques, and limitations. *Earth and Planetary Science Letters* **188** (2001) 269-281.

Granger, D.E., Smith, A.L. (2000) Dating buried sediments using radioactive decay and muogenic production of ^{26}Al and ^{10}Be. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **172**, 882-826.

Granger, D.E., Kirchner, D.E., Finkel, R.C. (1997) Quaternary downcutting rate of the New River, Virginia, measured from differential decay of cosmogenic 26Al and 10Be in cave-deposited alluvium. *Geology* **25**, 107-110.

Grau Carles, A. (2007) MICELLE, the micelle size effect on the LS counting efficiency. *Computer Physics Communications* **176**, 305-317.

Grau Carles, A., Navarro, N., Rodríguez, L., Alvarez, A., Salvador, S., Diaz, C. (1997) Curva de calibración en espectrómetros de germanio a partir de disoluciones calibradas por centelleo líquido (Informe Técnico 794, CIEMAT).

Grau Malonda (1999) Free parameter models in liquid scintillation counting (CIEMAT, Madrid) ISBN: 84-7834-350-4.

Grau Malonda, A., Grau Carles, A. (2002) Half-life determination of 40K by LSC. *Applied Radiation and Isotopes* **56**, 581-586.

Grayson, D.K. (2000) Faunal extinction in an island society: pygmy hippopotamus hunters of Cyprus. *Geoarchaeology* **15** (4), 379-381.

Green, R.E., Malaspinas, A.S., Krause, J., Briggs, A.W., Johnson, P.L.F., Uhler, C., Meyer, M. Good, J.M., Maricic, T., Stenzel, U., Prüfer, K., Siebauer, M., Burbano, H.A., Ronan, M. Rothberg, J.M., Egholm, M., Rudan, P., Brajkovic, D., Kucan, Z., Gusic, I., Wikström, M., Laakkonen, L., Kelso, J., Slakin, M., Pääbo, S. (2008) A complete neandertal mitochondrial genome sequence determined by high-throughput sequencing. *Cell* **134**(3), 416-426.

Griffies, S.M., Harrison, M.J., Pacanowski, R.C., Rosati, A. (2004) A technical guide to MOM4. GFDL Ocean Group technical report No. 5. NOAA/ Geophysical Fluid Dynamics Laboratory. http://www.gfdl.noaa.gov.

Gröning, M., Taylor, C.B., Winckler, G., Auer, R., Tatzber, H. (2001) Sixth IAEA intercomparison of low-level tritium measurements in water (TRIC2000) (IAEA, Vienna). http://www-naweb.iaea.org/NAALIHL/docs/intercomparison/TRIC2000Report.pdf.

Gröning, M., Auer, R., Brummer, D., Jaklitsch, M., Sambandam, C., Tanweer, A., Tatzber, H. (2009) Increasing the performance of tritium analysis by electrolytic enrichment. *Isotopes in Environmental and Health Studies* **45**, 118-125.

Grootes, P.M., Stuiver, M. (1980) Enrichment of ^{14}C and sample preparation for beta and ion counting. *Radiocarbon* **22**(2), 487-500.

Grün, R, Huang, P.H., Huang, W., McDermott, F., Thorne, A., Stringer, C.B., Yan, G. (1998) ESR and U-series analyses of teeth from the palaeoanthropological site of Hexian, Anhui Province, China. *Journal of Human Evolution* **34**, 555-564.

Gruppelaar, H., Spilling, P. (1967) Thermal-neutron capture gamma rays from natural calcium. *Nuclear Physics* **A102**, 226-236.

Guendouz, A., Michelot, J.L. (2006) Chlorine-36 dating of deep groundwater from northerm Sahara. *Journal of Hydrology* **328**, 572-580.

Guilderson, T.P., Schrag, D.P., Kashgarian, M., Southon, J. (1998) Radiocarbon variability in the Western Equatorial Pacific inferred from a high-resolution coral record from Nauru Island. *Journal of Geophysical Research* **103**, 24641-24650.

Guo, S.L., Liu, S.S., Sun, S.F., Zhang, F., Zhou, S.H., Hao, X.H., Hu, R.Y., Meng, W., Zhang, P.F., Liu, J.F. (1991) Age and duration of Peking man site by fission track method. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation D* **19**(1-4), 719-724.

Hajdas, I., Bonani, G., Furrer, H., Madre, A., Schoch, W. (2007) Radiocarbon chronology of the mammoth site at Niederweningen, Switzerland: Results from dating bones, teeth, wood, and peat. *Quaternary International* **164-165**, 98-105.

Hall, W.T. (1928) The oxalate method for separating calcium and magnesium. *Journal of American Chemical Society* **50** (10), 2704-2707.

Hammond, A.P., Goh, K.M., Tonkin, P.J., Manning, M.R. (1991) Chemical pretreatments for improving the radiocarbon dates of peats and organic silts in a gley podzol environment: Grahams Terrace, North Westland. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics* **34**, 191-194.

Hampel, W., Schaeffer, O.A. (1978) 26Al in iron meteorites and the constancy of cosmic ray intensity in the past. *Earth and Planetary Science Letters* **42**(3), 348-358.

Handl, J., Oliver, E., Jakob, D., Johanson, K.J., Schuller, P. (1993) Biospheric 129I concentrations in the pre-nuclear and nuclear age. *Health Physics* **65**(3), 265-271.

Handwerger, D.A., Cerling, T.E., Bruhn, R.L. (1999) Cosmogenic ^{14}C in carbonate rocks. *Geomorphology* **27** (1-2), 13-24.

Hanneke, J.M., Meijer, J.M., Awe Due, R. (2010) A new species of giant marabou stork (Aves: Ciconiiformes) from the Pleistocene of Liang Bua, Flores (Indonesia). *Zoological Journal of the Linnean Society* **160**, 707-724.

Hansen, W.L., Goulding, F.S. (1964) Oxide-passivated silicon p-n junction particle detectors. *Nuclear Instruments and Methods* **29**(2) 345-347.

Hart, S.R. (1984) He diffusion in olivine. *Earth and Planetary Science Letters* **70**(2), 297-302.

Häuselmann, P., Fiebig, M., Kubik, P.W., Adrian, H. (2007) A first attempt to date the original "Deckenschotter" of Penk and Brückner with cosmogenic nuclides. *Quaternary International* **164-165**, 33-42.

He, M., Ruan, X., Wu, S., Wang, W., Li, C., Shen, H., Wang, X., Lu, L., Wu, S., He, G., Jiang, S. (2010) 41Ca analysis using CaF- in CIAE-AMS system. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **268** (7-8), 804-806.

Heaton, T.J., Blackwell, P.G., Buck, C.E. (2009) A Bayesian approach to the estimation of radiocarbon calibration curves: the INTCAL09 methodology. *Radiocarbon* **51**(4), 1151-1164.

Hedges, R.E.M., Moore, B. (1978) Enrichment of ^{14}C and radiocarbon dating. *Nature* **276**, 255-257.

Hedges, R.E.M. (1980) Enrichment of carbon-14 by selective laser photolysis of formaldehyde. *Applied Physics* **23**, 25-32.

Hedges, R.E.M., Law, I.A., Bronk, C.R., Housley, R.A. (1989) The Oxford accelerator mass spectrometry facility: technical developments and routine dating. *Archaeometry* **31**, 99-113.

Hedges, R.E.M., Tiemei, C., Housley, R.A. (1992) Results and methods in the radiocarbon dating of pottery. *Radiocarbon* **34**, 906-915.

Hedges, R.E.M., Housley, R.A., Bronk Ramsey, C., van Klinken, G.J. (1994). Radiocarbon dates from Oxford AMS system: Arechaeometry datelist 18. *Archaeometry* **36**(2), 337-374.

Hedges, R.E.M. (2002) Bone diagenesis: an overview of processes, *Archaeometry*, **44**, 319–328.

Hein, A.S., Dunai, T.J., Hulton, N.R.J., Xu, S. (2011) Exposure dating outwash gravels to determine the age greatest Patagonian glaciations. *Geology* **39** (2), 103-106.

Heinemeier, J., Jungner, H., Lindroos, A., Ringbom, A. von Konow, T., Rud, N. (1997) AMS ^{14}C dating of lime mortar. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **123**(1-4), 487-495.

Heinemeier, J., Ringbom, A., Lindroos, A., Sveinbjörnsdottir, A.E. (2010) Successful AMS 14C dating of non-hydraulic lime mortars from the medieval churches of the Aland islands, Finland. *Radiocarbon* **52**(1), 171-204.

Heisinger, B.P., Nolte, E. (2000) Cosmogenic in situ production of radionuclides: exposute ages and erosion rates. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **172**, 790-795.

Henning, W., Bell, W.A., Billquist, P.J., Glagola, B.G., Kutschera, W., Liu, Z., Lucas, H.F., Paul, M., Rehm, K.E., Yntema, J.L. (1987) Calcium-41 concentration in terrestrial materials: prospects for dating of Pleistocene samples. *Science* **236**, 725-727.

Herpers, U., Sarafin, R. (1987) Determination of the spallogenic radionuclides Al-26 and Mn-53 in Antarctic meteorites with respect to cosmic ray exposure and terrestrial ages. *Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry* **110**, 191-195.

Herzog, G. F. (2011) Cosmic-ray exposure ages of meteorites (ed. H.D. Holland, K.K. Turekian) Radioactive Geochronometry (Elsevier), p. 1-34. ISBN: 978-0-08-096708-0.

Herzog, G.F., Vogt, S., Albrecht, A., Xue, S., Fink, D., Klein, J., Middleton, R., Weber, H.W., Schultz, L. (1997) Complex exposure histories for meteorites with "short" exposure ages. *Meteoritics and Planetary Science* **32**, 413-422.

Heyman, J., Stroeven, A.P., Harbor, J.M., Caffee, M.W. (2011) Too young or too old: Evaluating cosmogenic exposure dating based on an analysis of compiled boulder exposure ages. *Earth and Planetary Science Letters* **302**, 71-80.

Hezel, D.C., Schlüter, J., Kallweit, H., Jull, A.J.T., Al Fakeer, O.Y., Al Shamsi, M., Strekopytov, S. (2011) Meteorites from the United Arab Emirates: Description, weathering and terrestrial ages. *Meteoritics and Planetary Science* **46** (2), 327-336.

Hetzel, R., Niedermann, S., Ivy-Ochs, S., Kubik, P., Tao, M., Gao, B. (2002) ^{21}Ne versus ^{10}Be and ^{26}Al exposure ages of fluvial terraces: the influence of crustal Ne in quartz. *Earth and Planetary Science Letters* **201**, 575-591.

Higham, T.F.G., Jacobi, R.M., Bronk Ramsey, C. (2006) AMS radiocarbon dating of ancient bone using ultrafiltration, *Radiocarbon* **48**(2), 179-195.

Hillman, J., Hedges, R., Moore, A., Colledge, S., Pettitt, P. (2001) New evidence of lateglacial cereal cultivation at Abu Hureyra on the Euphrates. The Holocene 11, 383-393.

Hinterberger, H., Voshage, H., Sarkar, H. (1965) Durch die Kosmische Strahlung produziertes Lithium und Calcium in Eisenmeteoriten. *Zeitschrift für Naturforschung* **20A**, 965-973.

Hippe, K., Kober, F., Baur, H., Ruff, M., Wacker, L, Wieler, R. (2009) The current performance of the in situ ^{14}C extraction line at ETH. *Quaternary Geochronology* **4**, 493-500.

Hofmann, H.J., Beer, J., Bonani, G., Von Gunten, H.R., Raman, S., Suter, M., Walker, R.L., Wolfli, W., Zimmermann, D. (1987) ^{10}Be half-life and AMS standards. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **29**, 32-36.

Hofmann, H.J., Bonani, G., Suter, M., Wölfli, W., Zimmerman, D., von Gunten, H.R. (1990) A new determination of the half-life of ^{32}Si. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 52 (3-4), 544-551.

Hogg, A.G., Higham, T.F.G., Lowe, D.J., Palmer, J.G., Remer, P.J., Newnham, R.M. (2002) A wiggle-match date for Polynesian settlement of New Zealand. *Antiquity* **77**(295), 116-125.

Holland, M.E., Deutsch, E., Heineman, W.R. (1986) Studies on commercially available ^{99}Mo/^{99m}Tc radionuclide generators-II. Operating characteristics and behavior of ^{99}Mo/^{99m}Tc generators. *Applied Radiation and Isotopes* **37**(2), 173-180.

Holmes, C.E. (2001) Tanana river valley archaeology circa 14,000 to 9,000 BP. *Arctic Antropology* **38** (2), 154-170.

Holocher, J., Matta. V., Aeschbach-Hertig, W., Beyerle, U., Hofer, M., Peeters, F., Kipfer, R. (2001) Noble gas and major element constraints on the water dynamics in an alpine floodplain. *Ground Water* **39**, 841-852.

Honda, M., Imamura, M. (1971) Half-life of ^{53}Mn. *Physical Review C* 4, 1182-1188.

Horstman, E.L. (1957) The distribution of lithium, rubidium and caesium in igneous and sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **12**(1-2), 1-28.

Hou, X., Dahlgaard, H., Rietz, B., Jacobsen, U., Nielsen, S.P., Aarkrog, A. (1999) Determination of ^{129}I in seawater and some environmental materials by neutron activation analysis. *The Analyst* **124**, 1109-1114.

Hou, X., Aldahan, A., Nielsen, S.P., Possnert, G., Nies, H., Hedfors, J. (2007) Speciation of ^{129}I and ^{127}I in seawater and implications for sources and transport pathways in the North Sea. *Environmental Science and Technology* **41**, 5993-5999.

Hua, Q., Woodroffe, C.D. Smithers, S.G., Barbetti, M., Fink, D. (2005), Radiocarbon in corals from the Cocos (Keeling) Islands and implications for Indian Ocean circulation. *Geophysical Research Letters* **32**, L21602-1-4.

Hughen, K.A, Baillie, M.G.L, Bard, E., Beck, J.W, Bertrand, C.J.H, Blackwell, P.G., Buck, C.E., Burr, G.S., Cutler, K.B., Damon, P.E., Edwards, R.L., Fairbanks, R.G., Friedrich, M., Guilderson, T.P., Kromer, B., McCormac, G., Manning, S., Ramsey, C.B., Reimer, P.J., Reimer, R.W., Remmele, S., Southon, J.R., Stuiver, M., Talamo, S., Taylor, F.W., van der Plicht, J., Weyhenmeyer, C.E. (2004) Marine04 marine radiocarbon age calibration, 0–26 cal kyr BP. *Radiocarbon* **46**(3), 1059–86.

Hughen, K.A., Lehman, S., Southon, J., Overpeck, J., Marchal, O., Herring, C., Turnbull, J. (2004). 14C activity and global carbon cycle changes over the past 50000 years. *Science* **303**, 202-207.

Hughen, K.A., Southon, J., Lehman, S., Bertrand, C., Turnbull, J. (2006) Marine-derived C-14 calibration and activity record for the past 50,000 years updated from the Cariaco Basin. *Quaternary Science Reviews* **25**(23–24), 3216–3227.

Hughes, E.E., Mann, W.B. (1964) *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* **15**, 97-100.

Hughes, P. (2000) The identification of testate amoebae (Protozoa: Rhizopoda) in peats. *Quaternary Science Reviews* **23**, 1869, 2016.

Hüls, C.M., Grootes, P.M., Nadeau, M.J., Bruhn, F. (2004) AMS radiocarbon dating of iron artefacts. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **223-224**, 709-715.

Imamura, M., Shima, M., Honda, M. (1980) Radial distribution of spallogenic K, Ca, Ti, V and Mn isotopes in iron meteorites. *Zeitschrift für Naturforschung* **35a**, 267-279.

INFO-0792 (2009) Investigation of the environmental fate of tritium in the atmosphere (Canadian Nuclear Safety Commision).

Ingalls, A.E., Anderson, R.F., Pearson, A. (2004) Radiocarbon dating of diatom-bound organic compounds. *Marine Chemistry* **92**, 91-105.

Inn, K.G.W., Raman, S., Coursey, B.M., Fassett, J.D., Walker, R.L. (1987) Development of the NBS Be-10/Be-9 isotopic standard reference material. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **29**, 27-31.

Inoue, T., Huang, Z.Y., Imamura, M., Tanaka, S., Usui, A. (1983) ^{10}Be and ^{10}Be/^{9}Be in manganese nodules. *Geochemical Journal* **17**, 307-312.

Ivanchuk, O.M., Goryanina, V.G., Rozenkevich, M.B. (2000) Isotopic effects of hydrogen during the decomposition of water in electrolysis with a solid polymer electrolyte. *Atomic Energy* **89**, 745-749.

Ivy-Ochs, S., Kober, F., Alfimov, V., Kubik, P.W., Synal, H.A. (2007) Cosmogenic ^{10}Be, ^{21}Ne and ^{36}Cl in sanidine and quartz from Chilean ignimbrites. *Nuclear Instruments and Methods in Physical Research B* 259, 588-594.

Janzen, D.H., Martin, P.S. (1982) Neotropical anachronisms: the fruits the Gomphotheres ate. *Science* **215**, 19-27.

Jarrett, R.D., Malde, H.E. (1987) Paleodischarge of the late Pleistocene Bonneville Flood, Snake River, Idaho, computed from new evidence. *Geological Society of America Bulletin* **99**, 127-134.

Jean-Baptiste, F., Mantisi, F., Dapoigny, A., Stievenard, M. (1992) Design and performance of a mass spectrometric facility for measuring helium isotopes in natural waters and for low-level tritium determination by the ^{3}He ingrowth method. *Applied Radiation and Isotopes* **43**(7), 881-891.

Jean-Baptiste, P., Raynaud, D., Mantisi, F., Sowers, T., Barkov, N. (1993) Measurement of helium isotopes in Antarctic ice: preliminary results from Vostok. *Comptes Rendus De L'Academie Des Sciences Serie II.* **316**, 491-497.

Jenkins, W.J., Smethie, W.M. (1996) Transient tracers track ocean climate signals. *Oceanus* **39**, 29-32.

Jiang, S., Lin, Y., and Zhang, H. (2004) Improvement of the sample preparation method for AMS measurement of ^{36}Cl in natural environment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **223-224**, 318-322.

Jiang, W., Williams, W., Bailey, K., Davis, A.M., Hu, S.M., Lu, Z.T., O'Connor, T.P., Purtshert, R., Sturchio, N.C., Sun, Y.R., Mueller, P. (2001) ^{39}Ar detection at the 10^{-16} isotopic abundance level with atom trap trace analysis. *Physical Review Letters* **106**, doi: 10.1103/PhysRevLett.106.10300.

Jones, R.H., Danielson, L.R. (1997) A chondrule origin for dusty relict olivine in unequilibrated chondrites. *Meteorics and Planetary Science* **32**(6), 753-760.

Jull, A.J.T., Englert, P.A.J., Donahue, D.J., Reedy, R.C., Lal, D. (1989) Cosmogenic nuclide production rates: carbon-14 from neutron spallation. *Lunar and Planetary Science* **20**, 490-491.

Jull, A.J.T., Wilson, A.E., Burr, G.S., Toolin, L.J., Donahue, D.J. (1992) Measurements of cosmogenic 14C produced by spallation in high-altitude rocks. *Radiocarbon* **34** (3), 737-744.

Jull, A.J.T., Lifton, N., Phillips, W.M., Quade, J. (1994) Studies of the production rate of cosmic-ray produced ^{14}C in rock surfaces. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **92** (1-4), 308-310.

Jull, A.J.T. Lal, D, Burr, G.S., Bland, P.A., Bevan, A.W.R., Beck, J.W. (2000) Radiocarbon beyond this world. *Radiocarbon* **42** (1), 151-172.

Jull, A.J.T. (2001) Terretrial ages of meteorites. Accretion of extraterretrial matter throughout earth's history (eds. B. Peuker-Ehrenbrink y B. Schmitz) pp. 241-266.

Jull, A.J.T., McHargue, L.R., Bland, P.A., Greenwood, R.C., Bevan, A.W.R., Kim, K.J., LaMotta, S.E., Johnson, J.A. (2010) Terrestrial ages of meteorites from the Nullarbor region, Australia, based on ^{14}C and ^{14}C-^{10}Be measurements. *Meteoritics and Planetary Science* **45** (8), 1271-1283.

KAERI (2012) Nuclide Table. http://atom.kaeri.re.kr/ton/index.html.

Kakiuchi, H., Momoshima, N., Okai, T., Maeda, Y. (1999) Tritium concentration in ocean. *Journal Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **239**(3), 523-526.

Kellogg, L.H., Wasserburg, G.J. (1990) The role of plumes in mantle helium fluxes. *Earth and Planetary Science Letters* **99**(3), 276-289.

Kemmer, J. (1980) Fabrication of low noise silicon radiation detectors by the planar process. *Nuclear Instruments and Methods* **169**(3), 499-502.

Key, R. (1996) WOCE Pacific Ocean radiocarbon program. *Radiocarbon* **38**(3), 415–423.

Kiage, L.M., Liu, K. (2006) Late quaternary paleoenvironmental changes in East Afica: a review of multiproxy evidence from palynology, lake sediments, and associated records. *Progress in Physical Geography* **30** (5), 633-658.

Kigoshi, K., Suzuki, N., Shiraki, M. (1980) Soil dating by fractional extraction of humid acid. *Radiocarbon* **22**, 853-857.

Kilian, M.R., van der Plicht, J., van Geel, B. (1995) Dating raised bogs: new aspects of AMS ^{14}C wiggle matching, a reservoir effect and climatic change. *Quaternary Science Reviews* **14**, 959-966.

Kilian, M.R., van der Plicht, J., van Geel, B., Goslar, T. (2002) Problematic ^{14}C-AMS dates of pollen concentrates from Lake Gosciaz (Poland). *Quaternary International* **88**, 21–26.

Kim, K.J., Graham, J.G., Masarik, J., Reedy, R.C. (2007) Numerical simulations with MCNPX and LAHET code system compared with direct measurement of neutron fluxes in terrestrial environments. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **259**, 637-641.

Kipfer, R., Aeschbach-Hertig, W., Peters, F., Stute, M. (2002) Noble gases in lakes and groundwaters. "Noble Gases in Geochemistry and Cosmochemistry" *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **47**. 615-700.

Kitagawa, H., van der Plicht, J. (1997) Enrichment of sub-milligram size carbon samples. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **123** (1-4), 218-220.

Klein, J., Nishiizumi, K., Reedy, R.C., Englert, P., Middleton, R. (1988) Simulation of cosmic-ray production of 26Al and 10Be. *Lunar and Planetary Science Conference* **XIX**, 609-610.

Klein, J., Fink, D., Middleton, R., Nishiizumi, K., Arnold, J. (1991) Determination of the half-life of ^{41}Ca from measurements of Antarctic meteorites. *Earth and Planetary Science Letters* **103**, 79-83.

Knie, K., Korschinek, G. (2001) ^{10}Be, ^{26}Al and ^{53}Mn in Martian meteorites. *Lunar and Planetary Science* XXXII. 1353.pdf.

Kober, F., Ivy-Ochs, S., Leya, I., Baur, H., Magna, T., Wieler, R., Kubik, P.K. (2005) In situ cosmogenic ^{10}Be and ^{21}Ne in sanadine and in situ cosmogenic ^{3}He in Fe-Ti-oxide minerals. *Earth and Planetary Science Letters* **236**(1-2), 404-418.

Kober, F., Alfimov, V., Ivy-Ochs, S., Kubik, P.W., Wieler, R. (2011) The cosmogenic ^{21}Ne production rate in quartz evaluated on a large set of existing 21Ne-10Be data. *Earth and Planetary Science Letters* **302**(1-2), 163-171.

Kohl, C.P., Nishiizumi, K. (1992) Chemical isolation of quartz for measurement of in-situ-produced nuclides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56** (9), 3583-3587.

Kondo, Y., Sasaki, M., Kimura, S. (1984) Efficiency of tritium enrichment by electrolytic cell with multi-nyckel-plates electrode and its application to the determination of tritium in environmental water. *Radioisotopes* **33**, 357-362.

Kong, P., Ding, L, Lai, Q.Z., Huang, F.X. (2010) Cosmogenic ^{21}Ne concentrations and exposure ages of summit bedrocks in the Grove Mountains, Antarctica. *Science China Earth Sciences* **53**(4), 518-521.

Komura, K., Inoue, M., Nakamura, N. (2002) Cosmogenic radionuclides in the recently fallen Kobe (CK4) meteorite. *Geochemical Journal* **36**, 333-340.

Kornos, L., Toth, J., Veres, P. (2008) Orbital evolution of Pribram and Neuschwanstein. *Earth Moon Planet* **102**, 59-65.

Kossert, K., Günther, E. (2004) LSC measurements of the half-life of ^{40}K. *Applied Radiation and Isotopes* **60**, 459-464.

Kossert, K., Grau Carles, A. (2008) Study of a Monte Carlo rearrangement model for the activity determination of electron-capture nuclides by means of liquid scintillation counting. *Applied Radiation and Isotopes* **66**, 998-1005.

Kozaci, O, Dolan, J., Finkel, R., Hartleb, R. (2007) Late Holocene slip rate for the North Anatolian fault, Turkey, from cosmogenic ^{36}Cl geochronology: Implications for the constancy of fault loading and strain release rates. *Geology* **35** (10), 867-870.

Krachler, M., Mohl, C., Emons, H., Shotyk, W. (2002) Influence of digestion procedures on the determination of rare earth elements in peat and plant samples by USN-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **17**, 844-851.

Krings, M., Stone, A., Schmitz, R.W., Krainitzki, H., Stoneking, M., Pääbo, S. (1997) Neandertal DNA sequences and the origin of modern humans. *Cell* **90**, 19-30.

Ku, T.L., Kusakabe, M., Nelson, D.E., Southern, J.R., Korteling, R.G., Vogel, J., Nowikov, I. (1982) Constancy of oceanic deposition of ^{10}Be as recorded in manganese crusts. *Nature* **299**, 240-242.

Ku, T.L., Wang, L., Luo, S., Southon, J.R. (1995) ^{26}Al in seawater and ^{26}Al/^{10}Be as paleo-flux tracer. *Geophysical Research Letters* **166**, 105-119.

Kubik, P.W., Christl, M. (2010) ^{10}Be and ^{26}Al measurements at the Zurich 6 MV Tandem AMS facility. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **268** (7-8), 880-883.

Kubik, P.W., Elmore, D. (1989) AMS of ^{41}Ca using the CaF_3 negative ion. *Radiocarbon* **31** (3), 324-326.

Kulongoski, J.T., Hilton, D.R. Cresswell, R.G., Hostetler, S., Jacobson, G. (2008) Helium-4 characteristics of groundwaters form Central Australia: Comparative chronology with chlorine-36 and carbon-14 dating techniques. *Journal of Hydrology* **1-2**, 176-194.

Kumar, P., Korschinek, G., Chopra, S., Faestermann, T., Ludwig, P., Rugel, G., Seiler, D., Wallner, A., Ojha, S., Gargari, S., Joshi, R., Kanjilal, D. (2011) Charge state distribution studies of SrF_3, MnF_3 and CaF_3 molecules using single and double stripping in a Tandem accelerator. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **269**, 1986-1991.

Kurz, M.D. (1986) In-situ production of terrestrial cosmogenic helium and some applications to geochronology. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **50**, 2855-2862.

Kurz, M.D., Colodner, D., Trull, T.W., Moore, R.B., O'Brien, K. (1990) Cosmic ray exporure dating with in situ produced cosmogenic ^{3}He: Results from young Hawaiian lava flows. *Earth and Planetary Science Letters* **97**(1-2), 177-189.

Kutschera, W., Henning, W., Paul, M., Smither, R.K., Stephenson, E.J., Yntema, J.L., Alburger, D.E., Cumming, J.B., Harbottle, G. (1980) Measurement of the Si-32 half-life via accelerator mass spectrometry. *Physical Review Letters* **45**, 592-596.

Kutschera, W., Ahmad, I., Billquist, P.J., Glagola, B.G., Furer, K., Pardo, R,C., Paul, M., Rehm, K.E., Slota, P.J., Taylor, R.E., Yntema, J.L. (1989) Studies towards a method for radiocalcium dating of bones. *Radiocarbon* **31** (3), 311-323.

Kutschera, W., Ahmad, I., Paul, M. (1992) Half-life determination of ^{41}Ca and some other radioisotopes. *Radiocarbon* **34** (3), 436-446.

Kuzminov, V.V., Pomansky, A.A. (1980) New measurement of the ^{81}Kr atmospheric abundance. *Radiocarbon* **22**(2), 311-317.

Kyser, T.K., Rison, W. (1982) Systematics of rare gas isotopes in basic lavas and ultramafic xenoliths. *Journal of Geophysical Research* **87**(B7), 5611-5630.

Lal, D. (1991) Cosmic ray labeling of erosion surfaces: in situ nuclide production rates and erosion rates. *Earth and Planetary Science Letters* **104**, 424-439.

Lal, D. (1995) On cosmic-ray exposure ages of terrestrial rocks: a suggestion. *Radiocarbon* **37** (3), 889-898.

Lal, D., Jull, A.J.T (1990) On determining ice accumulation rates in the past 40,000 years using in-situ cosmogenic ^{14}C. *Geophysical Research Letters* **17** (9), 1303-1306.

Lal, D., Jull, A.J.T. (1994) Studies of cosmogenic in situ ^{14}CO and $^{14}CO_2$ produced in terrestrial and extra-terrestrial samples: experimental procedures and applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **92** (1-4), 291-296.

Lal, D., Jull, A.J.T. (2001) In-situ cosmogenic ^{14}C: Production and examples of its unique applications in studies of terrestrial and extraterrestrial processes. *Radiocarbon* **43**, 731-742.

Lal, D., Peters, B. (1967) Cosmic ray produced radioactivity on the earth (ed. K. Sitte) Handbuch der Physik. Springer, Berlin, pp. 551-612.

Lal, D., Schink, D.R. (1960) Low background thin-wall flow counters for measuring beta activity of solids. *Review of Scientific Instruments* **31**, 395-399.

Lal, D., Nijampurkar, V.N., Somayajulu, L.K., Koide, M., Goldberg (1976) Silicon-32 specific ativities in coastal waters of the world oceans. *Limnology and Oceanography* **21**(2), 285-293.

Lal, D., Pavich, M., Gu, Z.Y., Jull, A.J.T., Caffee, M., Finkel, R., Southon, J. (1996) Recent erosional history of a soil profile based on cosmogenic in-situ radionuclides ^{14}C and ^{10}Be. *Geophysics Monograph Series* **95**, 371-376.

Lal, D., Charles, C., Vacher, L., Goswami, J.N., Jull, A.J.T., McHargue, L., Finkel, R.C. (2006) Paleo-ocean chemistry records in marine opal: Implications for fluxes of trace elements, consmogenic nuclides (^{10}Be and ^{26}Al), and biological productivity. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 3275-3289.

Langdon, P.E., Barber, K.E., Hughes, P.D.M. (2003) A 7500-year peat-based paleoclimatic reconstruction and evidence for an 1100-year cyclicity in bog surface wetness from Temple Hill Moss, Pentland Hills, southeast Scotland. *Quaternary Science Reviews* **22**, 259-274.

Lavielle, B., Toé, S. Gilabert, E, (1997) Noble gas measurements in the L/LL5 chondrite Knyahinya. *Meteoritics and Planetary Science* **32**, 97-107.

Lavigne, H., Gattuso, J.P. (2011) Programa SEACARB para R. http://cran.r-project.org/web/packages/seacarb/index.html.

Lebatard, A.E., Bourles, D.L., Duringer, P., Jolivet, M., Braucher, R., Carcaillet, J., Schuster, M., Arnaud, N., Monie, P., Lihoreau, F., Likius, A., Mackaye, H.T., Vignaud, P., Brunet, M. (2008) Cosmogenic nuclide dating of Sahelanthropus tchadensis and Australopithecus bahrelghazali: Mio-Pliocene hominids from Chad. *PNAS* **105**, 3226-3231.

Lehmann, B.E., Love, A., Purtschert, R., Collon, P., Loosli, H.H., Kutschera, W., Beyerle, U., Aeschbach-Hertig, W., Kipfer, R., Frape, S.K., Herczeg, A., Moran, J., Tolstikhin, J.N., Gröning, M. (2003) A comparison of groundwater dating with ^{81}Kr, ^{36}Cl and ^{4}He in four wells of the Great Artesian Basin, Australia. *Earth and Planetary Science Letters* **211**, 237-250.

Lehtonen, K., Hänninen, K. Ketola, M. (2001) Structurally bound lipids in peat humic acids. *Organic Geochemistry* **32** (1), 33-43.

Levine, J., Arazi, A., Faestermann, T., Fernandez Niello, J.O., Korschinek, G., La Gamma, A.M., Negri, A., Rugel, G., Steier, P., Wallner, A. (2008) The 410,000 year terrestrial age of eucrite Rio Cuarto 001. *Meteoritics and Planetary Science* **43** (4), 805-813.

Ljung, K., Björck, S., Muscheler, R., Beer, J., Kubik, P.W. (2007) Variable ^{10}Be fluxes in lacustrine sediments from Tristan da Cunha, South Atlantic: a solar record? *Quaternary Science Reviews* **26**, 829-835.

Levin, I., Münnich, K.O., Weiss, W. (1980) The effect of anthropogenic CO_2 and ^{14}C sources on the distribution of ^{14}C in the atmosphere. *Radiocarbon* **22**(2), 379-391.

Lett, P.D., Watts, R.N., Westbrook, C.I., Phillips, W.D., Gould, P.L., Metcalf, H.J. (1988) Observation of atoms laser cooled below the Doppler limit. *Physical Review Letters* **61**, 169-172.

Leya, I., Lange, H.J., Neumann, S., Wieler, R., Michel, R. (2000) The production of cosmogenic nuclides in stony meteoroids by galactic cosmic ray particles. *Meteoritics and Planetary Science* **35**, 259-286.

Leya, I., Graf, T., Nishiizumi, K., Wieler, R. (2001) Cosmic-ray production rates of helium, neon and argon isotopes in H chondrites based on chlorine-36/argon-36 ages. *Meteoritics and Planetary Science* **36**, 963-973.

Leya, I., Wieler, R. (2003) Production rates and production rate ratios for cosmogenic Kr isotopes in H-chondrites based on chlorine-36/argon-36 ages. 34th Lunar and Planetary Science Conference. 1219.pdf.

Leya, I., Welten, K.C., Nishiizumi, K., Caffee, M.W. (2009) Cosmogenic nuclides in the solar gas-rich H3-6 chondrite breccia Frontier Mountain 90174. *Meteoritics and Planetary Science* **44** (1), 77-85.

Li, H.P., Brinkmeyer, R., Jones, W.L. Zhang, S., Xu, C., Schwehr, K.A., Santschi, P.H., Kaplan, D.I., Yeager, C. (2011) Iodide accumulation by aerobic bacteria isolated from subsurface sediments of a 129I-contaminated aquifer at the Savannah River Site, South Carolina. *Applied and Environmental Microbiology* **77**(6), 2153-2160.

Lavielle, B., Marti, K., Jeannot, J.P., Nishiizumi, K., Caffee, M.W. (1999) the ^{36}Cl-^{36}Ar-^{40}K-^{41}K records and cosmic-ray production in iron meteorites. *Earth and Planetary Science Letters* **170**, 93-104.

Libby, W.F., Lee, D.D. (1939) Energies of the soft beta radiations of rubidium and other bodies. Method for their determination. *Physical Review* **55**, 245-251

Libby, W.F. (1946) Atmospheric He-3 and radiocarbon from cosmic radiation, *Physical Review* **69**, 671-672.

Libby, W.F. (1952) Radiocarbon dating (Univ. Chicago Press, Chicago).

Libby, W.F. (1953) Tritium in nature. *Physical Review* **91**, 442-444.

Licciardi, J.M., Kurz, M.D., Curtice, J.M. (2006) Cosmogenic ^{3}He production rates from Holocene lava flows in Iceland. *Earth and Planetary Science Letters* **246**(3-4), 251-264.

Licciardi, J.M., Denencourt, C.L., Finkel, R.C. (2007) Cosmogenic ^{36}Cl production rates from Ca spallation in Iceland. *Earth and Planetary Science Letters* **267**(1-2), 365-377.

Liedgren, L.G., Bergman, I.M., Hörnberg, G., Zackrisson, O., Hellberg, E. Östlund, L., Deluca, T.H. (2007) Radiocarbon dating of prehistoric hearths in alpine northern Sweden. *Journal of Archaeological Science* **34** (8), 1276-1288.

Lifton, N.A., Jull, A.J.T., Quade, J. (2001) A new extraction technique and production rate estimate for in situ cosmogenic ^{14}C in quartz. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65** (12), 1953-1969.

Lifton, N., Bieber, J., Clem, J., Duldig, M., Evenson, P., Humble, J., Pyle, R. (2005) Addressing solar modulation and long-term uncertainties in scaling secondary cosmic rays for in situ cosmogenic nuclide applications. *Earth and Planetary Science Letters* **239**, 140-161.

Lifton, N., Smart, D.F., Shea, M.A. (2008) Scaling time-integrated in situ cosmogenic nuclide production rates using a continuous geomagnetic model. *Earth and Planetary Science Letters* **268** (1-2), 190-201.

Loosli, H.H., Oeschger, H. (1968) Detection of ^{39}Ar in atmospheric argon. *Earth and Planetary Science Letters* **5**, 191-198.

Loosli, H.H., Oeschger, H. (1969) ^{37}Ar and ^{81}Kr in the atmosphere. *Earth and Planetary Science Letters* **7**, 67-71.

Loosli, H.H. (1983) A dating method with ^{39}Ar. *Earth and Planetary Science Letters* **63**, 51-62.

Long, H., ZhongPing, L., Wang, N., Zhang, J. (2011) A combined luminescence and radiocarbon dating study of Holocene lacustrine sediments from arid northern China. *Quaternary Geochronology* **6**, 1-9.

Longin, R. (1971) New method of collagen extraction for radiocarbon dating. *Nature* **230**, 241-242.

Love, A.J., Herczeg, A.L., Sampson, L., Cresswell, R.G., Fi¢eld, L.K. (2000) Sources of chloride and implications for ^{36}Cl dating of old groundwater, southwestern Great Artesian Basin. *Water Resources Research* **36** (6) 1561-1574.

Loy, T.H., Rhys, J. Nelson, D.E., Meehan, B., Vogel, J., Southon, J. Cosgrove, R. (1990) Accelerator radiocarbon dating of human blood proteins in pigments from late Pleistocene art sites in Australia, *Antiquity* **64**, 110-116.

Lu, Z.T., Mueller, P. (2010) Atom trap trace analysis of rare noble gas isotopes. *Advances in Atomic, Molecular and Optical Physics* **58**, 173-205.

Mabuchi, H., Takahashi, H., Nakamura, Y., Notsu, K., Hamaguchi, H. (1974) The half-life of ^{41}Ca. *Inorganic Nuclear Chemistry* **36**, 1687-1688.

Macario, K.D., Anjos, R.M., Gomes, P.R.S., Figueiredo, A.G., Lacarda de Souza, C., Barbosa, C.F., Coimbra, M.M., Elmore, D. (2004) AMS radiocarbon dating on Campos Basin, Southeast Brazilian continental slope. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **223-224**, 535-539.

MacDonald, G.M., Beukens, R.P., Kieser, W.E. (1991). Radiocarbon dating of limnic sediments: a comparative analysis and discussion. *Ecology* **72**(3), 1150–1155.

Mahara, Y., Ito, Y., Nakamura, T., Kudo, A. (2004) Comparison of Cl-36 measurements at three laboratories around the world. *Nuclear Instruments and methods in Physics research B* **223-224**, 479-482.

Mai, K. (2009) Production rates of ^{36}Cl in basalts from the calibration site of Fuerteventura, Canary Islands (Ph.D., Universiteit Utrecht).

Maier, H.J., Kutschera, W. (1979) Preparation of isotopically enriched sputter targets for the production of tandem accelerated beams of ^{48}Ca and ^{14}C. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **167**, 91-96.

Mamyrin, B.A., Tolstikhin, I.N. (1984) Helium isotopes in nature (Elsevier, Amsterdam) p. 273.

Marti, K. (1967) Mass spectrometric detection of cosmic-ray produced ^{81}Kr in meteorites and the posoibility of Kr-Kr dating. *Physical Review Letters* **18**, 264-266.

Marti, K., Lugmair, G.W. (1971) ^{81}Kr-Kr and K-^{40}Ar ages, cosmic-ray spallation products, and neutron effects in lunar samples from Oceanus Procellarum. Proceedings of the Lunar Science Conference 2nd, 1591-1605.

Marti, K., Graf, T. (1992) Cosmic-ray exposure history of ordinary chondrites. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **20**, 221-243.

Martschini, M., Forstner, O., Golser, R., Kutshera, W., Pavetich, S., Priller, A., Steier, P., Suter, M., Wallner, A. (2011) Recent advances in AMS of ^{36}Cl with a 3 MV tandem. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. doi: 10.1016/j.nimb.2011.04.016.

Masarik, J., Reedy, R.C. (1994) Effects of bulk composition on nuclide production processes in meteoites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 5307-5317.

Masarik, J., Reedy, R.C. (1995) Terrestrial cosmogenic-nuclide production systematics calculated from numerical simulations. *Earth and Planetary Science Letters* **136**, 381-395.

Masarik, J., Reedy, R. (1996) Monte Carlo simulation of in-situ produced cosmogenic isotopes. *Radiocarbon* **38**, 163-164.

Masarik, J., Nishiizumi, K., Reedy, R.C. (2001) Production rates of cosmogenic helium-3, neon-21 and neon-22 in ordinary chondrites and the lunar surface. *Meteoritics and Planetary Science* **36**, 643-650.

Massetti, M. (2001) Did endemic dwarf elephants survive on Mediterranean islands up to historical times? The World of Elephants, Proceedings of the 1st International Congress. 402-406.

Matmon, A., Ron, H., Chazan, M., Porat, N., Horwitz, L.K. (2011) Reconstructing the history of sediment deposition in caves: a case study from Wonderwerk Cave, South Africa. *Geological Society of America Bulletin*. doi: 10.1130/B30410.1.

Matsumoto, Y. (1978) Collection of Yamato meteorites, east Antarctica, in November and December 1975, and January 1976. *Memoirs of National Institute of Polar Resarch* **8**, 38-50.

Matsumoto, Y., Matsumoto, T., Matsuda, J., Nakamura, N. (2002) A noble gas study of the Kobe (CK4) chondrite by a stepwise heating method. *Geochemical Journal* **36**, 341-353.

Maza, P. (2007) Understanding elephant dwarfism on Sicily (Italy) and Flores (Indonesia): still a long way to go. *Human Evolution* **22** (1-2), 89-95.

Mazor, E., Heymann, D., Anders, E. (1970) Noble gases in carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **34**, 781-824.

McCormac, F:C., Hogg, A.G., Blackwell, P.G., Buck, C.E., Higham, T.F.G., Reimer, P.J. (2004) SHCal04 Southern Hemisphere Calibration 0-11.0 cal Kyr BP. *Radiocarbon* **46**, 1087-1092.

McGregor, H.V., Gagan, M.K., McCulloch, M.T., Hodge, E., Mortimer, G. (2008) Mid-Holocene variability in the marine ^{14}C reservoir age for northern coastal Papua New Guinea, *Quaternary Geochronology* **3**, 213-225.

McHargue, L.R., Donahue, D., Damon, P.E., Sonett, C.P., Biddulph, D., Burr, G. (2000) Geomagnetic modulation of the late Pleistocene cosmic-ray flux as determined by ^{10}Be from Outer Ridge marine sediments. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **172**(1-4), 555-561.

McHargue, L.R., Jull, A.J.T., Cohen, A. (2011) Measurement of ^{10}Be from lake Malawi (Africa) drill core sediments and implications for geochronology. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 303, 110-119.

Mensing, S., Southon, J. R. (1999). A simple method to separate pollen for AMS radiocarbon dating and its application to lacustrine and marine sediments. *Radiocarbon* **41**, 1.

Merrill, J.R., Lyden, E.F.X., Honda, M., Arnold, J.R. (1960) The sedimentary geochemistry of the beryllium isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **18**, 108-129.

Meyrick, R. (2003) Holocene molluscan faunal history and environmental change at Kloster Mühle, Rheinland-Pfalz, western Germany. *Journal of Quaternary Science* 18, 121-132.

Michel, R.L. (2004) Tritium hydrology of the Mississippi river basin. *Hydrological Processes* **18** (7), 1255-1269.

Michlovich, E., Vogt, S., Masarik, J., Reedy, R., Elmore, D., Lipschutz, M. (1994) Aluminum-26, ^{10}Be and ^{36}Cl depth profiles in the Canyon Diablo iron meteorite. *Journal of Geophysical Research* **99**, 23187-23194.

Miller, G.H., Briner, J.P., Lifton, N.A., Finkenl, R.C. (2006) Limited ice-sheet erosion and complex exposure histories derived from in situ cosmogenic ^{10}Be, ^{26}Al and ^{14}C on Baffin Island. Arctic Canada. *Quaternary Geochronology* **1**, 74-85.

Miller, G.H., Georsdóttir, A., Zhong, Y., Larsen, D.J., Otto-Bliesner, B.L., Holland, M.M., Bailey, D.A., Refsnider, K.A., Lehman, S.J., Southon, J.R., Anderson, C., Björnsson, H., Thordarson, T. (2012) Abrupt onset of the Little Ice Age triggered by volcanism and sustained by sea-ice/ocean feedbacks. *Geophysical Research Letters* **39**, L02708.

Mitchell, E.A.D., van der Knapp, W.O., van Leeuwen, J.F.N., Buttler, A.J., Warner, B.G., Gobat, J.M. (2001) The palaeoecological history of the Praz-Rodet bog (Swiss Jura) based on pollen, plant macrofossils and testate amoebae (Protozoan). The Holocene 11, 65-80.

Miura, Y., Nagao, K. (1992) Noble gases and ^{81}Kr-Kr exposure ages of non-antarctic ordinary chondrites: an attempt to measure terrestrial ages of antarctic meteorites. *Proceedings of the NIPR Syposium of Antarctic Meteorites* **5**, 298-309.

Mollenhauer, G., Eglinton, T.I., Ohkouchi, N., Schneider, R.R., Müller, P.J., Grootes, P.M., Rullkötter, J. (2003) Asynchronous alkenone and foraminifera records from the Benguela upwelling system. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**(12), 2157-2171.

Mollenhauer, G., Montluçon, D., Eglinton, T.I. (2005) Radiocarbon dating of alkenones from marine sediments: II. Assessment of carbon process blanks. *Radiocarbon* **47**(3), 413-424.

Moore, I.D., Bailey, K., Lu, Z.T., Müller, P., O'Connor, T.P., Young, L. (2003) Towards ultrahigh sensitivity analysis of ^{41}Ca. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **204**, 701-704.

Moore, I.D., Bailey, K., Greene, J., Lu, T., Müller, P., O'Connor, T.P., Geppert, C., Wendt, K.D.A., Young, L. (2004) Counting individual Ca-41 atoms with a magneto-optical trap. Physical Review Letters 92 (15), 153002.

Moran, J.E., Fehn, U., Hanor, J.S. (1995) Determination of source ages and migration patterns of brines from the U.S. Gulf Coast basin using ^{129}I. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59** (24), 5055-5069.

Moré, J.J., Garbow, B.S, Hillstrom, K.E. (1980) User guide for MINPACK-1. http://www.mcs.anl.gov/~more/ANL8074a.pdf.

Moreira, M., Kunz, J., Allègre, C. (1998) Rare gas systematics in popping rock: isotopic and elemental compositions in the upper mantle. *Science* **279**, 1178-1181.

Morgenstern, U., Gellermann, R., Hebert, D., Börner, I., Stolz, W. Vaikmäe, R., Rajamäe, R., Putnik, H. (1995) ^{32}Si in limestone aquifers. *Chemical Geology* **120**(1-2), 127-134.

Morgenstern, U., Taylor, C.B., Parrat, Y., Gäggeler, H.W., Eichler, B. (1996) ^{32}Si in precipitation: evaluation of temporal and spatial variation an as dating tool for glacial ice. *Earth and Planetary Science Letters* **144**, 289-296.

Morgenstern, U., Geyh, M.A., Kudrass, H.R., Ditchburn, R.G., Graham, I.J. (2001) ^{32}Si dating of marine sediments from Bangladesh. *Radiocarbon* **43** (2B), 909-916.

Morwood, M.J., Sutikna, T., Saptomo, E.W., Jatmiko, , Hobbs, D.R., Westaway, K.E. (2009) Preface: research at Liang Bua, Flores, Indonesia. *Journal of Human Evolution* **57**(5), 437-449.

Morwood, M.J., Walsh, G.L., Watchman, A.L. (2010) AMS radiocarbon ages for beeswax and charcoal pigments in North Kimberley Rock art. *Rock Art Research: The Journal of the Australian Rock Art Research Association (AURA)* **27** (1), 3-8.

Müller, R.A. (1977) Radioisotope dating with a cyclotron, *Science* **196**, 489-423.

Müller, P., Bushaw, B.A., Blaum, K., Diel, S., Geppert, C., Nähler, A., Trautmann, N., Nörtershäuser, W., Wendt, K. (2001) ^{41}Ca ultratrace determination with isotopic selectivity $>10^{12}$ by diode-laser-based RIMS. *Chemistry and Materials Science* **370**(5), 508-512.

Müller, S.A. Joos, F., Edwards, N.R., Stoker, T.F. (2006) Water mass distribution and ventilation time scales in a cost-efficient, 3-dimensional ocean model. *Journal of Climate* **19**(21), 5479-5499.

Muramatsu, Y., Yoshida, S., Feb, U., Amachi, S., Ohmomo, Y. (2004) Studies with natural and anthropogenic iodine isotopes: iodine distribution and cycling in the global environment. *Journal of Environmental Radioactivity* 7(1-3), 221-232.

Murayama, M., Nagai, H., Imamura, M., Hatori, S., Kobayashi, K., Taira, A. (1997) ^{10}Be and ^{9}Be concentrations in the deep sea sediments at site 925, Ceara Rise, in the Western Equatorial Atlantic: Implication of ^{10}Be flux change. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* **154**, 389-394.

Muscheler, R., Beer, J., Wagner, G., Finkel, R.C. (2000) Changes in deep-water formation during the Younger Dryas event inferred from ^{10}Be and ^{14}C records. *Nature* **408**, 567-570.

Nakamura, T., Taniguchi, Y., Tsuji, S., Oda, H. (2001) Radiocarbon dating of charred residues on the erliest pottery in Japan. *Radiocarbon* **43**, 1129-1138.

Nagashima, Y., Seki, R., Takahashi, T., Arai, D. (2000) Status of the ^{36}Cl system at the University of Tsukuba. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **172** (1-4), 129-133.

Nawrocka, D., Michniewicz, J., Pawlyta, J., Pazdur, A. (2005) Application of radicarbon method for dating of lime mortars. *Geochronometria* **24**, 109-115.

Naysmith, P. (2007) Extraction and measurement of cosmogenic in situ ^{14}C form quartz (Ph.D., University of Glasgow).

Nelson, D., Korteling, R., and Stott, W. (1977) Direct detection at natural concentrations, *Science* **198**, 507-508.

Nesteronok, A.V., Naidenov, V.O. (2011) Radiocarbon in Polar Ice: The mechanism by which radiocarbon is preserved in firn grains. *Geomagnetism and Aeronomy* **51** (3), 421-428.

Nesterenok, A., Naidenov, V. (2012) In situ formation of cosmogenic ^{14}C by cosmic ray nucleons in polar ice. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **270** (1), 12-18.

Nichols, R.L. (1946) McCarty's basalt flow, Valencia County, New Mexico. *Geological Society of America Bulletin* **57** (11), 1049-1086.

Nijampurkar, VN., Rao, D.K., Oldfield, F., Renberg, I. (1998) The half-life of ^{32}Si: a new estimate based on varved lake sediments. *Earth and Planetary Science Letters* **163** (1-4), 191–196.

Nishiizumi, K. (2004) Preparation of ^{26}Al AMS standards. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **223-224**, 388-392.

Nishiizumi, K., Arnold, J.R., Elmore, D., Ferraro, R.D., Gove, H.E., Finkel, R.C., Beukens, R.P. Chang, K.H., Kilius, L.R. (1979) Measurements of ^{36}Cl in Antarctic meteorites and Antarctic ice using a van der Graaff accelerator. *Earth and Planetary Science Letters* **45**, 285-292.

Nishiizumi, K., Regnier, S., Marti, K. (1980) Cosmic ray exposure ages of chondrites, pre-irradiation and constancy of cosmic ray flux in the past. *Earth and Planetary Science Letters* **50**, 156-170.

Nishiizumi, K., Arnold, J.R., Elmore, D., Ma, X., Newman, D., Gove, H.E. (1983) ^{36}Cl and ^{53}Mn in Antarctic meteorites and ^{10}Be-^{36}Cl dating of Antarctic ice. Earth and Planetary Science Letters 62, 407-417.

Nishiizumi, K., Lal, D., Klein, J., Middleton, R., Arnold, J.R. (1986) Production of ^{10}Be and ^{26}Al by cosmic rays in terrestrial quartz in situ and implications for erosion rates. *Nature* **319**, 134-135.

Nishiizumi, K., Arnold, J.R., Elmore, D., Kubik, P.W., Klein, P.W., Middleton, R. (1987) Terrestrial ages of Antarctic and Greenland meteorites. Meteoritics 22, 473-473.

Nishiizumi, K., Winterer, E., Kohl, C. Klein, J., Middleton, R., Lal, D., Arnold, J. (1989) Cosmic ray production rates of ^{26}Al and ^{10}Be in quartz from glacially polished rocks. *Journal of Geophysical Research* **94**, 17907-17915.

Nishiizumi, K., Klein, J., Middleton, R., Craig, H. (1990) Cosmogenic ^{10}Be, ^{24}Al, and ^{3}He in olivine from Maui lavas. *Earth and Planetary Science Letters* **98**, 263-266.

Nishiizumi, K., Kohl, C.P., Shoemaker, E.M., Arnold, J.R., Klein, J., Fink, D., Middleton, R. (1991) Cosmic ray produced ^{10}Be and ^{26}Al in Antarctic rocks: exposure and erosion history. *Earth and Planetary Science Letters* **104** (2-4), 440-454.

Nishiizumi, K., Kohl, C.P., Arnold, J.R. Dorn, R., Klein, J., Fink, D., Middleton, R. (1993) Role of in situ cosmogenic nuclides ^{10}Be and ^{26}Al in the study of diverse geomorphic processes. Earth Surface Processes and Landforms 18, 407-425.

Nishiizumi, K., Caffee, M.W., DePaolo, D.J. (2000) Preparation of ^{41}Ca AMS standards. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **172**, 399-403.

Nishiizumi, K., Imamura, M., Caffee, M.W., Southon, J.R., Finkel, R.C., McAninch, J. (2007) Absolute calibration of ^{10}Be AMS standards. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **258**, 403-413.

Nishimura, C., Matsuda, J., Kurat, G. (2008) Noble gas content and isotope abundances in phases of the Saint-Aubin (UNGR) iron meteorite. *Meteorics and Planetary Science* **43** (8), 1333-1350.

Nishio, Y., Nakai, S. (2002) Accurate and precise lithium isotopic determinations of igneous rock samples using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* **456**, 271-281.

Nobuyuki, K. (1999) Dating of interstitial water by 129I and its application into petroleum exploration. *Journal of the Japanese Association for Petroleum Technology* **64** (3), 252-257.

Nogués-Bravo, D., Rodríguez, J., Hortal, J., Batra, P., Araújo, M.B. (2008) Climate change, humans, and the extinction of the woolly mammoth. *Plos Biology* **6**(4), 685-692.

Nolte, E., Krauthan, P., Korschinek, G., Maloszewski, P., Fritz, P, Wolf, M. (1991) Measurements and interpretations of 36Cl in groundwater, Milk River aquifer, Alberta, Canada. *Applied Geochemistry* **6**(4), 435-445.

Norris, T., Gancarz, A., Rokop, D., Thomas, K. (1983) Half-life of ^{26}Al. *Journal of Geophysical Research* **88**(S1), B331-B333.

Northway, M.J., Jayne, J.T., Toohey, D.W., Canagaratna, M.R., Trimborn, A., Akiyama, K.I., Shimono, A., Jimenez, J.L., DeCarlo, P.F., Wilson, K.R., Worsnop, D.R. (2007) Demonstration of a VUV lamp photoionization source for improved organic speciation in an aerosol mass spectrometer. *Aerosol Science and Technology* **41**, 828-839.

Norton, C.J., Kondo, Y., Ono, A., Zhang, Y. Diab, M.C. (2010) The nature of megafaunal extintions during the MIS 3-2 transition in Japan. *Quaternary International* **211**, 113-122.

O'Brien, K., Sandmeier, H.A., Hansen, G.E., Campbell, J.E. (1978) Cosmic-ray induced neutron background sources and fluxes for geometries of air over water ground, iron and aluminium. *Journal of Geophysical Research-Space Physics* **83** (NA1), 114-120.

Ohkouchi, N., Xu, L., Reddy, M., Montluçon, D., Eglinton, T.I. (2005) Radiocarbon dating of alkenones from marine sediments: I. Isolation protocol. *Radiocarbon* **47**(3), 401-412.

Olsen, K.B., Dresel, P.E., Evans, J.C., Mcmahon, W.J., Poreda, R. (2006) Measurement of Helium Isotopes in Soil Gas as an Indicator of Tritium Groundwater Contamination . *Environmental Science and Technology* **40**(9), 2895-2902.

O'Nions, R.K., Tolstikhin, I.N. (1994) Behaviour and residence tiemes of lithophile and rare gas tracers in the upper mantle. *Earth and Planetary Science Letters* **124**(1-4), 131-138.

OPS/CEPIS/PUB/95.10 (1995) Análisis de metales en agua potable y residual por espectrometría de absorción atómica. http://www.bvsde.paho.org/bvsacg/fulltext/analisis.pdf

Orlando, L., Pagés, M., Calvignac, S., Hughes, S., Hänni, C. (2007) Does the 43 bp sequence from an 800,000 year old Cretan dwarf elphantid really rewrite the textbook on mammoths. *Biological Letters* **22**, 3(1), 57-59.

Ostrom, P. H., Schall, M., Gandhi, H., Shen, T. L., Hauschka, P. V., Strahler, J. R., and Gage, D. A. (2000) New strategies for characterizing ancient proteins using matrix-assisted laser desorption ionization mass spectrometry, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**, 1043–1050.

Östlund, H.G., Dorsey, H.G., Rooth, C.G. (1974) GEOSECS North Atlantic radiocarbon and tritium results. *Earth and Planetary Science Letters* **23**, 69-86.

Owen, L.A., Frankel, K.L., Knott, J.R., Reynhout, S., Finkel, R.C., Dolan, J.F., Lee, J. (2011) Beryllium-10 terrestrial cosmogenic nuclide surface exposure dating of Quaternary landforms in Death Valley. *Geomorphology* **125**, 541-557.

Palombo, M.R. (2001) Endemic elephants of the Mediterranean Islands: knowledge, problems and perspectives. The World of Elephants, Proceedings of the 1st International Congress. 486-491.

Pancost, R. D., van Geel, B., Baas, M., and Sinninghe Damsté, J. S. (2000) δ^3C values and radiocarbon dates of microbial biomarkers as tracers for carbon recycling in peat deposits. *Geology* **28**, 663-666.

Parry, S.L., Bennett, B.A., Benzing, R., Lally, A.E., Birch, C.P., Fulker, M.J. (1995) The determination of 129I in milk and vegetation using neutron activation analysis. *Science of the Total Environment* **173-174**, 351-360.

Partridge, T.C., Granger, D.E., Caffee, N.W., Clarke, R.J. (2003) Lower Pliocene hominid remains from Sterkfontein. *Science* **300** (5619), 607-612.

Patterson C. (1956) Age of meteorites and the Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **10**, 230-237.

Patterson, L.J., Sturchio, N.C., Kennedy, B.M., van Soest, M.C., Sultan, M., Lu, Z.-T., Lehmann, B., Purtschert, R., El Alfy, Z., Dawood, Y. , Abdallah, A. (2005) Cosmogenic, radiogenic, and stable isotopic constraints on groundwater residence time in the Nubian Aquifer, Wetern Desert of Egypt. *Geochemistry Geophysics Geosystems* **6**, doi: 10.1029/2004GC000779.

Patzer, A., Schultz, L. (2001) Noble gases in enstatite chondrites, I: Exposure ages, pairing and weathering effects. *Meteoritics and Planetary Science* **36**, 947-961.

Paul, M., Glagola, B.B., Henning, W., Keller, J.G., Kutschera, W., Liu, Z. Rehm, K.E., Schneck, B., Siemssen, R.H. (1989) Heavy ion separation with a gas-filled magnetic spectrograph. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **277**, 418-430.

Pavich, M.J., Brown, L., Valette-Silver, J.N., Klein, J., Middleton, R. (1985) ^{10}Be analysis of a quaternary weathering profile in the Virginia Piedmont. *Geology* **13**(1), 39-41.

Pearce, S.J., Russell, R.D. (1990) Inversion of cosmogenic-nuclide data from iron meteorites. *Canadian Journal of Physics* **68**(11), 1312-1321.

Peeters, F., Kipfer, R., Achermann, D., Hofer, M., Aeschbach-Hertig, W., Beyerle, U., Imboden, D.M., Rozanski, K., Fröhlich, K. (2000a) Analysis of deep-water exchange in the Caspian Sea based on environmental tracers. *Deep-Sea Research* 1/**47**, 621-654.

Peeters, F., Kipfer, R., Hofer, M., Imboden, D.M., Domysheva, V.M. (2000b) Vertical turbulent diffusion and upwelling in Lake Baikal estimated by inverse modeling of transient tracers. *Journal of Geophysical Research* 105, 3451-3464.

Penny, D., Grindrod, J., Bishop, P. (1996) Holocene paleaeoenvironmental reconstruction based on microfossil analysis of a lake sediment core, Nong Han Kumphawapi, Udon Thani, northeas Thailand. *Asian Perspectives* **35** (2), 209-228.

Pettitt, P., Bahn, P. (2003) Current problems in dating Palaeolithic cave art: Candamo and Chauvet. *Antiquity* **77**, 134-141.

Pettitt, P.B., Pike, A.W.G. (2007) Dating European Palaeolithic rock art: progress, prospects, problems. *Journal of Archaeological Method and Theory* **14**(1), 27-47.

Pham, M.K., Betti, M., Povinec, P.P., Alfimov, V., Biddulph, D., Gastaud, J., Kieser, W.E., López Gutiérrez, J.M., Possnert, G., Sanchez-Cabeza, J.A., Suzuki, T. (2010) Certified reference material IAEA-418: ^{129}I in Mediterranean Sea water. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **286** (1), 121-127.

Phillips, F.M. (2011) Chlorine-36 dating of old groundwater. ftp://eps.unm.edu/outgoing/Crossey/EPS519Tracers/Phillips_Cl-36_09-09.pdf

Phillips, F.M., Bentley, H.W., Davis, S.N., Elmore, D., Swannick, G.B. (1986a) Chlorine-36 dating of very old ground water II: Milk River aquifer, Alberta. *Water Resources Research* **22**, 2003-2016.

Phillips, F.M., Leavy, B.D., Jannik, N.O., Elmore, D., Kubik, P.W. (1986b) The accumulation of cosmogenic Chlorine-36 in rocks: a method for surface exposure dating. *Science* **231**, 41-43.

Phillips, F.M., Stone, W.D., Fabryka-Martin, J.T. (2001a) An improved approach to calculating low-energy cosmic-ray neutron fluxes near the land/atmosphere interface. *Chemical Geology* **175**, 689-701.

Phillips, F.M., Stone, W.D., Fabryka-Martin, J.T (2001) An improved approach to calculating low-energy cosmic-ray neutron fluxes near the land/atmosphere interface. Chemical Geology 175 (3-4), 689-701.

Pigati, J.S., Zreda, M., Zweck, C., Almasi, P.F., Elmore, D., Sharp, W.D. (2008) Ages and inferred causes of Late Pleistocene glaciations on Mauna Kea, Hawai'i. *Journal of Quaternary Science* **23**(6-7), 683-702.

Pigati, J.S., Lifton, N.A., Jull, A.J.T., Quade, J. (2010a) Extraction of in situ cosmogenic ^{14}C from olivine. *Radiocarbon* **52** (2-3), 1244-1260.

Pigati, J.S., Lifton, N.A., Jull, A.J.T., Quade, J. (2010b) A simplified in situ cosmogenic 14C extraction system. *Radiocarbon* **52** (2-3), 1236-1243.

Pike, A.W.G., Gilmour, M., Pettitt, P., Jacobi, R., Ripoll, S., Bahn, P., and Muñoz, F. (2005) Verification of the age of the Palaeolithic rock art at Creswell. *Journal of Archaeological Science* **32**, 1649-1655.

Pike, A.W.G.,, Hoffmann, D.L., Garcia-Diea, M., Pettitt, P.B., Alcolea, J., De Balbin, R., González-Sainz, C, de las Heras, C., Lasheras, J.A., Montes, R., Zilhao, J. (2012) U-series dating of paleolithic art in 11 caves in Spain. *Science* **336**, 1409-1413.

Piotrowska, N., Bluszcz, A., Demske, D., Granoszewski, W., Heumann, G. (2004). Extraction and AMS radiocarbon dating of pollen from lake Baikal sediments. *Radiocarbon* **46**(1), 181–187.

Piotrowska, N., Blaauw, M., Mauquoy, D., Chambers, F.M. (2011) Constructing deposition chronologies for peat deposits using radiocarbon dating. *Mires and Peat* **7**, 1-14.

Plummer, L.N., Prestemon, E.C., Parkhurst, D.L. (1994) An interactive code (NETPATH) for modeling net geochemical reactions along a flow path Version 2.0. http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/netpath/.

Plummer, M.A., Phillips, F.M., Fabryka-Martin, J., Turin, H.J., Wigand, P.E., Sharma P. (1997) Chlorine-36 in fossil rat urine: an archive of cosmogenic nuclide deposition during the past 40,000 years. *Science* **277**, 538–41.

Plummer, L.N., Sprinkle, C.L. (2001) Radiocarbon dating of dissolved inorganic carbon in groundwater from confined parts of the Upper Floridan aquifer, Florida, USA. *Hydrogeology Journal* **9** (2), 127-150.

Plummer, L.N., Böhlke, J.K., Busenberg, E. (2003) Approches for ground-water dating. http://water.usgs.gov/lab/chlorofluorocarbons/research/chesapeake/gwdating.pdf.

Porcelli, D., Wasserburg, G.J. (1995) Mass transfer of helium, neon, argon, and xenon through a steady state upper mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**(23), 4921-4937.

Poreda, R.J., Cerling, T.E. (1992) Cosmogenic neon in recent lavas from the western United States. *Geophysical Research Letters* **19**(18), 1863-1866.

Poulakakis, N., Parmakelis, A., Lymberakis, P., Mylonas, M., Zouros, E,.Reese, D.S., Glaberman, S., Caccone, A. (2007) It remains a mammoth DNA fragment. A reply to Binladen et al. (2006) and Orlando et al. (2006). *Biology Letters* **3**(1), 61-64.

Poutivtsev, M., Dillmann, I., Faestermann, T., Knie, K., Korschinek, G., Lachner, J., Meier, A., Rugel, G., Wallner, A. (2010) Highly sensitive AMS measurements of ^{53}Mn. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **268**, 756-758.

Povinec, P. (1972) Very low background proportional counter for tritium dating. *Nuclear Instruments and Methods* **101**(3), 613-614.

Prael, R.E., Lichtenstein, H. (1989) User guide to LSC: The LAHET code system. (Informe técnico de los Alamos National Laboratory, LA-UR-89-3014).

Prahl, F.G., Wakeham, S.G. (1987) Calibration of unsaturation patterns in long-chain ketone compositions for palaeotemperature assessment. *Nature* **330**, 367–9.

Press, H.W., Teukolsky, S.A., Vetterling, W.T., Flannery, B.P. (2007) Numerical Recipes (Cambridge University Press).

Probst, P.C., Yokochi, R., Sturchio, N.C. (2007) Method for extraction of dissolved gases from groundwater for radiokrypton analysis. Proceedings of the 4th Mini Conference on Noble Gases in the Hydrosphere and in Natural Gas Reservoirs, Potsdam. http://www.iup.uni-heidelberg.de/institut/forschung/groups/aquasys/WAH/WAH/publications/abstracts/MiNoGa_07_Proceedings.pdf .

Quezada, J., González, G., Dunai, T., Jensen, A., Juez-Larré. Alzamiento litoral Pleistoceno del norte de Chile: edades ^{21}Ne de la terraza costera más alta del área de Caldera-Bahía Inglesa. *Revista Geológica de Chile* **34**(1), 81-96.

Raisbeck, G.M., Yiou, F. (1979) Possible use of Ca-41 for radioactive deating. Nature 277(5691), 42-44.

Raisbeck, G.M., Yiou, F., Fruneau, M., Loiseaux, J.M., Lieuvin, M., Ravel, J.C., Reyss, J.M., Guichard, F. (1980) ^{10}Be concentration and residence time in the deep ocean. *Earth and Planetary Science Letters* **51**(2), 275-278.

Raisbeck, G.M., Yiou, F., Fruneau, M., Loiseaux, J.M., Lieuvin, M., Ravel, J.C., Lorius, C. (1981) Cosmogenic ^{10}Be concentrations in Antarctic ice during the past 30,000 years. *Nature* **292**, 825-826.

Reich, D., Green, R.E., Kircher, M., Krause, J., Patterson, N., Durand, E.Y., Viola, B., Briggs, A.W., Stenzel, U., Johnson, L.F., Maricic, T., Good, J.M., Marques-Bonet, T., Alkan, C., Fu, Q., Mallick, S., Li, H., Meyer, M., Eichler, E.E., Stoneking, M., Richards, M., Talamo, S., Shunkov, M.V., Derevanko, A.P., Hublin, J.J., Kelso, J., Slatkin, M., Pääbo, S. (2010) Genetic history of an archaic hominin group from Denisova Cave Siberia. *Nature* **468**, 1053-1060.

Reilinger, R., McClusky, S., Vernant, P., Lawrence, S., Ergintav, S., Cakmak, R., Ozener, H., Kadirov, F., Guliev, I., Stepanyan, R., Nadariya, M., Hahubia, G., Mahmoud, S., Sakr, K., ArRajehi, A., Paradissis, D., Al-Aydrus, A., Prilepin, M., Guseva, T., Evren, E., Dmitrotsa, A., Filikov, S.V., Gomez, F., Al-Ghazzi, R., Karam, G. (2006) GPS constraints on continental deformation in the Africa-Arabia-Eurasia continental collision zone and implications for the dynamics of plate interactions. Journal of Geophysical Research 111, B05411, doi:10.1029/2005JB004051.

Reimer, P.J., Baillie, M.G.L., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J.W., Bertrand, C.J.H., Blackwell, P.G., Buck, C.E., Burr, G.S., Cutler, K.B., Damon, P.E., Edwards, R.L., Fairbanks, R.G., Friedrich, M., Guilderson, T.P., Hogg, A.G., Hughen, K.A., Kromer, B., McCormac, G., Manning, S., Ramsey, C.B., Reimer, R.W., Remmele1, S., Southon, J.R., Stuiver, M., Talamo, S., Taylor, F.W., van der Plicht, Weyhenmeyer, C. E. (2004) INTCAL04 terrestrial radiocarbon age calibration, 0-26 Cal kyr BP. *Radiocarbon* **46**(3), 1029-1058.

Reimer, P.J., Baillie, M.G.L., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J.W., Bertrand, C.J.H., Blackwell, P.G., Buck, C.E., Burr, G.S., Cutler, K.B., Damon, P.E., Edwards, R.L., Fairbanks, R.G., Friedrich, M., Guilderson, T.P., Hogg, A.G.,

Hughen, K.A., Kromer, B., McCormac, G., Manning, S., Ramsey, C.B., Reimer, R.W., Remmele1, S., Southon, J.R., Stuiver, M., Talamo, S., Taylor, F.W., van der Plicht, Weyhenmeyer, C. E. (2009) INTCAL09 and MARINE09 radiocarbon age calibration curves, 0-50,000 years Cal BP, *Radiocarbon* **51**(4), 1111-1050.

Reithmeier, H., Lazarev, V., Rühm, W., Schwikowski, T.M., Gäggeler, H.W., Nolte, E. (2006) Estimate of European 129I releases supported by ^{129}I analysis in an Alpine ice core. *Environmental Science and Technology* **40**(19), 5891-5896.

Reyss, J.L., Yokoyama, Y., Guichard, F. (1981) Production cross sections of ^{26}Al, ^{22}Na, ^{7}Be from argon and ^{10}Be, ^{7}Be from nitrogen: Implications for production rates of ^{26}Al and ^{10}Be in the atmosphere. *Earth and Planetary Science Letters* **53**(2), 203-210.

Ricaut, F.X., Bellatti, M., Mirazon Lahr, M. (2006) Ancient mitochondrial DNA from Malaysian hair samples: some indications of southeast Asian population movements. *American Journal of Human Biology* **18**(5), 654-667.

Richardin, P., Gandolfo, N., Carminati, P., Walter, P. (2011) A new protocol for radiocarbon dating of hair and keratin type samples-application to an Andean mummy from the National Museum of Natural History of Paris. *Archaeological and Anthropological Sciences*. DOI: 10.1007/s12520-011-0070-3.

Rison, W., Craig, H. (1983) Helium isotopes and mantle volatiles in Loihi Seamount and Hawaiian Island basalts and xenoliths. *Earth and Planetary Science Letters* **66**, 407-426.

Roberts, R.G., Jones, R., Smith, M.A. (1990) Thermoluminescence dating of a 50,000-year-old human occupation site in northern Australia. *Nature* **345**, 153-156.

Roberts, R., Walsh, G., Murray, A., Olley, J., Jones, R., Morwood, M., Tuniz, C., Lawson, E. Macphail, M., Bowdery, D., Naumann, I. (1997a) Luminiscence dating of rock art and past environments using mud-wasp nests in northern Australia. *Nature* **387**, 696-699.

Roberts, M.L., Caffee, M.W., Proctor, I.D. (1997b) ^{129}I interlaboratory comparison. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **123** (1-3), 367-370.

Roberts, M.L., Caffee, M.W. (2000) ^{129}I interlaboratory comparison: Phase II results. *Nuclear Instruments and Mehods in Physics Research B* **172** (1-4), 388-394.

Robinson, L.F., Adkins, J.F., Keigwin, L.D., Southon, J., Fernandez, D.P., Wang, S.L., Scheirer, D.S. (2005) Radiocarbon variability in the western North Atlantic during the last deglaciation. *Science* **2** (5753)1469-1473.

Rodes, A., Pallas, R., Braucher, R., Moreno, X., Masana, E., Bourles, D.L. (2011) Effect of density uncertainties in cosmogenic ^{10}Be depth-profiles: Dating a cemented Pleistocene alluvial fan (Carboneras Fault, SE Iberia). *Quaternary Geochronology* **6** (2), 186-194.

Rood, D.H., Hall, S., Guilderson, T.P., Finkel, R.C., Brown, T.A. (2010) Challenges and opportunities in high-precision Be-10 measurements at CAMS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **268**, 730-732.

Rubin, S.I.,Key, R.M. (2002) Separating natural and bomb-produced radiocarbon in the ocean: the potential alkalinity method. *Global Biogeochemical Cycles* **16**(4), 1105-1124.

Rubinos, A. (1999) Datación por carbono-14 del yacimiento de Santa María de Melque. *Archivo Español de Arqueología* **72**, 179-180; 220-226.

Rudstam, G. (1966) Systematics of spallation yields. *Zeitschrift für Naturforschung* **21A**, 1027-1038.

Russo, C.M., Tripp, J.A., Douka, K., Higham, T.F.G. (2010) A new radiocarbon pretreatment method for molluscan shell using density fractionation of carbonates in bromoform. *Radiocarbon* **52**, 1301-1311.

Ryan, J.G., Langmuir, C.H. (1987) The systematics of lithium abundances in young volcanic rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 1727-1741.

Sabu, D.D. (1971) On mass-yield of xenon and krypton isotopes in the spontaneous fission of uranium. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **33**, 1509–1531.

SAHRA (2012) Web Services> Isotopes and Hydrology. http://web.sahra.arizona.edu/index.html.

Saillard, M., Hall, S.R., Audin, L., Farber, D.L., Regard, V., Herail, G. (2011) Andean coastal uplift and active tectonics in southern Peru: 10Be surface exposure dating of differentially uplifted marine terrace sequences (San Juan de Marcona, ~15.4ºS). *Geomorphology* **128**, 178-190.

Saito, M. (2008) Enrichment reliability of solid polymer electrolysis for tritium water analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **275**, 407-410.

Sano, Y., Nakajima, J. (2008) Geographical distribution of ^{3}He/^{4}He ratios and seismic tomography in Japan. *Geochemical Journal* **42**, 51-60.

Salyards, S.L. (1991) A possible mid-Holocene age of Carrizozo, and mccarty's basalt fields, New Mexico. (New Mexico Bureau of Mines and Mineral Resources, Circular 113).

Sarda, P., Staudacher, T., Allègre, C.J. (1988) Neon isotopes in submarine basalts. *Earth and Planetary Science Letters* **91**(1-2), 73-88.

Schäfer, J.M., Ivy-Ochs, S., Wieler, R., Leya, I., Baur, H., Denton, G.H., Schlüchter, C. (1999) Cosmogenic noble gas studies in the oldest landscape on earth: surface exposure ages of the Dry Valleys, Antarctica. *Earth and Planetary Science Letters* **167**, 215-226.

Schäfer, J.M., Faestermann, T., Herzog, G.F., Knie, K., Korschinek, G., Masarik, J., Meier, A., Poutivtsev, M., Rugel, G., Schlüchter, C., Serifiddin, F., Winckler, G. (2006) Terrestrial manganese-53. A new monitor of Earth surface processes. *Earth and Planetary Science Letters* **251**, 334-345.

Scharf, A., Kretschmer, W., Morgenroth, G., Uhl, T., Kritzler, K., Hunger, K., Pernicka, E. (2004) Radiocarbon dating of iron artefacts at the erlangen AMS facility. *Radiocarbon* **46** (1), 175-180.

Schimmelpfennig, I., Benedetti, L., Garreta, V., Pik, R., Blard, H., Burnard, P., Bourles, D., Finkel, R., Ammon, K., Dunai, T. (2011a) Calibration of cosmogenic ^{36}Cl production rates from Ca and K spallation in lava flows from Mt. Etna (38ºN, Italy) and Payun Matru (36ºS, Argentina). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75**(10), 2611-2632.

Schimmelpfennig, I., Williams, A., Pik, R., Burnard, P., Niedermann, S., Finkel, R., Schneider, B., Benedetti, L. (2011b) Inter-comparison of cosmogenic in-situ ^{3}He, ^{21}Ne and ^{36}Cl at low latitude along an altitude transect of the SE slope of Kilimanjaro volcano (3ºS, Tanzania). *Quaternary Geochronology* **6**(5), 425-436.

Scherer, P., Schultz, L., Neupert, U., Knauer, M., Neumann, S., Leya, I., Michel, R., Mokos, J., Lipschutz, M.E., Metzler, K., Suter, M., Kubik, P.W. (1997) Allan Hills 88019: an Antarctic H-chondrite with a very long terrestrial age. *Meteoritics and Planetary Science* **32**, 769-773.

Schlosser, P., Stute, M., Dorr, H., Sonntag, C., Munnich, K.O. (1988) Tritium/3He dating of shallow groundwater. *Earth and Planetary Science Letters* **89**, 353-362.

Schlosser, P., Stute, M., Sonntag, C., Münnich, K.O. (1989) Tritiogenic ^{3}He in shallow groundwater. *Earth and Planetary Science Letters* **94**, 245-256.

Schnabel, C., Leya, I., Gloris, M., Michel, R., Lopez-Gutierrez, J.J., Suter, M., Krhenbhl, M., Herpers, U., Kuhnhenn, J., Synal, H.A. (2004) Production rates and proton-induced production cross sections of ^{129}I from Te and Ba: An attempt to model the ^{129}I production in stony meteorites and ^{129}I in a Knyahinya sample. *Meteoritics and Planetary Science* **39**, 452-466.

Schultz, L., Franke, L. (2002) Helium, neon and argon in meteorites: a data collection. Update 2002. CD-ROM Max-Plank Institut für Chemie, Mainz.

Schultz, L., Weber, H.W., Franke, L. (2005) Rumuruti chondrites: Noble gases, exposure ages, pairing and parent body history. *Meteoritics and Planetary Scienc*e **40** (4), 557-571.

Schulze-König, T. Maden, C., Denk, E., Freeman, S.P.H.T., Stocker, M., Suter, M., Synal, H.A., Walczyk, T. (2010) Comparison of ^{41}Ca analysis on 0,5 MV-AMS systems. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **268** (7-8), 752-755.

Scott, E.M., Cook, G.T., Naysmith, P., Bryant, C., O'Donnell, D. (2007) A report on phase 1 of the 5th international radiocarbon intercomparison (VIRI). Radiocarbon 49, 409-426.

Sepulcre, S., Durand, N., Bard, E. (2009) Mineralogical determination of reef and periplatform carbonates: calibration and implications for paleoceanography and radiochronology. *Global and Planetary Change* **66**, 1-9.

Shahbazi-Moghadam, M., Faghahati, E. (2006) Tritium concentration study of surface and ground water with a specially designed proportional-counting technique. *Pakistan Journal of Biological Sciences* **9**(4), 681-685.

Sharma, P., Somayajulu, B.L.K., Lal, D., Wolfli, W., Bonani, G., Stoller, C., Suter, M., Beer, J. (1983) Particle accelerator measurements of ^{10}Be in marine accumulations: intercomparison with beta counting method. *Earth and Planetary Sciences* **92**(1), 1-4.

Sharma, P., Middleton, R. (1987) Sample preparation and production of negative ions of calcium hydride for ^{41}Ca AMS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **29** (1-2), 63-66.

Sharma, P., Kubik, P.W., Fehn, U., Gove, H.E., Nishiizumi, Elmore, D. (1990) Development of ^{36}Cl standards for AMS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **52** (3-4), 410-415.

Shemesh, A., Macko, S.A., Charles, C.D., Rau, G.H. (1993) Isotopic evidence for reduced productivity in the glacial Southem Ocean. *Science* **262**, 407-410.

Shen, G., Gao, X., Gao, B., Granger, E. (2009) Age of Zhoukoudian Homo erectus determined with ^{26}Al/^{10}Be burial dating. *Nature* **458**, 198-200.

Shuster, D.L., Farley, K.A. (2005) Diffusion kinetics of proton-induced ^{21}Ne, ^{3}He and ^{4}He in quartz. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**(9), 2349-2359.

Signer, P., Nier, A.O. (1960) The distribution of cosmic-ray produced rare gases in iron meteorites. *Journal of Geophysical Research* **65**, 2947-2964.

Simmons, A.H. (1999) Faunal extinction in an island society: pygmy hippopotamus hunters of Cyprus (Interdisciplinary Contributions to Archaeology, Springer).

Slota, P.J., Jull, A.J.T., Linick, T.W. Toolin, L.J. (1987) Preparation of small samples for ^{14}C accelerator targets by catalytic reduction of CO. *Radiocarbon* **29** (2), 303-306.

Solomon, D.K., Sudicky, E.A. (1992) Tritium and helium 3 isotope ratios for direct estimation of spatial variation in groundwater recharge. *Water Resources Research* **27**(9), 2309-2319.

Solomon, D.K., Schiff, S.L., Poreda, R.J., Clarke, W.B. (1993) A validation of the ^{3}H/^{3}He-method for determining groundwater recharge. *Water Resources Research* **29**, 2591-2962.

Solomon, D.K., Poreda, R.J., Cook, P.G., Hunt, A. (1995) Site characterization using $^{3}H/^{3}He$ ground-water ages, Cape Cod, MA. *Ground Water* **33**, 988-996.

Somayajulu, B.L.K., Rengarajan, R., Lal, D., Weiss, R.F., Craig, H. (1987) GEOSECS Atlantic ^{32}Si profiles. *Earth and Planetary Science Letters* **85**, 329-342.

Sonninen E., Jungner H. (2001) An improvement in preparation of mortar for radiocarbon dating. *Radiocarbon* **43**, 271-273.

Stacey, F.D., Davis, P.M. (2008) Physics of the Earth, Cambridge University Press, p. 10.

Stafford, T.W., Jull, A.J.T., Brendel, K., Duhamel, R.C., Donahue, D.J. (1987) Study of bone radiocarbon dating accuracy at the University of Arizona NSF accelerator facility for radioisotope analysis. *Radiocarbon* **29**(1), 24-44.

Steier, P., Forstner, O., Golser, R., Kutschera, W., Martschini, M., Mercher, S., Priller, A., Vockenhuber, C., Wallner, A. (2010) ^{36}Cl exposure dating with a 3 MV tandem. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **268** (7-8), 744-747.

Steinbach, J.F., Freiser, H. (1954) Acetylacetone as analytical extraction agent. *Analytical Chemistry* **26** (2), 375-379.

Stevens, A.J. (1997) Comparison of CASIM with LAHET code system (Informe Técnico, Brookhaven National Laboratory, AD/RHIC/RD-115).

Stock, G.M., Granger, D.E., Sasowsky, I.D., Anderson, R.S., Finkel, R.C. (2005) Comparison of U-Th, paleomagnetism, and cosmogenic burial methods for dating caves: Implications for landscape evolution studies. *Earth and Planetary Science Letters* **236**, 388-403.

Stoenner, R.W., Schaeffer, O.A., Katcoff, S. (1965) Half-lives of Argon-37, Argon-39 and Argon-42. *Science* **148** (3675) 1325-1328.

Stone, J.O. (2000) Air pressure and cosmogenic isotope production. *Journal of Geophysical Research* **105**, 23753-23759.

Stone, J.O., Allan, G.L., Fifield, L.K., Cresswell, R.G. (1996) Cosmogenic chlorine-36 from calcium spallation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60** (4), 679-692.

Stone, J.O., Evans, J.M., Fifield, L.K., Allan, G.L., Cresswell, R.G. (1998) Cosmogenic chlorine-36 production in calcite by muons. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62** (3), 433-454.

Stott, A.W., Berstan, R., Evershed, P., Hedges, R.E.M., Bronk Ramsay, C., Humm, M.J. (2001) Radiocarbon dating of single compounds isolated form pottery cooking vessel residues. *Radiocarbon* **43**, 191-197.

Strashnov, I, Gilmour, J.D. (2011) RIMSKI (Resonance Ionization Mass Spectrometer for Krypton Isotopes) Applied to ^{81}Kr-Kr cosmic ray exposure age determinations of eucrites. 42nd Lunar and Planetary Science Conference (March 7-11, Woodlands, Texas), *LPI Contribution* **1608**, p.1871.

Stuiver, M., Polach, H.A. (1977) Discussion: Reporting of ^{14}C data. *Radiocarbon* **19**(3), 355-365.

Stuiver, M., Quay, P.D. (1981) Atmospheric ^{14}C changes resulting from fossil fuel CO_2 release and cosmic ray flux variability. *Earth and Planetary Science Letters* **53**(3), 349-362.

Stuiver, M., Reimer, P.J. (1986) A computer program for radiocarbon age calibration. *Radiocarbon* **28**, 1022-1030.

Stuiver, M., Reimer, P.J. (1993) Extended ^{14}C database and revised CALIB radiocarbon calibration program, *Radiocarbon* **35**, 215-230.

Stuiver, M., Braziunas, T.F. (1993) Modeling atmospheric ^{14}C influences and ^{14}C ages of marine samples to 10,000 BC. *Radiocarbon* **35**(1),137–89.

Sturchio, N.C., Du, X., Purtschert, R., Lehmann, B.E., Sultan, M., Patterson, L.J., Lu, Z.T., Muller, P., Bigler, T., Bailey, K., O'Connor, T.P., Young, L., Lorenzo, R., Becker, R., El Alfy, Z., El Kaliouby, B., Dawood, Y., Abdallah, A.M.A. (2004) One million year old groundwater in the Sahara revealed by krypton-81 and chlorine-36: *Geophysical Research Letters* **31**(5). doi:10.1029/2003GL019234.

Stute, M. (2012) Columbia University, http://www.ldeo.columbia.edu/~martins/isohydro/3h3hedating/tritium_he_dating.html.

Sun, Y., Chi, P., Shiue, M. (2001) Comparison of different digestion methods for total descomposition of siliceous and organic environmental samples. *Analytical Sciences* **17**, 1395-1399.

Synal, H.A., Beer, J., Bonani, G., Lukasczyk, C., Suter, M. (1994) ^{36}Cl measurements at the Zurich AMS facility. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **92**, 79-84.

Tanaka, S., Inoue, T. (1979) ^{10}Be dating of North Pacific sediment cores up to 2,5 million years B.P. *Earth and Planetary Science Letters* **45**(1), 181-187.

Terashima, S. (2007) Determination of beryllium in eighty geological reference samples by atomic absorption spectrometry. *Geostandards Newsletter* **7** (2), 295-299.

Thomsen, M.S., Heinemeier, J., Hornshoj, P. Nielsen, H.L., Rud, N. (1991) Half-life of ^{32}Si measured via accelerator mass spectrometry. *Nuclear Physics A* **534** (2), 327-338.

Tikhomirov, D.A., Blinov, A.V. (2009) Cosmogenic ^{36}Cl as a tool for dating permafrost ice. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physic*s **73** (3), 384-386.

Tisnerat-Laborde, N., Valladas, H., Kaltnecker, E., Arnold, M. (2003) AMS radiocarbon dating of bones at LSCE. *Radiocarbon* **45**(3), 409-419.

Toggweiler, J.R., Key, R.M. (2001) Ocean Circulation: Thermohaline circulation, Encyclopedia of Atmospheric Sciences, J.R. Holton, J. Pyle and J.A. Curry, Academic Press, London 1549-1555.

Tomaru, H., Fehn, U., Lu, Z., Takeuchi, R., Inagaki, F., Imachi, H. Kotani, R., Matsumoto, R., Aoike, K. (2009) Dating of dissolved iodine in pore waters from the gas hydrate occurrence offshore Shimokita Peninsula, Japan: 129I results from D/V Chikyu Shakedown Cruise. *Resource Geology* **59** (4), 359-373.

Trautmann, N., Passler, G., Wendt, K.D.A. (2004) Ultratrace analysis and isotope ratio measurements of long-lived radioisotopes by resonance ionization mass spectrometry (RIMS). *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **378**, 348-355.

Tudyka, K., Pazdur, A. (2010) Radiocarbon dating of peat profile with metallurgy industry evidence. *Geochronometria* **35**, 3-9.

Turekian, K.K., Cochran, J.K., Krishnaswami, S., Lanford, W.A., Parker, P.D., Bauer, K.A. (1979) The measurement of ^{10}Be in manganese nodules using a tandem Van De Graaff accelerator. *Geophysical Research Letters* **6**(5), 417-420.

Unterweger, M.P., Coursey, B.M., Schima, F.J., Mann, W.B. (1980) Preparation and calibration of the National Bureau of Standards tritiated-water standards. *International Journal Applied Radiation and Isotopes* **31**, 61-67.

Valladas, H., Cachier, H., Maurice, P., Bernaldo de Quiros, F., Clottes, J., Valdes, V.C., Uzquiano, P., Arnold, M. (1992) Direct radiocarbon dates for prehistoric paintings at Altamira, El Castillo and Niaux caves, *Nature* **357**, 68-70.

van den Bergh, G.D., Awe, R.D., Morwood, M.J., Sutikna, T., Wahusaptomo, E. (2008) The youngest stegodon remains in Souteast Asia from the late Pleistocene archaeological site Liang Bua, Flores, Indonesia. *Quaternary International* **182**, 16-48.

van den Bergh, G.D., Meijer, H.J.M., Awe, R.D., Morwood, M.J., Szabó, K., van den Hoek Ostende, L.W., Sutikna, T., Saptomo, E.W., Piper, P.J., Dobney, K.M. (2009) The Liang Bua faunal remains: a 95k.yr. sequence from Flores, East Indonesia. Journal of Human Evolution 57 (5), 527-537.

van der Merwe, N.J., Stuiver, M. (1968) Dating iron by the carbon-14 method. *Current Anthropology* **9**, 48-53.

van Klinken, G.J., Mook, W.G. (1990) Preparative high-performance liquid chromatographic separation of individual amino acids derived from fossil bone. *Radiocarbon* **32**(2), 155-164.

van Klinken,G.J., Bowles, A.D., Hedges, R.E.M. (1994) Radiocarbon dating of peptides isolated from contaminated fossil bone collagen by collagenase digestion by reversed-phase chromatography. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**(11), 2543-2551.

van Mourik, J.M., Nierop, K.G.J., Vanderberghe, D.A.G. (2010) Radiocarbon and optically stimulated luminescence dating based chronology of a polycyclic driftsand sequence at Weerterbergen (SE Netherlands). *Catena* **80**, 170-181.

van Roijen, J., van der Borg, K., de Jong, A. (1995) A correction for in-situ ^{14}C Antarctic ice with ^{14}CO. *Radiocarbon* **37** (2), 165-169.

Vartanyan, S.L., Arslanov, K.A., Tertychnaya, T.V., Chernov, S.B. (1995) Radiocarbon dating evidence for mammoths on Wrangel Island, Artic Ocean, until 2000 BC. *Radiocarbon* **37**, 1-6.

Vasiliev, S.S., Bokovenko, N.A., Chugunov, K.A., Dergachev, V.A., Sementsov, A.A., Sljusarenko, J.U., Zaitseva, G.I. (2001) Tree-rings, "wiggle matching" and statistics in the chronological studies of Scythian age sites in Asia. *Geochronometria* **20**, 61-68.

Vassallo, R., Ritz, J.F., Braucher, R., Carretier, S. (2005) Dating faulted alluvial fans with cosmogenic 10Be in the Gurvan Bogd mountain range (Gobi-Altay, Mongolia): climatic and tectonic implications. *Terra Nova* **17** (3), 278-285.

von Blanckenburg, F., Belshaw, N.S., O'Nions, R.K. (1996a) Separation of ^{9}Be and cosmogenic ^{10}Be from enviromental materials and SIMS isotope dilution analysis. *Chemical Geology* **129**(1-2), 93-99.

von Blanckenburg, F., O'Nions, R.K., Belshaw, N.S., Gibb, A., Hein, J.R. (1996b) Global distribution of beryllium isotopes in deep ocean water as derived from Fe-Mn crust. *Earth and Planetary Science Letters* **141**(1-4), 213-226.

von Reden, K., Zhang, M., Meigs, M., Sichel, E., Fang, S., Baughman, R.H. (2007) Carbon nanotube foils for electron stripping in tandem accelerators. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **261** (1-2), 44-48.

Voshage, H. (1967) Cosmic ray exposure ages and origin of iron meteorites. (Radioactive dating and methods of low-level counting, IAEA, Vienna).

Voshage, H. (1982) Investigations of cosmic-ray-produced nuclides in iron meteorites, 4. Identification of noble gas abundance anomalies. *Earth and Planetary Science Letters* **61**, 32-40.

Voshage, H. (1984) Investigations of cosmic-ray produced nuclides in iron meteorites, 6. The Signer-Nier model and the history of the cosmic radiation. *Earth and Planetary Science Letters* **71**, 181-194.

Voshage, H. (1978) Investigations on cosmic-ray-produced nuclides in iron meteorites, 2. New results on ^{41}K/^{40}K-^{4}He/^{21}Ne exposure ages and the interpretation of age distributions. *Earth and Planetary Science Letters* **40** (1), 83-90.

Voshage, H., Hintenberger, H. (1963) The cosmic-ray exposure ages of iron meteorites, as derived from the isotopic composition of potassium and the production rates of cosmogenic nuclides in the past. Radioactive dating (International Atomic Energy Agency, Vienna).

Voshage, H., Feldmann, H. (1978) Investigations of cosmic-ray produced nuclides in iron meteorites, 1. measurement and interpretation of rare gas concentrations. *Earth and Planetary Science Letters* **39**, 25-36.

Wagner, G., Laj, C., Beer, J., Kissel, C., Muscheler, R., Masarik, J., Synal, H.A. (2001) Reconstruction of the paleoaccumulation rate of central Greenland during the last 75 kyr using the cosmogenic radionuclides ^{36}Cl and ^{10}Be and geomagnetic field intensity data. *Earth and Planetary Science Letters* **193**, 515-521.

Wallner, A., Arazi, A., Faestermann, T., Knie, K., Korschinek, G., Maier, H.J., Nakamura, N., Rühm, W., Rugel, G. (2004) ^{41}Ca-a possible neutron specific biomarker in tooth enamel. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **223-224**, 749-764.

Wallner, A., Rühm, W., Rugel, G., Nakamura, N., Arazi, A., Faestermann, T., Knie, K., Maier, H.J., Korschinek, G. (2010a) ^{41}Ca in tooth enamel. Part I: a biological signature of neutron exposure in atomic bomb survivors. *Radiation Research* **174**, 137-145.

Wallner, A., Forstner, O., Golser, R., Korschinek, G., Kutschera, W., Priller, A., Steier, P., Vockenhuber, C. (2010b) Fluorides or hydrides? 41Ca performance at VERA's 3-MV AMS facility. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **268**, 799-803.

Wang, L., Ku, T.L., Luo, S., Southon, J.R., Kusakabe, M. (1996) ^{26}Al-^{10}Be systematics in deep-sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**(1), 109-119.

Wang, D., Lin, Y., Liu, X., Ju, Y. (2003) Cosmic-ray exposure histories of two Antartic meteorites from Chinese collections and the Guangmingshan and Zhuanghe chondrites. *Science in China D* **46** (12), 1236-1240.

Waters, M.R., Stafford, T.W. (2007) Redefining the age of clovis: implications for the peopling of the Americas, *Science* **315**, 1122-1126.

Weiss, R. F. (1970) The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater. *Deep-Sea Research* **17**, 721–735.

Weiss, R.F. (1971) Solubility of helium and neon in water and seawater, *Journal of Chemical and Engineering Data* **16**(2), 235-241.

Welten, K.C., Linder, L., Alderliesten, C., van der Borg, K. (1999) Terrestrial ages of ordinary chondrites from the Lewis Cliff stranding area, East Antarctica. *Meteoritics and Planetary Science* **34**, 559-569.

Welten, K.C., Bland, P.A., Russell, S.S., Grady, M.M., Caffee, M.W., Masarik, J., Jull, A.J.T., Weber, H.W., Schultz, L. (2001a) Exposure age, terrestrial age and pre-atmospheric radius of the Chinguetti mesosiderite: Not part of a much larger mass. *Meteoritics and Planetary Science* **36**, 939-946.

Welten, K.C., Nishiizumi, K., Masarik, J., Caffee, M.W., Jull, A.J.T., Klandrud, S.E., Wieler, R. (2001b) Cosmic-ray exposure history of two Frontier Mountain H-chondrite showers from spallation and neutron-capture products. *Meteoritics and Planetary Science* **36**, 301-317.

Welten, K.C., Nishiizumi, K., Finkel, R.C., Hillegonds, D.J., Jull, A.J.T., Franke, L., Schultz, L. (2004) Exposure history and terrestrial ages of ordinary chondrites from the Dar al Gani region, Libya. *Meteoritics and Planetary Science* **39**, 481-498.

Welten, K.C., Nishiizumi, K., Caffee, N.W., Hillegonds, D.J., Johnson, J.A., Jull, A.J.T., Wieler, R., Folco, L. (2006) Terrestrial ages, pairing, and concentration mechanism of Antarctic chondrites from Frontier Mountain, Northern Victoria Land. *Meteoritics and Plantary Science* **41** (7), 1081-1094.

Welten, K.C., Hillegonds, D.J., Masarik, J., Nishiizumi, K. (2007) Cosmogenic ^{41}Ca in diogenites: Production rates, pre-atmospheric size and terrestrial ages. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **259**, 653-662.

Welten, K.C., Caffee, M.W., Hillegonds, D.J., McCoy, T.J., Masarik, J., Nishiizumi, K. (2011) Cosmogenic radionuclides in L5 and LL5 chondrites from Queen Alexandra Range, Antarctica: Identification of a large L/LL5 chondrite shower with a preatmospheric mass of approximately 50,000 kg. *Meteoritics and Planetary Science* **46** (2), 177-198.

Wendt, K., Blaum, K., Diel, S., Geppert, C., Kuschnik, A., Müller, P., Trautmann, N., Nörtershäuser, W., Bushaw, B.A. (2000) Selective ultratrace analysis of 41Ca by laser resonance ionization. *Hyperfine Interactions* **127** (1-4), 519-522.

Westaway, K.E., Morwood, M.J., Roberts, R.G., Zhao, J., Sutikna, T., Saptomo, E.W., Rink, W.J. (2007) Establishing the time of initial human occupation of Liang Bua, western Flores, Indonesia. *Quaternary Geochronology* **2**(1-4), 337-343.

Westmeier, W. (1992) Techniques and problems of low-level gamma-ray spectrometry. *Applied Radiation and Isotopes* **43**(1-2), 305-322.

White, D., Fülöp, R.H., Bishop, P. Mackintosh, A., Cook, G. (2011) Can in-situ cosmogenic ^{14}C be used to assess the influence of clast recycling on exposure dating of ice retreat in Antarctica? *Quaternary Geochronology* **6** (3-4), 289-294.

Wieler, R., Beer, J., Leya, I. (2011) The galactic cosmic ray intensity over the past 106-109 years as recorded by cosmogenic nuclides in meteorites and terrestrial samples. *Space Science Reviews* DOI: 10.1007/s11214-011-9769-9.

Wilhelmová, L., Tomásek, M., Stukheil, K. (1994) The measurement of low concentrations of Kr-85 in atmospheric air samples. *Biological Trace Element Research* **43-45** (1), 725-730.

Williams-Thorpe, O., Jenkins, D.G., Jenkins, J., Watson, J.S. (1995) Chlorine-36 dating and the bluestones of Stonehenge. *Antiquity* **69**, 1019-1020.

Wiza, J.L. (1979) Microchannel plate detectors. *Nuclear Instruments and Methods* **162**, 587-601.

Wolf, R.A., Farley, K.A., Silver, L.T. (1996) Helium diffusion and low-temperature thermochronometry of apatite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**(21), 4231-4240.

Wolfli, W. (1987). Advances in accelerator mass spectrometry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **29**, 1-13.

Wolkowinsky, A.J., Granger, D.E. (2004) Early Pleistocene incision of the San Juan River, Utah, dated with ^{26}Al and ^{10}Be. *Geology* **32**, 749-752.

Wooller, M.J., Swain, D.L., Ficken, K.J., Agnew, A.D.Q., Street-Perrott, F.A., Eglinton, G. (2003) Late quaternary vegetation changes around lake Rutundu, Mount Kenya, East Africa: evidence from grass cuticles, pollen and stable carbon isotopes. *Journal of Quaternary Scienc*e **18** (1), 3-15.

Xu, S., Dougnas, A.B., Freeman, S.P.H.T., Schnabel, C., Wilcken, K.M. (2010) Improved ^{10}Be and ^{26}Al-AMS with a 5 MV spectrometer. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **268**, 736-738.

Yanai, K. (1978) First meteorites found in Victoria Land, Antarctica, December 1976 and January 1977. *Memoirs of National Institute of Polar Resarch* **8**, 51-69.

Yanase, S., Oi, T. (2011) H/D isotope effects accompanying electrolysis of water as studied by molecular orbital calculations. *The Journal of Computer Chemistry, Japan*. DOI: 10.2477/JCCJ.h2302.

Yang, Y., Wang, T. (1997) Fourier transform Raman spectroscopic characterization of humic substances. *Vibrational Spectroscopy* **14**, 105–12.

Yatsevich, I., Honda, M. (1997) Production of nucleogenic neon in the Earth from natural radioactive decay. *Journal of Geophysical Research* **102**(B5), 10291-10298.

Yiou, F., Raisbeck, G.M., Bourles, D., Lorius, C., Barkov, N.I. (1985) ^{10}Be in ice at Vostok Antarctica during the last climatic cycle. *Nature* **316**, 616-617.

Yiou, F., Raisbeck, G.M.,Baumgartner, S., Beer, J., Hammer, C., Johnsen, S., Jouzel, J., Kubik, P.W., Lestringuez, J., Stiévenard, M., Suter, M., Yiou, P. (1997) Beryllium 10 in the Greenland Ice Core Project ice core at Summit, Greenland. *Journal of Geophysical Research* **102**, 26783-26794.

Yizhaq, M., Mintz, M., Cohen, I., Khalaily, H., Weiner, S., Boaretto, E. (2005) Quality controlled radiocarbon dating of bones and charcoal from the early pre-pottery Neolithic B (PPNB) of Motza (Israel). *Radiocarbon* **47** (2), 193-206.

Yokoyama, Y., Reyss, J.L., Guichard, F. (1977) Production of radionuclides by cosmic rays at mountain altitudes. *Earth and Planetary Science Letters* **36** (1), 44-50.

Yokoyama, Y., Guihard, F., Reyss, J.L., Van, N.H. (1978) Oceanic residence times of dissolved beryllium and aluminium deduced from cosmogenic tracers ^{10}Be and ^{26}Al. *Science* **201**, 1016-1017.

You, C.F., Lee, T., Li, Y.H. (1989) The partition of Be between soil and water. *Chemical Geology* **77**(2), 105-118.

Zazula, G.D., Hare, P.G., Storer, J.E. (2009) New radiocarbon-dated vertebrate fossils from Herschel island: Implications for the palaeoenvironments and glacial chronology of the Beaufort Sea Coastlands. *Arctic* **62** (3), 273-280.

Zehfuss, P.H., Bierman, P.R., Gillespie, A.R., Burke, R.M., Caffee, M.W. (2001) Slip rates of the Fish Springs fault, Owens Valley, California, deduced from cosmogenic ^{10}Be and ^{26}Al and soil development on fan surfaces. *Geological Society of America Bulletin* **113** (2), 241-255.

Zhang, M., Frape, S.K., Love, A.J., Herczeg, A.L., Lehmann, B.E., Beyerle, U., Purtschert, R. (2007) Chlorine stable isotope studies of old groundwater, southwestern Great Artesian Basin, Australia. *Applied Geochemistry* **22**(3) 557-574.

Zhou, W., Donahue, D.J., and Jull, T.A.J. (1997) Radiocarbon AMS dating of pollen concentrated from eolian sediments: Implications for monsoon climate change since the late Quaternary. *Radiocarbon* **39**(1), 19–26.

Zhou, W., Zheng, Y., Meyers, P.A., Jull, A.J.T., Xie, S. (2010) Postglacial climat-change record in biomarker lipid compositions of the Hani peat sequence, northeastern China. *Earth and Planetary Science Letters* **294**, 37-46.

Zreda, M.G., Phillips, F.M., Smith, S.S. (1990) Cosmogenic ^{36}Cl dating of geomorphic surfaces (Informe H90-1, New Mexico Institute of Mining and Technology, Socorro).

Zreda, M.G., Phillips, F.M. (1995) Insights into alpine moraine development from cosmogenic ^{36}Cl buildup dating. *Geomorphology* **14**(2), 149-156.

Zreda, M.G., Phillips, F.M., Elmore, D., Kubik, P.W., Sharma, P., Dorn, R.I. (1991) Cosmogenic chlorine-36 production rates in terrestrial rocks. *Earth and Planetary Science Letters* **105**, 94-109.

Zreda, M., Desilets, D., Ferré, T.P.A., Scott, R.L. (2008) Measuring soil moisture content non-invasively at intermediate spatial scale using cosmic-ray neutrons. *Geophysical Research Letters* **35**, L21402.

PROBLEMAS

1.1. Los muones de origen cósmico son fácilmente detectables en espectrómetros de centelleo, tanto en fase líquida como de NaI. El muón al atravesar el centelleador genera rayos δ, que no son otra cosa que electrones arrancados de los átomos circundantes por la carga del muón. La altura del impulso producido depende del número de rayos δ generados, o lo que es lo mismo, de la longitud de la trayectoria del muón dentro del centelleador. Describir la causa por la que este fenómeno es debido a los muones y no a los protones, en principio mucho más abundantes en la radiación cósmica.

1.2. Recurriendo a la fórmula de dilatación del tiempo de la teoría especial de la relatividad, calcular la vida media de un muón de 40 GeV (la masa del muón en reposo es de 105,7 MeV/c^2 y su vida media 2,2 μs).

1.3. Teniendo en cuenta el muón del problema anterior, calcular cuantos km recorre en el vacío en la vida media calculada.

1.4. La vida media de un neutrón en reposo es 886 s y su masa 939,6 MeV/c^2. Calcular la vida media cuando su energía cinética es de 100 MeV.

1.5. Teniendo en cuenta el neutrón del problema anterior, calcular cuantos km recorre en el vacío en la vida media calculada.

1.6. Una muestra de ^{14}C tiene una actividad de 3 Bq, determinar su actividad dentro de 2 ka.

1.7. La proporción de $[^{14}C]=^{14}C/^{12}C$ del patrón de ácido oxálico I es $1{,}238\times10^{-12}$, calcular, sabiendo que $^{13}C/^{12}C=[^{13}C]=0{,}011224$, la proporción $^{14}C/C$ en la madera de 1840-1860 en esa fecha, sin influencia de la revolución industrial.

1.8. Calcular el número de átomos de ^{14}C que contiene 1 g de acido acético ($C_2H_4O_2$) de vinagre de uva.

1.9. Calcular el número de átomos de ^{14}C que contiene 1 g de bioetanol (C_2H_6O) procedente de caña de azúcar.

1.10. Asumiendo que el periodo de semidesintegración del ^{14}C es 5.730 a, calcular el tiempo necesario para que el porcentaje de ^{14}C disminuya en un 33%. Realizar el mismo cálculo utilizando el periodo de semidesintegración de Libby (5.568 a). Calcular la discrepancia entre las dos edades calculadas.

1.11. Calcular el porcentaje en que ha disminuido el ^{14}C en una muestra si esta dejó de incorporar ^{14}C hace 500 a.

1.12. Calcular cuanto tiempo tardan en desintegrarse la mitad de los átomos de ^{14}C en 1 mg de glucosa ($C_6H_{12}O_6$).

1.13. El cilindro de muestra de un contador Geiger-Müller modificado tipo Libby es de 30 cm de diámetro y 40 de altura. Si se ha conseguido impregnar la mitad del interior del cilindro con 10 μm de espesor de grafito procedente de la reducción de dióxido de carbono, resultado de la combustión de esparto actual. Sabiendo que la densidad del grafito es 2,10 g cm^{-3}, calcular la cantidad total de

muestra depositada en el cilindro, el número total de átomos de ^{14}C y la actividad total de la muestra.

1.14. Se ha sintetizado 10 g benceno (C_6H_6) a partir de una muestra de carbón vegetal actual. Calcular el número de átomos de ^{14}C de la muestra y su actividad. Sabiendo que la eficiencia de recuento del ^{14}C en el contador de centelleo para una ventana determinada es del 54%, determinar la tasa de recuento del contador para dicha ventana ignorando el fondo.

1.15. Suponiendo que el carbón vegetal analizado en el problema anterior proporciona una tasa de recuento de 33,6 cpm, determinar su antigüedad.

1.16. Un contador proporcional de volumen 2 litros se rellena con metano a 2 atm a temperatura ambiente de 22ºC. Determinar el número de átomos de ^{14}C y la actividad total del gas.

1.17. Calcular la edad radiocarbónica convencional de una muestra de carbón vegetal que contiene el 76% del ^{14}C inicial y ha sido medida el 20 de agosto del 2012.

1.18. Se han preparado 3 muestras del mismo volumen en idénticas condiciones. Una muestra de fondo que proporciona 10,3 cpm, una muestra patrón de ácido oxálico (106,4 dpm) que proporciona una tasa de recuento en la misma ventana de 46,4 cpm y una muestra problema que proporciona en la misma ventana 31 cpm. Obtener la edad radiocarbónica de Libby. Asimismo obtener la edad radiocarbónica convencional si la medida se realizó el 1 de enero de 2010.

1.19. Se han realizado 10 medidas de la edad radiocarbónica convencional de una muestra parcialmente fosilizada de mandíbula de uro. Los resultados son t=13.400, 13.512, 14.003, 14.054, 13.804, 14.178, 13.245, 13.903, 13.492, 13.888 BP. Calcular la media y la desviación típica. Indicar la ecuación de la Gaussiana correspondiente a la distribución de probabilidad.

1.20. Calcular la variación de la concentración isotópica $\delta^{13}C$ de una muestra de pino mediterráneo cuya concentración $^{13}C/^{12}C$ medida en un espectrómetro de masas es 0,01231. Seguidamente, obtener la corrección que hay que aplicar a la actividad de ^{14}C por fraccionamiento isotópico.

1.21. Se ha realizado un ciclo de 10 medidas de 2 h cada una para una muestra arqueológica de radiocarbono y para un fondo. Para la muestra se han obtenido las tasas de recuento 9,2/9,5/9,1/9,2/9,7/9,2/9,5/9,3/9,7/9,0 cpm y para el fondo 8,7/8,5/8,4/8,8/8,9/8,3/8,5/8,8/9,0/8,5 cpm. Suponiendo que el fondo sigue una distribución de Gauss, calcular la tasa de recuento del ^{14}C y su desviación típica. Demostrar si es estadísticamente significativa la medida. En caso de serlo, hallar la edad radiocarbónica convencional y su incertidumbre para una eficiencia de recuento del ^{14}C si la medida de un patrón de ácido oxálico de actividad 4 dpm proporciona las tasa de recuento 10,2 cpm después de 2 días de medida, la cual se realizó el 1 enero del 2001.

1.22. Se ha realizado un ciclo de 10 medidas de 12 h cada una para una muestra arqueológica de radiocarbono y para un fondo. Para la muestra se han obtenido las tasas de recuento 79,1/78,9/79,1/79,2/79,7/79,2/79,5/79,3/79,7/79,0 cpm y para el fondo 1,7/1,5/1,4/1,8/1,7/1,5/1,5/1,8/1,5/1,5 cpm (mucho más bajo que en el problema anterior). Suponiendo que el fondo sigue una distribución de Gauss, calcular la tasa de recuento del ^{14}C y su desviación típica. Demostrar si es estadísticamente significativa la medida. En caso de serlo, hallar la edad radiocarbónica convencional y su incertidumbre para una eficiencia de recuento del ^{14}C si la medida de un patrón de ácido oxálico de actividad 180 dpm proporciona las tasa de recuento 100,2 cpm después de 2 días de medida, la cual se realizó el 1 enero del 2001.

1.23. Calcular la actividad en dpm/g de ^{12}C de el patrón de acido oxálico I ($H_2C_2O_4$).

1.24. La edad radiocarbónica convencional medida para la muestra OxA-1549 procedente de una rama de olivo indicadora, entre las cenizas de la erupción del volcán Thera, es 3460±80 BP (Friedrich y col., 2006). Obtener la edad calibrada con el programa CALIB.

1.25. La edad radiocarbónica convencional de la Sábana Santa de Turín medida por Damon y col. (1989) ha sido 691±31 BP. Calcular utilizando el programa CALIB la edad calibrada.

1.26. Un AMS es capaz de medir muestras actuales de grafito de 1 μg. Calcular la masa mínima que es capaz de medir en una muestra de 40.000 a.

1.27. Mediante un proceso de enriquecimiento controlado se ha conseguido aumentar 3 veces la concentración de ^{14}C en una muestra. Obtener en años cuanto ha aumentado la edad máxima que se podía datar por medios radiométricos.

1.28. Una muestra de 1 litro de agua contiene 1 TU, calcular la actividad de tritio por litro.

1.29. Las medidas de la muestra ITW-1-7 de un acuífero de Cape Cod (Massachusetts) (Solomon y col., 1995) proporcionaron los siguientes valores: $R_{atm} = 1{,}384 \times 10^{-6}$ $R_{tot} / R_{atm} = 1{,}106$, S=6 ‰, α=0,983, $C_{tot}(He) = 48{,}2$ μcm^{3}STPkg^{-1}, $[^3H] = 12{,}7$ TU. Calcular la edad de la muestra sin tener en cuenta las aportaciones de ^3He del terreno circundante, es decir, aplicando la Ecuación (1.48).

1.30. Estimar la actividad específica de ^{36}Cl por litro de un agua fósil de un acuífero cuya proporción $^{36}Cl/Cl$ es de 10^{-15}. Tener para ello en cuenta que la solubilidad del cloro gas en agua a presión atmosférica es 7 g L^{-1}.

1.31. El agua fósil de un acuífero contiene 200 mg L^{-1} de cloro. Teniendo en cuenta que la proporción $^{36}Cl/Cl$ en átomos es 30×10^{-15}. Calcular el número de átomos de ^{36}Cl y la actividad de 1 L de agua.

1.32. Determinar la edad de una muestra de agua de un acuífero cuyas concentraciones de ^{36}Cl en la medida, en la zona de recarga y como consecuencia de la activación del ^{35}Cl por neutrones lentos son respectivamente: 50×10^{-15}, 500×10^{-15}, 10×10^{-15}.

1.33. Calcular la concentración [^{39}Ar] atmosférica sabiendo que la actividad específica del ^{39}Ar en el aire por litro de argón es 0,121 dpm L^{-1}.

1.34. Tras la pulverización catódica con iones de cesio de una muestra de AgI, se obtiene una corriente de iones I^- de 3 μA. Calcular el número de iones por segundo que podrían contarse en un detector con eficiencia de detección del 50%. Obtener la tasa de recuento del detector en el caso de que sólo se cuenten iones $^{129}I^-$, sabiendo que la proporción [^{129}I]= $^{129}I/I$ es 10^{-9}.

1.35. Calcular la edad del agua termal aislada de los pozos salinos de Mobara (Japón) sabiendo que las muestras de agua recogida poseen una concentración media de [^{129}I]=$2{,}33\times10^{-13}$. Asumir que no existen otras contribuciones de ^{129}I, salvo las de en su día de la zona de recarga, con una concentración estimada de [^{129}I]=$1{,}5\times10^{-12}$.

1.36. Suponiendo que el ^{32}P se encuentra en equilibrio secular con el ^{32}Si, calcular el número de átomos de ^{32}Si en una muestra si la actividad de ^{32}P es 0,1 Bq.

1.37. La actividad del ^{32}P ordeñado una muestra de ^{32}Si en equilibrio secular con su radionucleido hijo es de 0,1 Bq. Determinar la actividad de ^{32}P en la muestra de ^{32}Si transcurridos de 30 días de la elución.

1.38. Determinar la proporción $^{32}P/^{32}Si$ en átomos en el equilibrio secular.

1.39. La proporción de origen cosmogénico $p_{cos}(^{22}Ne/^{21}Ne)$ de una condrita CO es 1,1. Teniendo en cuenta que la concentración de ^{21}Ne en el meteorito es $7{,}17\times10^{12}$ at g^{-1}, datar el tiempo de exposición de dicho meteorito al espacio exterior.

1.40. Teniendo en cuenta que el tiempo de exposición de una condrita CO es 80 Ma, y conociendo que su concentración en ^{38}Ar es $1{,}04\times10^{12}$ at g^{-1} determinar la proporción $p_{cos}(^{22}Ne/^{21}Ne)$, haciendo uso de la ecuación de Eugster (1988).

1.41. Calcular empleando la Ecuación (1.124) el tiempo de permanencia de una L-condrita en la Antártida, sabiendo que las concentraciones de ^{10}Be y ^{14}C son $3{,}3\times10^{12}$ y $1{,}2\times10^{10}$, respectivamente.

1.42. Se pretende datar la edad del Hombre de Pekin (Homo erectus) a partir de la muestra de sedimento ZKD-8/9 (Shen y col., 2009) aplicando la relación $^{26}Al/^{10}Be$ para más de 20 m de profundidad. Teniendo en cuenta que las concentraciones de ^{26}Al y ^{10}Be en cuarzo son $C_{26}=1{,}25\times10^{6}$ at g^{-1} y $C_{10}=0{,}273\times10^{6}$ at g^{-1}, calcular: la edad de enterramiento y la tasa de erosión, teniendo en cuenta que Zhoukoudian se encuentra a latitud 39º41'N y a longitud 115º55'E y a una altitud de 120 m sobre el nivel del mar.

1.43. Las medidas por AMS de ^{14}C y ^{10}Be de una muestra ALH85-5 (76,7ºS, 159,6ºE y 1652 m) de la Antártida de Lal y Jull (1994) han proporcionado las concentraciones $C_{10}=1{,}97\times10^{5}$ at g^{-1} y $C_{14}=2{,}44\times10^{5}$ at g^{-1}.[354] (a) Datar la muestra ALH85-5 por ^{10}Be empleando el 'CRONUS-Earth Online Calculator: ^{10}Be-^{26}Al measurements'. (b) Datar la misma muestra por ^{14}C empleando la Ecuación (1.207), determinando anteriormente la tasa de producción P_{14} a partir de la Ecuación (1.204) para la posición y altitud dadas.

1.44. Las medidas por AMS de ^{14}C y ^{10}Be de una muestra de cuarzo de suelo procedente de Lawyer Road (Virginia) (38º54'N, 77º25'O, 120 m) (Lal y col., 1996) han proporcionado las siguientes concentraciones en superficie: $6{,}74\times10^{4}$ at g^{-1} (^{14}C) y $4{,}83\times10^{4}$ at g^{-1} (^{10}Be).[354] Suponiendo que la tasa de erosión es 3×10^{-5} cm a^{-1}. Determinar si coinciden las dataciones por ambos métodos.

1.45. Se desea datar el tiempo de exposición de una muestra de plagioclasa rica en calcio procedente del Monte Etna (latitud: 38ºN, altitud: 2070 m), en la que las concentraciones de calcio, potasio y cloro son 8%, 0,4% y 3 ppm, respectivamente. La concentración de ^{36}Cl en la plagioclasa es $2{,}47\times10^{5}$ at g^{-1}. Suponer una tasa de erosión nula y un contenido en uranio-torio despreciable y que las reacciones por activación neutrónica del ^{35}Cl son sólo el 8% del total.

1.46. Después del análisis por AMS del contenido de ^{53}Mn de la muestra del meteorito marciano QUE94201 (Knie y Korschinek, 2001), se ha obtenido una actividad específica de 162 dpm kg^{-1}(Fe). Determinar la concentración de ^{53}Mn en at g^{-1}(Fe).

[354] Los valores numéricos de las concentraciones han sido modificados respecto al artículo original para mayor coincidencia de los resultados de la datación.

Capítulo 2

MÉTODOS DE DATACIÓN BASADOS EN RADIONULEIDOS NATURALES DE VIDA LARGA

Entre los radioisótopos naturales de origen cosmogénico que estudiamos en el capítulo anterior aparecían algunos de periodo de semidesintegración significativamente largo, como era, por ejemplo, el caso del ^{36}Cl, de 301.000 años. Sin embargo, en este capítulo, entenderemos por radionucleidos de vida larga aquellos de periodo de semidesintegración del orden de Ga, es decir, nucleidos radiactivos que han sido capaces de subsistir en cantidades detectables desde la misma generación del Sistema Solar. En realidad, dentro de la gran familia de los radioisótopos, sólo hay unos pocos elegidos, capaces de persistir en la naturaleza desde la creación del Sistema Solar: ^{40}K ($T_{1/2}$=1,25 Ga), ^{87}Rb ($T_{1/2}$=48,8 Ga), ^{147}Sm ($T_{1/2}$=106 Ga), ^{176}Lu ($T_{1/2}$=36 Ga), ^{187}Re ($T_{1/2}$=41 Ga), ^{232}Th ($T_{1/2}$=14 Ga), ^{235}U ($T_{1/2}$=0,704 Ga), ^{238}U ($T_{1/2}$=4,47 Ga). Además de la posibilidad de emplear estos radionucleidos como relojes radiactivos, debemos señalar que son responsables directos de nuestra existencia actual en la Tierra. Sin su aportación energética a través de la desintegración radiactiva, el interior de la Tierra se habría solidificado hace millones de años, y el cese en la emisión de gases a la atmósfera procedentes de la actividad volcánica, habría implicando una pérdida de cobertura atmosférica, con consecuencias catastróficas para la vida. Este es el caso de Marte, cuya extinción en la actividad volcánica ha sido indudablemente la causa de que la atmósfera en la actualidad presente una densidad insuficiente, incompatible con la vida. De esta forma, resulta curioso percatarse de que la vida en la Tierra, tal y como la conocemos en la actualidad, haya dependido inevitablemente de las reacciones nucleares: tanto termonucleares (generadoras de la energía térmica y luminosa procedente del Sol) como las de desintegración radiactiva en el interior de la Tierra (responsables de la actividad volcánica e inductoras de la cubierta atmosférica). Así, desde el punto de vista filosófico, las reacciones nucleares fueron las responsables del origen de la vida, siendo indispensables para su sostenibilidad, y simultáneamente en el futuro, con el advenimiento de la era atómica, podrían ser una de las causas de su extinción.

Por lo general, la datación basada en el empleo de radioisótopos naturales de vida larga precisa medir tanto la concentración del nucleido radiactivo, como también la concentración del isótopo hijo generado por la desintegración radiactiva. En muchos casos, la dificultad principal en la aplicación del método estriba en como discernir entre el isótopo de origen radiogénico del inherente a la muestra.

2.1. MÉTODO GENERAL DE DATACIÓN PARA RADIOISÓTOPOS NATURALES DE VIDA LARGA

Volviendo al símil del reloj de arena, en la datación de radioisótopos naturales de vida larga, pesaremos tanto la arena en el recipiente superior, como la arena en el recipiente inferior. El número de átomos padre P en un momento dado t viene dado por:

$$P = P_0 - N \tag{2.1}$$

en la que P_0 es el número de átomos del nucleido padre en el momento inicial t=0, y N es el número de átomos que se han desintegrado. Teniendo en cuenta la ecuación de desintegración radiactiva, tenemos que:

$$P = P_0\left(1 - \mathrm{e}^{-\lambda t}\right) \tag{2.2}$$

en la que λ es la constante de desintegración radiactiva del radioisótopo que estemos considerando. Ahora bien, el problema que plantea la aplicación directa de la Ecuación (2.2) para realizar dataciones es que tanto t como P_0 suelen ser desconocidos. Un forma de solucionar el problema es la posibilidad de estimar el número de átomos que se han desintegrado, es decir, N. En ese caso, tendríamos que:

$$P_0 = N\,\mathrm{e}^{\lambda t} \tag{2.3}$$

de donde, sustituyendo (2.3) en (2.2) obtendríamos:

$$P = N\left(\mathrm{e}^{\lambda t} - 1\right) \tag{2.4}$$

Por lo que se refiere al nucleido hijo, el número de átomos H, transcurrido un tiempo t, vendrá dado por:

$$H = H_0 + H_R \tag{2.5}$$

en la que H_0 son el número de átomos del nucleido hijo inherentes a la roca y H_R los de origen radiogénico. Puesto que H_R debe coincidir con el número de átomos del nucleido padre que se han desintegrado, es decir, N, tenemos que:

$$H = H_0 + N\left(\mathrm{e}^{\lambda t} - 1\right) \tag{2.6}$$

Despejando ahora t en la Ecuación (2.6), llegamos a:

$$t = \frac{1}{\lambda}\ln\left(\frac{H - H_0}{N} + 1\right) \tag{2.7}$$

En el caso de tomar muestras de minerales diferentes de una misma roca magmática, los valores de H_0 y N deben verificar la Ecuación (2.6), independientemente del mineral tomado. Definiremos el diagrama de isócronas[355] P-H como el resultante de representar los valores P (eje de abscisas) y H (eje de ordenadas) para distintos minerales de una misma roca. En circunstancias normales, la curva resultante del ajuste del diagrama de isócronas debería ser una recta, cuya pendiente es m=exp(λt)-1. Después de realizar un ajuste lineal por mínimos cuadrados a los puntos del diagrama de isócronas, la edad de la roca resultaría ser:

$$t = \frac{1}{\lambda}\ln\left(m + 1\right) \tag{2.8}$$

[355] El término isócrona da a entender que los minerales componentes de la roca de la que se extraen las distintas muestras, se formaron en la misma etapa. Sin embargo, sus concentraciones de ^{87}Rb y ^{87}Sr difieren de unos minerales a otros.

Asimismo, del ajuste de los puntos en el diagrama de isócronas podemos deducir el valor de H_0, que no es otro que el de la intersección de la recta ajustada con el eje de ordenadas.

Para que el método del diagrama de isócronas proporcione resultados satisfactorios en una datación, la historia de la roca debe verificar que la roca no haya perdido átomos de *P* o *H* excepto aquellos atribuibles a la desintegración radiactiva. En esencia, la roca debe caracterizarse por ser un sistema cerrado, en el que los minerales sean capaces de retener y simultáneamente dejar de incorporar átomos de los nucleidos padre e hijo durante todo el tiempo *t*. Por ejemplo, en el caso de rocas magmáticas intrusivas,[356] el proceso de enfriamiento tiene lugar muy lentamente, por lo que cabe la posibilidad de que parte de los átomos del nucleido hijo puedan escapar antes de solidificarse, falseando la edad real de la roca.

Evidentemente, al tratar de encontrar la ecuación de la recta que mejor se ajusta a los puntos del diagrama de isócronas, entramos directamente en el terreno de la estadística. Por un lado, deberemos tener en cuenta los errores analíticos de las medidas de cada uno de los puntos con el fin de determinar la pendiente de la recta que mejor se ajusta a los puntos. Por otro, en ocasiones, nos veremos obligados a descartar ciertos puntos inadecuados para realizar el ajuste. El saber discernir a la hora de realizar el ajuste, que puntos son los adecuados y cuales no, no es una tarea en absoluto trivial.

La forma de realizar el ajuste más directa consideraría un ajuste lineal por mínimos cuadrados. Sin embargo, puesto que cada punto posee cierta incertidumbre en la medida, la forma adecuada de abordar el problema consiste en ponderar cada uno de los puntos en función de su barra de error. Son muchos los autores que se han ocupado de estudiar el problema. Entre ellos destacaremos los trabajos de York (1967, 1968), Cameron y col. (1981) y Powell y col. (2002). El programa ISOPLOT 3.0 desarrollado por Ludwig (2003), y ejecutable bajo el entorno de Microsoft Excel, permite resolver todas estas dificultades (además de otras muchas particularidades sobre los diagramas de isócronas de diferentes radioisótopos) de forma automatizada.[357]

2.2. EL MÉTODO DE DATACIÓN DEL RUBIDIO-ESTRONCIO

El isótopo radiactivo ^{87}Rb se manifiesta en la naturaleza con una proporción isotópica tan alta como un 27,8%, lo que facilita su detección por medios radiométricos. Una sencilla prueba en este sentido consistiría en disolver cloruro de rubidio (RbCl) en agua, e incorporar la disolución a un cóctel centelleador, para su medida por centelleo líquido. Puede comprobarse que únicamente 1 g de RbCl proporciona una tasa de recuento muy por encima del fondo, de unas 620 cpm. Por ello, no es de extrañar que el ^{87}Rb pudiera identificarse como isótopo radiactivo natural relativamente pronto (Hemmendinger y Smythe, 1937).[358] A ese mismo año de 1937 corresponde el descubrimiento de Mattauch (1937) de que el estroncio separado químicamente de una muestra de mica con alto contenido en rubidio,[359] es esencialmente el nucleido hijo del ^{87}Rb, es decir ^{87}Sr. Estos dos trabajos permitieron a Hahn y Walling (1937) postular casi inmediatamente la posibilidad de usar del sistema ^{87}Rb-^{87}Sr como reloj radiactivo para la datación de minerales.

El rubidio pertenece al grupo de los metales alcalinos junto con el litio, sodio, potasio, cesio y francio. Posee, por tanto, una gran similaridad química con el potasio, al cual puede sustituir en ocasiones en ciertos minerales (micas).[360]

---

[356] Las rocas intrusivas o plutónicas se caracterizan por cristalizar lentamente en ambiente geológico (de alta presión y temperatura).

[357] http://www.bgc.org/isoplot_etc/IsoplotEx3ReadMe.pdf ; http://www.bgc.org/isoplot_etc/Isoplot3betaManual.pdf

[358] Para la detección de la emisión radiactiva del ^{87}Rb, Hemmendinger y Smythe (1937) emplearon un contador Geiger.

[359] La lepidolita es una mica (grupo de los silicatos) que presenta rubidio en abundancia con cierta frecuencia. Su forma química es $Rb(Li,Al)_3(Si,Al)_4O_{10}(F,OH)_2$. El rubidio como elemento fue descubierto en la lepidolita en 1861 por R. Bunsen y G. Kirchhoff. El rubidio debe su nombre a las dos lineas rojas características de su espectro de emisión.

El estroncio pertenece (junto al berilio, magnesio, calcio, bario y radio) al grupo de los metales alcalinotérreos en la tabla periódica. Es por ello que el estroncio puede reemplazar químicamente al calcio en ciertos minerales (plagioclasas[361], apatitas[362] y carbonatos cálcicos[363]).

La proporción Rb/Sr en las rocas magmáticas puede variar entre un valor de 0,06 (para el basalto) y 1,7 (para granitos de bajo contenido en calcio). La Tabla 2.1 muestra las concentraciones medias en ppm de rubidio y estroncio en algunas rocas magmáticas y sedimentarias (Turekian y Wedephl, 1961).

Tabla 2.1. Concentración (ppm) de rubidio y estroncio en distintos tipos de rocas

Tipo de roca	Concentración Rb (ppm)	Concentración Sr (ppm)
Ultramáfica	0,2	1
Basáltica	30	465
Granítica con alto contenido en calcio	110	440
Granítica con bajo contenido en calcio	170	100
Sienita[364]	110	200
Pizarra[365]	140	300
Arenisca[366]	60	20
Carbonatos	3	610
Carbonatos de las profundidades marinas	10	2000
Arcillas de las profundidades marinas	110	180

La Tabla 2.2 muestra las abundancias isótopos naturales del rubidio y el estroncio, aunque los porcentajes del estroncio pueden variar dependiendo del ^{87}Sr de origen radiogénico, generado como consecuencia de la desintegración del ^{87}Rb.

[360] Entre las micas en las que se puede encontrar rubidio sustituyendo al potasio tenemos (aparte de la anteriormente mencionada lepidolita): la moscovita ($KAl_2(AlSi_3O_{10})(F,OH)_2$), biotita ($K(Mg,Fe)_3AlSi_3O_{10}(F,OH)_2$) y la flogopita ($K(Mg,Fe,Mn)_3Si_3AlO_{10}(F,OH)_2$). La polucita (del grupo de los silicatos alumínicos) también destaca como mineral que puede contener cantidades importantes de rubidio en su red cristalina.

[361] Las plagioclasas son un subgrupo de los silicatos de fórmula química genérica $(Na,Ca)(Si,Al)_3O_8$. Entre las plagioclasas más conocidas tenemos: la oligoclasa, la andesina y la labradorita.

[362] Las apatitas son un subgrupo de los fosfatos de fórmula química genérica $Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$. Entre las apatitas más destacables tenemos: la fluorapatita, la cloroapatita y la hidroxiapatita.

[363] Los carbonatos cálcicos son un subgrupo de los carbonatos de fórmula química $CaCO_3$. Entre los carbonatos cálcicos más conocidos están la calcita y el aragonito.

[364] La sienita es una roca magmática intrusiva constituida fundamentalmente por minerales como los feldespatos, plagioclasas, albitas.

[365] La pizarra es una roca metamórfica formada por la compactación de arcillas. Sus minerales constituyentes son las micas, el cuarzo, la cordierita y la andalucita.

[366] La arenisca es una roca sedimentaria. Sus gránulos pueden ser fragmentos de minerales (cuarzo, feldespato, mica o calcita) o de roca.

Tabla 2.2. Abundancia isotópica de rubidio y estroncio en la naturaleza (Faure y Mensing, 2005)

Rubidio (número másico)	Rubidio abundancia (%)	Estroncio (número másico)	Estroncio abundancia (%)
85	72,1654	84	0,56
87	27,8346	86	9,87
		87	7,04
		88	82,53

2.2.1. Esquema de desintegración del ^{87}Rb

El ^{87}Rb experimenta desintegración β pura, pasando al isótopo estable ^{87}Sr, en una transición de 282,3 keV (Fig.2.1). El periodo se semidesintegración adoptado por geólogos es de $4{,}88\times10^{10}$ años (48,8 Ga) (Neumann y Huster, 1974; Davis y col., 1977; Steiger y Jäger, 1977), mientras que el empleado por físicos y químicos dedicados a la metrología de radionucleidos es sensiblemente diferente $4{,}75\times10^{10}$ años (KAERI, 2012).[367]

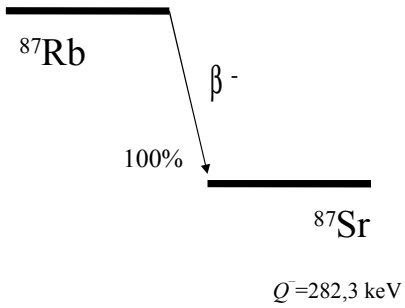


Fig.2.1. Esquema de desintegración del ^{87}Rb

2.2.2. Datación por el método del Rb-Sr

Denotando la concentración del isótopo X como [X], siendo ésta la proporción entre X y ^{86}Sr, obtenemos de la Ecuación (2.6) la expresión:

$$\left[{}^{87}\mathrm{Sr}\right]=\left[{}^{87}\mathrm{Sr}\right]_0+\left[{}^{87}\mathrm{Rb}\right]\left(\mathrm{e}^{\lambda t}-1\right) \tag{2.9}$$

Desarrollando en serie de Taylor exp(λt), y asumiendo que $(\lambda t)^2 << \lambda t$, llegamos a:

$$\left[{}^{87}\mathrm{Sr}\right]=\left[{}^{87}\mathrm{Sr}\right]_0+\left[{}^{87}\mathrm{Rb}\right]\lambda\, t \tag{2.10}$$

Según Faure y Mensing (2005), siempre que $0{,}7<[^{87}\mathrm{Rb}]<0{,}8$, podemos emplear la expresión:

$$\left[{}^{87}\mathrm{Sr}\right]=\left[{}^{87}\mathrm{Sr}\right]_0+2{,}90\times p\left(\frac{\mathrm{Rb}}{\mathrm{Sr}}\right)\lambda\, t \tag{2.11}$$

[367] Otros valores publicados son: $5{,}0\times10^{10}$ años (Aldrich y col., 1953), $5{,}56\times10^{10}$ años (Akatsu, 1981), $4{,}97\times10^{10}$ años (Kossert, 2003).

en la que [^{87}Rb] se ha sustituido por $\left\{p_{nat}\left(^{87}\mathrm{Rb}\right)P_{\mathrm{at}}\left(\mathrm{Sr}\right)\right\}/\left\{p_{nat}\left(^{86}\mathrm{Sr}\right)P_{\mathrm{at}}\left(\mathrm{Rb}\right)\right\}$ p(Rb/Sr) = 2,9× p(Rb/Sr),[368] siendo P_{at} los pesos atómicos, p_{nat} la abundancia natural de cada isótopo y p(Rb/Sr) la proporción de rubidio y estroncio. Despejando el tiempo t (en años) en la Ecuación (2.9) obtenemos:

$$t=\frac{1}{1{,}42\times10^{-11}}\ln\left(\frac{\left[^{87}\mathrm{Sr}\right]-\left[^{87}\mathrm{Sr}\right]_0}{\left[^{87}\mathrm{Rb}\right]}+1\right) \tag{2.12}$$

Una Ecuación como (2.12) sería la adecuada cuando se dispone de una o varias muestras de un único mineral, en la que la datación por el método de Rb-Sr pasaría por medir [^{87}Sr] y [^{87}Rb], además de poder estimar [^{87}Sr]$_0$. En caso de poderse extraer varias muestras de minerales en diferentes etapas de la roca, lo más común es recurrir a un diagrama de isocronas [^{87}Sr]-[^{87}Rb]. De la pendiente de la recta ajustada a los puntos de cada muestra puede deducirse la edad de la roca, mientras que de la intersección con el eje de ordenadas se obtiene [^{87}Sr]$_0$.

Podemos obtener el lapso de datación teórico (1-99%) para el ^{87}Rb adaptando la Ecuación (1.6), correspondiente al ^{14}C, para la que tomaremos el valor de la constante de desintegración correspondiente al ^{87}Rb, es decir, λ=1,42×10^{-11} a^{-1}. La ecuación:

$$t=7{,}04\times10^{10}\times\ln\left(\frac{100}{\%}\right) \tag{2.13}$$

proporciona un intervalo para el lapso teórico de datación entre 0,7 y 320 Ga. En realidad, y para ser más precisos, podemos afirmar que el método del Rb-Sr permite realizar dataciones desde la misma generación del Sistema Solar, hace 4,5 Ga, hasta el centenar de Ma.

2.2.3. Fraccionamiento isotópico del estroncio

El valor medido de [^{87}Sr], necesario para realizar la datación, puede diferir de su verdadero valor debido al fraccionamiento isotópico que puede suceder en las distintas fases que tienen lugar hasta su medida en el espectrómetro de masas. En concreto, durante la cristalización del mineral de muestra en la roca en el momento de su formación, como consecuencia de reacciones químicas de intercambio del estroncio posteriores a la formación de la roca, o también durante la separación de los distintos isótopos del estroncio en el espectrómetro de masas. Con el fin de corregir el fraccionamiento isotópico en general, independientemente de su origen, Faure y Hurley (1963) han propuesto multiplicar el valor medido de [^{87}Sr] por el factor f, cuyo valor se calcula mediante la expresión:

$$f=\frac{M}{\left(M+0{,}1194\right)/2} \tag{2.14}$$

en la que M es el valor medido para la relación ^{86}Sr/^{88}Sr y 0,1194 es el valor aceptado por Subcomisión de Geocronología de la IUGS para la relación ^{86}Sr/^{88}Sr (Steiger y Jäger, 1977). El dos en el cociente de (2.14) refleja que la diferencia de masas entre ^{87}Sr y ^{86}Sr es la mitad que la diferencia de masas entre ^{86}Sr y ^{88}Sr.[369]

[368] El valor 2,89 se obtiene de (0,2783×87,62)/(0,0986×85,47).

[369] Hart y Zindler (1989) han desarrollado una ley exponencial para corregir el fraccionamiento isotópico, aunque su aplicación no es muy frecuente entre los geólogos.

Los trabajos dedicados a dilucidar el porcentaje de fraccionamiento isotópico debido a causas naturales en el proceso de formación de la roca no son en absoluto escasos. Podemos destacar, por ejemplo, el estudio de Krabbenhöft y col. (2010) sobre fraccionamiento isotópico del estroncio en la formación de carbonatos. Para evaluar el fraccionamiento inducido por el espectrómetro de masas, Krabbenhöft y col. (2010) han empleado un doble trazador de ^{86}Sr y ^{88}Sr, consiguiendo determinar dos valores independientes para las relaciones $^{87}Sr/^{86}Sr$ y $^{86}Sr/^{88}Sr$ y, a partir de ahí, la componente de fraccionamiento isotópico de origen natural. Otro ejemplo a destacar es el estudio realizado por Ohno y col. (2008) sobre el fraccionamiento isotópico del estroncio en carbonatos de la Formación de Doushantuo (China).[370] Asimismo, son de destacar los estudios del fraccionamiento isotópico del estroncio en diversos procesos químicos como: cromatografía de intercambio iónico (Oi y col., 1992), extracciones líquido-líquido (Nishizawa y col., 1995) y reacciones de precipitación que originan peróxido de estroncio (SrO_2) (Fujii y col., 2008).[371] Como regla general, los enriquecimientos isotópicos producidos por reacciones químicas son siempre menores que el 1‰.

2.2.4. Mezclas químicas e isotópicas del estroncio

En ocasiones, como consecuencia de un proceso geológico, pueden mezclarse dos o más materiales de diferente composición química e isotópica. Ejemplos de este tipo de mezcla pueden ser: la combinación de las aguas de un afluente con un río, la desembocadura de un río en el mar, la combinación de dos tipos diferentes de sedimentos en un mismo depósito o la contaminación del magma procendente del Manto por su interacción con las rocas de la Corteza. La concentración de un determinado elemento X en una mezcla puede obtenerse de la expresión:

$$C_M(X)=C_A(X)f_A+C_B(X)(1-f_A) \tag{2.15}$$

en la que $C_M(X)$, $C_A(X)$ y $C_B(X)$ son las concentraciones del elemento X en la mezcla M y en las componentes A y B, y f_A es el parámetro de mezcla para la componente A, definido por la relación entre las componentes A y A+B. En realidad, podemos evitar el parámetro f_A, aplicando la Ecuación (2.15) a otro elemento Y. Es decir,

$$C_M(Y)=C_A(Y)f_A+C_B(Y)(1-f_A) \tag{2.16}$$

De ambas Ecuaciones (2.15) y (2.16) resulta:

$$C_M(Y)=C_M(X)\frac{C_A(Y)-C_B(Y)}{C_A(X)-C_B(X)}+\frac{C_B(Y)C_A(X)-C_A(Y)C_B(X)}{C_A(X)-C_B(X)} \tag{2.17}$$

La ventaja esencial de una Ecuación como la (2.17) es que permite obtener una representación lineal de $C_M(Y)$ en función de $C_M(X)$, para puntos característicos de muestras de mezclas diferentes con distintas proporciones de las componentes A y B, que están comprendidos entre f_A=1 y f_A=0. Puede, por tanto, determinarse f_A gráficamente como el cociente entre los segmentos MB y AB, en una gráfica concentración de Y respecto concentración de X.

---

[370] La Formación de Doushantuo es considerado uno de los yacimientos de fósiles más antiguos y mejor preservados de seres acuáticos microscópicos (entre 550-635 Ma) (Jiang y col., 2011). Los restos fósiles parecen ser inmediatamente posteriores a la conclusión de la glaciación Marinoana, que pudo tener lugar en el periodo entre hace 635 y 650 Ma, y que posiblemente cubrió de hielo la totalidad del Planeta en un episodio de Glaciación Global.

[371] El peróxido de estroncio es un agente oxidante, al igual que la lejía, que permite blanquear colorantes. Asimismo, el peróxido de estroncio se emplea en pirotecnia para conseguir un color rojo vivo en los fuegos artificiales como consecuencia de reacciones de oxidación. El estroncio metálico calentado mediante una llama se oxida en contacto con el aire formado óxido de estroncio (SrO) y nitruro de estroncio (Sr_3N_2)

Mediante la Ecuación (2.17) podemos calcular la concentración del elemento Y en una muestra en la que se encuentra una mezcla de elementos X, Y. Ambos elementos deben tener similitud química, y preferiblemente encontrarse en la misma columna de la tabla periódica, como es el caso del calcio y el estroncio.

Otro tipo de estudios más exhaustivos incluyen mezclas de isótopos, como podrían ser el ^{87}Sr y el ^{86}Sr. Por ejemplo la concentración de la mezcla $[^{87}\mathrm{Sr}]_\mathrm{M}$ tiene como resultado[372]

$$[^{87}\mathrm{Sr}]_\mathrm{M}=[^{87}\mathrm{Sr}]_\mathrm{A}\, f_\mathrm{A}\frac{C_\mathrm{A}(\mathrm{Sr})}{C_\mathrm{M}(\mathrm{Sr})}+[^{87}\mathrm{Sr}]_\mathrm{B}(1-f_\mathrm{A})\frac{C_\mathrm{B}(\mathrm{Sr})}{C_\mathrm{M}(\mathrm{Sr})} \tag{2.18}$$

2.2.5. Dataciones ficticias debidas a mezclas isotópicas del estroncio

Según han demostrado Faure y Mensing (2005), en el caso de que se produzcan mezclas isotópicas del estroncio en la realización de una datación, en las que las componentes A y B no estén genéticamente relacionadas, pueden obtenerse edades ficticias. Sea la siguiente ecuación:

$$[^{87}\mathrm{Sr}]_\mathrm{M}=g[^{87}\mathrm{Rb}]_\mathrm{M}+e \tag{2.19}$$

en la que

$$e=\frac{C_\mathrm{B}(\mathrm{Rb})C_\mathrm{A}(\mathrm{Sr})[^{87}\mathrm{Sr}]_\mathrm{A}-C_\mathrm{A}(\mathrm{Rb})C_\mathrm{B}(\mathrm{Sr})[^{87}\mathrm{Sr}]_\mathrm{B}}{C_\mathrm{B}(\mathrm{Rb})C_\mathrm{A}(\mathrm{Sr})-C_\mathrm{A}(\mathrm{Rb})C_\mathrm{B}(\mathrm{Sr})} \tag{2.20}$$

y

$$g=\frac{C_\mathrm{A}(\mathrm{Rb})C_\mathrm{B}(\mathrm{Sr})\left([^{87}\mathrm{Sr}]_\mathrm{B}-[^{87}\mathrm{Sr}]_\mathrm{A}\right)}{k\left(C_\mathrm{B}(\mathrm{Rb})C_\mathrm{A}(\mathrm{Sr})-C_\mathrm{A}(\mathrm{Rb})C_\mathrm{B}(\mathrm{Sr})\right)} \tag{2.21}$$

siendo la constante k viene dada por la expresión (Faure y Mensing, 2005):

$$k=\frac{p_{nat}\left(^{87}\mathrm{Rb}\right)}{p_{nat}\left(^{86}\mathrm{Sr}\right)}\frac{P_\mathrm{at}(\mathrm{Sr})}{P_\mathrm{at}(\mathrm{Rb})}=2{,}89 \tag{2.22}$$

en la que p_{nat} es la abundancia natural del isótopo y P_{at} es el peso atómico.

De la Ecuación (2.19) puede obtenerse una edad falsa al correlacionar $[^{87}\mathrm{Sr}]_\mathrm{M}$ y $[^{87}\mathrm{Rb}]_\mathrm{M}$. Ejemplos de este tipo de dataciones los tenemos en el trabajo de Bell y Powell (1969) en el que la isocrona ficticia proporciona, para las lavas de Birunga y Toro-Ankole (en la frontera de la Republica del Congo, Uganda y Ruanda), una edad de 773 Ma, cuando en realidad se trata de lavas recientes, de menos de 1 Ma. Boger y Faure (1975) han descrito un efecto similar en la datación de sedimentos volcánicos procedentes del Mar Rojo, para los que la isocrona ficticia proporciona una edad de 230 Ma, cuando en realidad, son de aproximadamente de 30 ka.

2.2.6. Equipos de medida necesarios para la aplicación del método de datación del Rb-Sr

Con anterioridad a la espectrometría de masas con fuente de plasma por acoplamiento inductivo (ICP-MS), la determinación de la composición elemental de rubidio y estroncio solía realizarse por fluorescencia de rayos x (Earl, 1965). Esta técnica de análisis emplea un tubo de rayos x intenso con

[372] Téngase en cuenta que $[^{87}\mathrm{Sr}]$ es la proporción $^{87}\mathrm{Sr}/^{86}\mathrm{Sr}$

el que se irradia la muestra. Los rayos x consecuencia de la fluorescencia de rayos x sobre la muestra se coliman y pasan a incidir sobre un cristal de difracción, con lo que se consigue que una fracción de los rayos x penetren en el detector. Dependiendo de la longitud de onda de los rayos x pueden identificarse el estroncio y el rubidio. Por otra parte, la intensidad de la radiación para una determinada longitud de onda permite medir la concentración de cada elemento en la muestra. Para el análisis se emplea un espectrogoniómetro, ya que el ángulo del rayo dispersado por el cristal depende, según la ley de Bragg ($n\lambda=2d$ sen θ), de su longitud de onda.

Los trabajos de Bea y col. (2011) y Montero y col. (1999) son ejemplos en los que se ha aplicado un espectrómetro de masas Finnigan MAT 262 con multicolector SEM-RPQ y doble filamento como fuente de iones. Se trata de un espectrómetro de masas de ionización térmica (TIMS) que ha permitido evaluar las concentración [^{87}Sr] en muestras de zircón. Boger y Faure (1976) han empleado el mismo tipo de espectrómetro para determinar la concentración [^{87}Sr] en muestras de depositos masivos de minerales sulfurosos de origen volcánico (Volcanogenic Massive Sulfide ore deposits, VMS). Como patrón de referencia del estroncio se ha empleado en este trabajo SS/SRM del NIST número 987.[373]

Para medir la concentración [^{87}Rb] Montero y col. (1999) han empleado un espectrómetro de masas con fuente de plasma por acoplamiento inductivo (ICP-MS) (Montero y Bea, 1998) sin realizar un análisis isotópico por dilución.[374] Por el contrario, Waight y col., (2002) han empleado análisis isotópico por dilución con la finalidad de corregir el fraccionamiento isotópico.

Uno de los laboratorios más conocidos en cuanto a la aplicación del método del Rb-Sr es el de la Radiaogenic Isotope Facility (RIF) de la Universidad de Queensland (Australia). El laboratorio cuenta con un espectrómetro de masas con fuente de plasma por acoplamiento inductivo y multicolector (MultiCollector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, MC-ICP-MS) un espectrómetro de masas de ionización térmica (TIMS) y un ICP-MS convencional con intercambiador de muestras automático. Otro laboratorio de similares características de reconocido prestigio es el Arizona Geochronology Center.

Ueda y col. (1981) han incluido en su trabajo aclaraciones sobre como se realiza el análisis isotópico por dilución. Supongamos que tenemos una muestra A de N_a átomos de un elemento X que contiene n isótopos con abundancias relativas $a_1, a_2, \ldots, a_n$ ($\Sigma a_i=1$). En ese caso tendríamos $a_i N$ átomos del isótopo i. Consideremos ahora que tenemos un patrón (spike) S del elemento X con N_s átomos, y que contiene los mismos n isótopos con proporciones relativas $s_1, s_2, \ldots, s_n$ ($\Sigma s_i=1$). En ese caso, si conocemos la relación entre el isótopo i y el isótopo k en la mezcla muestra-patrón:

$$p_{a+s}(i/k)=\frac{a_i N_a+s_i N_s}{a_k N_a+s_k N_s} \tag{2.23}$$

podemos calcular el número de átomos N_a en la muestra A despejando N_a en (2.23). Por tanto,

$$N_a=N_s\frac{s_i/s_k-p_{a+s}(i/k)}{p_{a+s}(i/k)-a_i/a_k}\frac{s_k}{a_k} \tag{2.24}$$

En lugar de con números de átomos es mucho más cómodo trabajar con concentraciones. Si denominamos y C_a(X) y C_s(X) las concentraciones del elemento X en la muestra A y en el patrón S, tenemos esta otra ecuación (Jarvis y col., 1992).

[373] http://www.nist.gov/srm/upload/SP260-150.pdf (página 25) o http://srdata.nist.gov/gateway/gateway?keyword=isotopic.

[374] El análisis isotópico por dilución consiste en añadir una cantidad conocida de un isótopo a la muestra, para enriquecerla y así medir con más precisión su concentración.

$$C_a(\mathrm{X})=C_s(\mathrm{X})\frac{w_s}{w_a}K\frac{s_i/s_k-p(i/k)}{p(i/k)-a_i/a_k}\frac{s_k}{a_k} \tag{2.25}$$

en la que K es el cociente entre el peso atómico natural y el enriquecido del elemento X y w_a y w_s son los pesos de las muestra A y del patrón S en gramos.

Para obtener la concentración [^{87}Rb] aplicaremos la expresión:

$$[^{87}\mathrm{Rb}]=\frac{C(\mathrm{Rb})}{C(\mathrm{Sr})}\frac{p_{nat}(^{87}\mathrm{Rb})}{p_{nat}(^{86}\mathrm{Sr})}\frac{P_{\mathrm{at}}(\mathrm{Sr})}{P_{\mathrm{at}}(\mathrm{Rb})}=2{,}90\times\frac{C(\mathrm{Rb})}{C(\mathrm{Sr})} \tag{2.26}$$

en la que p_{nat} es la abundancia de cada isótopo en la naturaleza y P_{at} es el peso atómico.

2.2.7. Preparación de muestras en el método de datación del Rb-Sr

El trabajo de Ueda y col. (1981) describe el método seguido para el tratamiento de las muestras de mineral y la posterior separación del rubidio y del estroncio. Las muestras de mineral, primero se pesan, y luego son tratadas con ácido perclórico ($HClO_4$).[375] A continuación, se añade ácido fluorhídrico (HF) para completar la disolución. Después de eliminar el exceso de ácido, se añade ácido clorhídrico (HCl) 3N para obtener una disolución de la muestra del mineral que pueda tratarse en una columna de intercambio iónico para separar el estroncio y el rubidio. Ueda y col. (1981) han empleado una resina Dowex 50 W×8 con una malla iónica fina de 200-400.[376] La Tabla 2.3 muestra el tamaño de las partículas de resina en función del rango de malla.

Tabla 2.3. Relación rango de malla con el tamaño de las partículas de la resina de intercambio iónico.

Rango de malla	Diámetro (μm)
20-50	840-297
50-100	297-149
100-200	149-74
200-400	74-38
<400	<38

2.2.8. Ejemplos de aplicación del método de datación del Rb-Sr

Existen numerosos ejemplos de la utilización del método del Rb-Sr para datar granitos y dioritas (rocas magmáticas), filitas[377] gneis y pizarras (rocas metamórficas), arcillas, areniscas, limolitas, calizas, dolomias y evaporitas (rocas sedimentarias) y meteoritos pétreos y de hierro.

2.2.8.1. Rocas magmáticas

Entre las innumerables publicaciones sobre la datación de rocas magmáticas podemos destacar el estudio de Montero y col. (1999), donde se recoge la datación de las granodioritas[378] del anticlinorio

[375] El ácido perclórico se obtiene haciendo reaccionar perclorato sódico ($NaClO_4$) con ácido clorhídrico (HCl), empleando destilación para concentrar y purificar el ácido.
[376] http://www.lenntech.com/products/resins/dowex/dowex-ionexchange-resin.htm.
[377] La filita es una roca con grado de metamorfismo entre la pizarra y el esquisto.

de Olivenza-Monesterio en la zona de Ossa-Morena del macizo Ibérico[379] (Badajoz) por el método del Rb-Sr obteniendo una edad de 511±40 Ma. Por su parte, Caballero y col. (1993) han datado las episienitas[380] de la Sierra del Guadarrama (Madrid) en 274±6 Ma. Asimismo, Bellido Mulas y col. (1990) han conseguido datar los granitos de Neira (Lugo) en 287±5 Ma. Fuera de España, Danbatta (2002) ha determinado la edad de la formación granítica del cinturón de esquistos (Schist Belt) de Kazaure (Nigeria) en 592±14 Ma. Asímismo, Filho y col. (2000) han datado granitos del cinturón de plegamientos (Fold Belt) de Ribeira (Brasil) en 610 Ma. Por lo que se refiere a rocas graníticas de mucha mayor antigüedad, Tsunakawa y Yanagisawa (1981) han datado granitos precámbricos del valle del río Minnesota en 2,37±0,05 Ga. Gates y Hurley (1973) han re-evaluado las edades de fomaciones magmáticas muy antiguas en Dike Swarm en Nunavut y Manitoba (junto a la Bahía de Hudson, Canadá) como la de Matachewan (2690± 93 Ma), Abitibi (214±68 Ma), Mackenzie (1700-2600 Ma) y Sudbury (1460±130 Ma).

Por lo que se refiere a las dioritas, Cribb (1975) ha datado este tipo de roca en Leicestershire (Inglaterra) en 546±22 Ma

2.2.8.2. Rocas metamórficas

El caso de las rocas metamórficas puede producirse un fenómeno que es interesante reseñar. El metamorfismo puede afectar a los minerales componentes de la roca sin afectar completamente a la roca magmática o sedimentaria. Esto produce un efecto claro. Pueden obtenerse dos isocronas independientes: una correspondiente a los minerales que ha sufrido el metamorfismo y otra a la roca original. Conviene aclarar que el efecto de la doble isocrona no tiene que ver con un cambio en la estructura del mineral, el efecto puede producirse por un incremento relativamente leve de la temperatura 100-200ºC. La causa es un aumento de la probabilidad de escape de la red cristalina del mineral de los iones del isótopo generado como consecuencia de la desintegración radiactiva (^{87}Sr). Con el calentamiento de la roca los minerales ricos en ^{87}Rb (como la biotita[381] y el feldespato potásico) pierden gran parte del ^{87}Sr conseguido durante generaciones como consecuencia de la desintegración radiactiva, mientras que, por el contrario, los minerales pobres en ^{87}Rb, como el apatito, ganan en ^{87}Sr, hasta conseguir el equilibrio $[^{87}Sr]_m$ con los otros minerales componentes. Sin embargo, la roca, en general, no se vé afectada por este proceso. Por ejemplo, Wetherill y col. (1968) obtienen dos isocronas diferentes (y por tanto dataciones distintas) para el gneis (Whole Rock, WR) de Baltimore (Maryland) (1050 Ma) y para los minerales componentes (biotita, feldespato potásico y fosfato) (290 Ma).

Peterman (1966) ha datado pizarras precámbricas de Minnesota obteniendo dos isocronas distintas de 1,75 y 1,46 Ga. Skiold (1977) ha estudiado pizarras del cinturón sveconorwegiano (Suecia y Finlandia) obteniendo edades diferentes para las rocas (1050±40 Ma) y para los minerales componentes (1000-715 Ma).

Por lo que se refiere al gneiss existen numerosos trabajos al respecto. Por ejemplo. McCulloch y col. (1983) han datado gneiss arcaicos (sin estudio de los minearales componentes) en el bloque (Block) de Yilgarn (Australia), obteniendo una edad muy precisa de en torno a 2780±60 Ma. Ishizaka y col. (1994) han datado gneis proteozoicos medios (1808±71 Ma) con edades para las biotitas minerales componentes de 730-1312 Ma. Asimismo han datado geneis proteozoicos tardíos en 707±61 Ma, con edades para las biotitas dentro del Mesozoico (222-172 Ma). Concluyendo que la Penisula de Shandong puede subdividirse en dos regiones geológicamente diferenciadas. Por su

[378] La granodiorita es una roca magmática semejante al granito, pero contrariamente al granito contiene más plagioclasas que ortoclasas.

[379] El macizo Ibérico se divide en cinco zonas: la cantábrica, la asturoccidental-leonesa, la centroibérica, la de Ossa-Morena y la surportuguesa. http://www.geoiberia.com/geo_iberia/hercinico/macizo_iberico.htm.

[380] Las episenitas son granitos decuarcificados y alcalinizados hidrotermalmente.

[381] La biotita no es en realidad un mineral, sino un grupo dentro de los silicatos perteneciente a las micas. Ejemplos de biotitas son la: flogopita, la siderophyllita, la annita y la eastonita.

parte, Kröner y col. (1987) han estudiado las granulitas y gneis en la zona de Sabaloka (Sudan) con edades variables según el emplazamiento. Garcia Casquero y col. (1985) han datado gneis del en Almendralejo y Rivera del Fresno (Badajoz), pertenecientes al cinturón Badajoz-Córdoba. Las edades obtenidas fueron 470 Ma para Almendralejo y 425 para Rivera del Fresno (pertenecientes ambas al Ordovícico).

2.2.8.3. Rocas sedimentarias

En general las rocas sedimentarias son difíciles de datar por el método del Rb-Sr puesto que los minerales que contienen los limos y arenas están compuestos por partículas que pueden tener muy distinto origen. Por otra parte, los minerales de las arcillas pueden verse alterados por una recristalización en estratos profundos, deformación tectónica o cierto grado de metamorfismo. Asimismo, los precipitados de origen biogénico o químico suelen contener una proporción muy pequeña de radionucleidos de vida larga (por ejemplo, en calizas) o son incapaces de retener los isótopos padre e hijo en cantidades detectables, después del proceso de evaporación (evaporitas). No obstante existen innumerables estudios en determinado tipo de rocas.

La glauconita es una roca sedimentaria de origen marino, suele estar constituida por gránulos de 1-2 mm de diámetro. Esta roca suele contener cantidades variables de potasio y rubidio que se unen al material en forma de iones positivos, y que contrarrestan los iones negativos generados al sustituir el Al^{3+} por el Fe^{2+} o el Mg^{2+}. Sin embargo, las dataciones de Hurley y col. (1960) parecen confirmar valores subestimados para la edad en un 10-20%. En estudios posteriores, Clauer y col. (1992) han demostrado que únicamente las glauconitas con al menos un 6% de K_2O pueden emplearse para realizar dataciones satisfactorias. Para mejor comprensión de la morfología de las glaucomitas se recomienda leer previamente el trabajo de Odin y Gale (1982), para proseguir con el trabajo de Kelly y col. (2001) sobre la datación de glauconitas procedentes de Torquay (Australia) o el trabajo de Jach y Starzec (2003) sobre los depósitos de glauconitas en Krizna (Polonia), en el que se emplea un espectrómetro de dispersion de energía de rayos x (Energy-Dispersive X-Ray Spectrometer, EDS o EDX)[382] para determinar la composición elemental de la glauconita. En este último trabajo se realiza la datación por K-Ar (no llega a emplearse el método Rb-Sr), siendo a pesar de todo los resultados bastante imprecisos. Por su parte, Longuepee y Cousineau (2006) han estudiado las complejidades del proceso de captación del potasio y estroncio en las glauconitas. Un método más esperanzador es el que han desarrollado Zaitseva y col. (2008) aprovechando el efecto Mössbauer para estudiar las particularidades del rubidio y el potasio en la red cristalina, con objeto de perfeccionar las dataciones por los métodos del Rb-Sr y del K-Ar en glauconitas procedentes de los Urales (Rusia). Derkowski y col. (2009) ofrecen la posibilidad de corregir las dataciones en glauconitas que han sufrido contaminaciones. Por lo que se refiere a España, Amorosi y col. (2012) han estudiado las glauconitas de la sierra del Guadarrama (Madrid).

La adularia, un mineral de brillo vítreo, es una forma polimórfica de la ortoclasa (feldespato potásico), que tiene por fórmula química $KAlSi_3O_8$, puede encontrarse en pequeñas proporciones en rocas sedimentarias de origen marino (como areniscas, calizas, limolitas, pizarras, dolomias y evaporitas). La adularia se forma a partir de la diagénisis del sedimento a partir de reacciones químicas entre la caolinita (o caolín)[383] y el agua de mar del fondo marino. Ejemplos de dataciones

[382] La mayoría de estos detectores son de semiconductor. En particular se emplea el detector de Si(Li), el cual opera a temperaturas del nitrógeno líquido, aunque últimamente se emplean detectores de migración de silicio de muy alta pureza (Silicon Drift Detector, SDD) enfriados con una placa Peltier. En la bomba de calor termoeléctrica (Peltier) se transfiere calor de un sitio a otro del sistema, mediante consumo de electricidad, aprovechando la posibilidad de crear un flujo de calor entre dos materiales diferentes.

[383] El caolín tiene múltiples aplicaciones: puede emplearse para la fabricación de porcelanas, papel, plásticos, pinturas, ladrillos refractarios, aislante eléctrico y como agente absorbente en ciertos medicamentos. Su nombre procede del chino kao-ling (alta-colina). Químicamente se usa con frecuencia para obtener el sulfato de aluminio, o la alumina

por el método del Rb-Sr a partir de adularia son el trabajo de Mertz y col. (1990) sobre muestras procedentes de Saar-Nahe (Alemania). Es también de destacar la tesis de Sandström (2006) que ha conseguido datar 4 generaciones de minerales de fractura[384] en Forsmark (Suecia).

Los sedimentos clásticos[385] poseen distintos minerales (moscovita, feldespato potásico, zircón, illita) a partir de los cuales pueden realizarse dataciones por el método del Rb-Sr. Con ello se obtiene la edad de la roca de donde se desprendieron. Existen numerosos estudios en los que se han datado las rocas para poder determinar su procedencia. Por ejemplo, Heller y col. (1985, 1992) han conseguido determinar la procedencia de las areniscas de la cadena montañosa de la costa de Oregón y de las areniscas de las montañas Olímpicas de Washington. Por otro lado, Tyrrell y col. (2010) han estudiado el origen sedimentario de la plataforma de Rockall en Irlanda, aunque empleando como procedimiento el estudio isotópico del plomo. De la misma forma, pero empleando el método del Rb-Sr, Rodrigues Andrade Da Silva y col. (2006) han estudiado el origen de la cuenca sedimentaria del Paraná (Brasil).

Los sedimentos de cenizas volcánicas suelen contener minerales (biotita, sanidina[386]) susceptibles de incluir rubidio para su datación. En particular, los depositos de bentonita[387] son propicios para hallar este tipo de minerales (Baadsgaard y Lerbekmo, 1983; Toulkeridis y col., 1998).

La illita es un mineral común en sedimentos arcillosos y en rocas metamórficas como la pizarra, que puede emplearse en dataciones Rb-Sr. La illita consiste en varios politipos que pueden complicar la datación: 1Md, 1M (formados por diagénesis), 2M (formados por metamorfismo) y 3T (formado por alteraciones hidrotérmicas). Como ejemplos de este tipo de datación podemos destacar el trabajo de Gorokhov y col. (2001) datando pizarras de la Peninsula de Varanger (Noruega) y el de Uysal y col. (2001) en carbones del Pérmico de Queensland (Australia).

2.2.8.4. Meteoritos

Aunque es posible encontrar rocas muy antiguas en la Corteza terrestre, debido a que éstas han sufrido en un momento dado algún proceso geológico, es poco menos que imposible encontrar una roca inalterada desde el mismo momento de la creación del Sistema Solar. La única posibilidad de encontrar una roca de estas características sería un meteorito, el cual posiblemente después de surgir como consecuencia de la colisión de, por ejemplo, dos asteroides, ha deambulado por el espacio, sin sufrir otro contacto con otro objeto exterior, excepto la Tierra, en su última fase.

Todos los meteoritos contienen en pequeñas concentraciones isótopos de vida larga como el ^{87}Rb por lo que es posible aplicar en ellos el método del Rb-Sr (Minster y col., 1982), además de otros métodos que consideraremos a lo largo de este capítulo. Las condritas suelen contener proporciones de Rb/Sr elevadas, entre 0,08 y 0,45. Sin embargo, las acondritas contienen proporciones de Rb/Sr mucho menores, entre $1{,}2\times10^{-5}$ y 0,0014, correspondiendo los valores menores a las acondritas ricas en calcio. Puesto que se han realizado inumerables isocronas de meteoritos, obteniendo en todos ellos edades muy próximas a los 4,5 Ga, únicamente citaremos algunos de los más significativos. Por ejemplo, Kempe y Mülller (1969) han obtenido para la condrita Krähanberg la edad de 4,600±0,014 Ga. Por su parte, Burnett y Wasserburg (1967),

---

haciendo reaccionar el caolín (o más frecuentemente bauxita) con ácido sulfúrico a temperaturas elevadas. El sulfato de aluminio tiene dos aplicaciones importantes: en la fabricación del papel y en el tratamiento de aguas residuales, debido a su capacidad de hacer precipitar sólidos en suspensión.

[384] Como mineral de fractura se refiere a las superficies que consolidan los minerales después de producirse una fractura

[385] Formados por porciones de minerales y rocas de distinta procedencia.

[386] La sanidina es un feldespato potásico.

[387] La bentonita se forma cuando la ceniza volcánica reacciona con el agua, aunque se emplea para en general para describir depósitos de arcilla de origen incierto. La bentonita suele dividirse en sódica, cálcica o potásica. Debido a sus propiedades absorbentes suele emplearse como material apropiado para los excrementos de gato.

analizando las inclusiones de silicatos en varios meteoritos de hierro, han obtenido la edad promedio de 4,550±0,077 Ga. Asimismo, Minster y Allegre (1981) han conseguido datar nuestro Sistema Solar a partir de 10 condritas del tipo LL, obteniendo la edad de 4,493±0,018 Ga.

Nakamura y col. (1990) han estudiado la forma de datar colisiones entre asteroides, preservadas en los denominados meteoritos brecha.[388] Takahashi y Masuda (1994) han datado meteoritos procedentes de la luna detectando anomalías en la datación que podrían haber sido causadas por la existencia de agua en la luna en la primera etapa de su historia.[389] Por su parte, Shih y col. (2005) han estudiado como han afectado las condiciones ambientales de la Antártida en la datación de un meteorito de Marte.[390] En general, los meteoritos de Marte han proporcionado edades sorprendentemente bajas. Es el caso de Shergotty (caído en la India en 1965), el caso de Nakhla (caído en Egipto en 1911) y el caso de Chassigny (caído en Francia en 1815) (Laul, 1986).[391] Los últimos 6 meteoritos de origen marciano han sido recuperados en la Antártida (Whillans and Cassidy, 1983). La explicación de estas anomalías en las isocronas corresponde a la petrogénesis de las rocas marcianas, que han estudiado en detalle Jagoutz (1991) y McSween (1994).

2.2.8.5. Datación de metales en menas

La datación de metales en mena es especialmente difícil, debido a que el metal no suele contener radioisótopos de vida larga. La forma más común de datación considera analizar la mineralización de la ganga con la esperanza de que la mena se formara al mismo tiempo que el metal. En ocasiones, el isótopo de vida larga puede llegar a incorporarse en determinados sulfuros como la blenda o esfalerita (ZnS). Para este tipo de mena Nakai y col. (1990) han sido algunos de los pioneros en emplear el método del Rb-Sr en menas de blenda de la mina Coy (Tennessee). Otro mineral adecuado para la datación del oro en menas es la galkhaíta (un sulfuro de mercurio, con cierto contenido en cesio, talio, cobre y cinc). Mediante este mineral, Tretbar y col., 2000 han sido capaces de datar el oro de la mina de Getchell (Nevada) en 39±2 Ma. Por su parte, Yang y Zhou (2000) y Li y col. (2008) han empleado la pirita de submuestras de oro de la mina de Linglong (China).

Otro procedimiento de datación consiste en extraer las inclusiones en fase fluida de minerales de la ganga, para posteriormente aplicar sobre ellas el método del Rb-Sr. Por ejemplo, Junhao y col. (2004) han empleado inclusiones fluidas de cuarzo en minas de oro de Liaoning (China) para obtener una edad de 112±3 Ma. Empleando el mismo método Liang y col. (2000) han datado plata en la mina de Changkeng-Fuwan (China).

En muchas ocasiones las posibilidades de datación del metal se ven incrementadas por la presencia de fenómenos magmáticos que introducen el rubidio en el proceso de cristalización (Tassinari y col., 1993).

2.2.9. El estroncio en aguas y sedimentos

Douglas y col. (1995) han estudiado como varía la concentración de estroncio y rubidio dependiendo del tamaño del sedimento (partícula o coloide) en suspensión. En su estudio, desarrollado en aguas del rio Murray (Australia), demuestran que la concentración de estroncio

[388] Un meteorito brecha esta formado por rocas de asteroides diferentes cementadas de forma natural por el calor producido en el impacto.
[389] Puede reconocerse que un meteorito procede de la luna estudiando su composición de tierras raras (en concreto torio), que debe coincidir con la de las rocas lunares transportadas por las misiones Apollo (Korotev, 2005).
[390] Puede reconocerse que un meteorito procede de Marte por la proporción en gases nobles que posee, que debe ser igual al de la atmósfera de Marte.
[391] Estos tres meteoritos se conocen por las iniciales de sus nombres como el grupo SNC.

disminuye con el tamaño del coloide. Sin embargo, para el rubidio es máxima en las partículas de mayor tamaño (1-25 μm). La explicación para el estroncio es que las partículas coloidales retienen dos tipos de estroncio: uno resultante de una envoltura orgánica del coloide y otro residente en el coloide resultado de la desintegración del ^{87}Rb. Por tanto, las partículas mayores de sedimento en suspensión son las adecuadas. Las partículas pequeñas coloidales darían lugar a una mezcla, no una isocrona. Para comprobar la veracidad de la hipótesis, se emplean partículas mayores que 25 μm, para comparar la Ecuación (2.9) con la correspondiente a condritas hace un tiempo τ en que la muestra abandonó el Manto (o momento inicial en que se formó la roca, t = 0),[392] aplicando el criterio $[^{87}\mathrm{Sr}]_{\tau}^{\mathrm{CHUR}} = [^{138}\mathrm{Sr}]_{\tau}^{\mathrm{sus}}$, se tiene:

$$\left[^{87}\mathrm{Sr}\right]_{\tau=0}^{\mathrm{CHUR}} - \left[^{87}\mathrm{Rb}\right]_{\tau=0}^{\mathrm{CHUR}}\left(\mathrm{e}^{\lambda\tau}-1\right) = \left[^{87}\mathrm{Sr}\right]_{\tau=0}^{\mathrm{sus}} - \left[^{87}\mathrm{Rb}\right]_{\tau=0}^{\mathrm{sus}}\left(\mathrm{e}^{\lambda\tau}-1\right) \qquad (2.27)$$

en la que los superídices 'CHUR' y 'sus' hacen referencia a las condritas[393] y a las partículas sedimentarias en suspensión de mayor tamaño, respectivamente; y los subindices $\tau = 0$ expresan que nos encontramos en el momento presente[394]. Sustituyendo ahora por sus valores respectivos en el presente: $[^{87}\mathrm{Sr}]_{\tau=0}^{\mathrm{CHUR}} = 0{,}7045$, $[^{87}\mathrm{Rb}]_{\tau=0}^{\mathrm{CHUR}} = 0{,}0816$, $[^{87}\mathrm{Sr}]_{\tau=0}^{\mathrm{sus}} = 0{,}73163$ y $[^{87}\mathrm{Rb}]_{\tau=0}^{\mathrm{sus}} = 5{,}222$, y despejando τ, se obtiene la fecha en que el material abandonó el Manto:

$$\tau = \frac{\ln 1{,}005279}{1{,}42\times 10^{-11}} = 370 \text{ Ma} \qquad (2.28)$$

Allegre y col. (1996) han estudiado los sedimentos de los ríos Zaire y Amazonas, observando que existe una gran diferencia entre la proporción [^{87}Sr] en el sedimento suspendido en el agua y el ya depositado en el delta. Para cuantificar este desequilibrio proponen la ecuación

$$\Delta[^{87}\mathrm{Sr}] = \left([^{87}\mathrm{Sr}]^{\mathrm{sus}} - [^{87}\mathrm{Sr}]^{\mathrm{dep}}\right)\times 100 \qquad (2.29)$$

en la que los superíndices 'sus' y 'dep' hacen referencia al sedimento en suspensión y al ya depositado. Se puede realizar una representación gráfica en el que en el eje de abscisas se incluye la proporción $[^{87}\mathrm{Sr}]^{\mathrm{dep}}$ y en el de ordenadas $\Delta[^{87}\mathrm{Sr}]$. En la gráfica aparecen dos curvas suaves, que extrapoladas a cero en $\Delta[^{87}\mathrm{Sr}]$ proporcionan un valor aproximado de $[^{87}\mathrm{Sr}]^{\mathrm{dep}}$ =0,710.

2.2.10. El estroncio en el mar

Curiosamente la proporción [^{87}Sr] en el agua del mar tiene un valor prácticamente constante en todos los océanos, resultando ser 0,70918. Puesto que la proporción [^{87}Sr] relativa a la calcita/aragonito de origen orgánico o inorgánico es indistinguible, podemos emplear los esqueletos calcareos de los fósiles como procedimiento para conocer [^{87}Sr] hasta comienzos del Cámbrico (es decir, durante todo el eón fanerozoico).[395] Aunque [^{87}Sr] es constante hoy, este valor ha ido fluctuando a lo largo de la historia de la Tierra. La proporción [^{87}Sr] era muy similar a comienzos del Cambrico y hoy en día. Sin embargo, ha sufrido varios descensos leves (aunque detectables)

[392] La notación t de tiempo es en sentido positivo tomando como tiempo cero la fecha en que se formó la roca. Por el contrario, la notación τ es en sentido negativo tomando como tiempo cero la fecha actual.
[393] Esta forma de proceder, aplicando CHUR (the Chondritic Uniform Reservoir), tiene que ver con el hecho de que las partículas procedentes de rocas volcánicas que no han sufrido apenas modificaciones respecto a la composición del Manto, son las que más se parecen a las condritas.
[394] No confundir el momento presente τ=0 con el momento inicial de creación o metamorfismo de la roca t=0.
[395] El eón fanerozoico significa 'vida visible', y como es lógico, abarca desde la explosión cámbrica hasta nuestros días. Es decir, desde hace unos 542 Ma hasta hoy.

durante el Ordovícico ([^{87}Sr] =0,7077), el Devónico ([^{87}Sr] =0,7077), a comienzos del Carbonífero ([^{87}Sr] =0,7075), entre el Pérmico y el Triásico ([^{87}Sr] =0,7070) y durante el Jurásico ([^{87}Sr] =0,7068).

La proporción [^{87}Sr] recibe aportaciones de varias contribuciones: de las rocas siálicas[396] del Precámbrico (s), de las rocas volcánicas máficas[397] procedentes del Manto generadas en el Mesozoico y el Cenozoico (*v*) y de la disolución de rocas carbonatadas durante todo el eón fanerozoico (*m*). En esencia:

$$[^{87}\mathrm{Sr}]_{sw} = s[^{87}\mathrm{Sr}]_s + v[^{87}\mathrm{Sr}]_v + m[^{87}\mathrm{Sr}]_m \tag{2.30}$$

de forma que:

$$s + v + m = 1 \tag{2.31}$$

y en el que el subídice *sw* designa agua del mar.

A partir del conocimiento que tenemos hoy en día sobre cada una de las aportaciones (Faure y Mensing, 2005) tenemos que:

$$[^{87}\mathrm{Sr}]_{sw} = 0{,}720\, s + 0{,}704\, v + 0{,}708\, m \tag{2.32}$$

La proporción de estroncio disuelto en el agua depende de la salinidad, que como ya vimos tiene una definición complicada, puesto que es la cantidad de materia sólida por kg de agua, cuando todo el carbonato se ha convertido en óxido, el bromo y el yodo se han reemplazado por cloro y toda substancia orgánica ha sido completamente oxidada. Ross (1970) ha sido capaz de relacionar la salinidad con la clorinidad, esta última definida como el peso de plata precipitada por kg de agua de mar:

$$\text{Clorinidad (‰)} = 0{,}3285234 \times [Ag^+]_w \text{ (g)} \tag{2.33}$$

La salinidad se obtiene de la clorinidad[398] mediante la ecuación:

$$\text{Salinidad (‰)} = 1{,}8066 \times \text{Clorinidad (‰)} \tag{2.34}$$

La salinidad en océano abierto se encuentra en torno al 34,7‰, aunque puede disminuir (agua del Báltico) o aumentar (Mar Rojo) según los casos. Para el océano Atlántico y Pacífico tenemos:

$$\text{Sr (ppm)} = 0{,}221 \times \text{Salinidad (‰)} \tag{2.35}$$

lo que viene a decir que para una salinidad del 35‰ se tiene 7,74 ppm de rubidio.

2.3. EL MÉTODO DE DATACIÓN DEL POTASIO-ARGÓN

El potasio, que se encuentra entre los elementos más abundantes en la Corteza terrestre, es un elemento del grupo de los metales alcalinos, junto al litio, el sodio, el rubidio y el cesio. El potasio

[396] Si-al-ic es un acrónimo para designar sílicio y aluminio.
[397] Ma-f-ic es un acrónimo para designar magnesio y hierro (olivino, piroxeno, anfíbol, biotita).
[398] Puede sorprender que en la clorinidad se emplee el peso en plata. En realidad, para precipitar los iones de cloro, bromo o yodo se emplea nitrato de plata ($AgNO_3$).

forma parte de los minerales más importantes que constituyen las rocas, en forma de micas y feldespatos. Es parte integrante de muchas rocas sedimentarias, como son las arcillas y las evaporitas. Para poder realizar dataciones por el método del K-Ar, debe verificarse que todo el ^{40}Ar producido por la desintegración radiactiva se haya conservado desde el tiempo cero en que se formó el mineral hasta el momento en que se realiza la medida. Además, durante todo este periodo no debe haberse incorporado ^{40}Ar como consecuencia de algún tipo de proceso metamórfico. Asimismo, debe corregirse el ^{40}Ar incorporado al mineral como consecuencia de su interacción con la atmósfera. Por lo que se refiere al ^{40}K, éste tampoco debe haber sufrido ningún tipo de modificación salvo la correspondiente a la desintegración radiactiva.

La Tabla 2.4 muestra las abundancias relativas del potasio, argón y calcio. Mientras que el potasio no manifiesta modificaciones de las abundancias tanto en material terrestre como extraterrestre, las proporciones de argón y del calcio están sujetas a la abundancia de sus isótopos de origen radiogénico. En el caso del argón, en la Tabla 2.4 se muestran las abundancias en la atmósfera terrestre.

Tabla 2.4. Abundancia isotópica del potasio, el argón y el calcio en la naturaleza (Faure y Mensing, 2005)

Potasio (número másico)	Potasio abundancia (%)	Argón (número másico)	Argón abundancia (%)	Calcio (número másico)	Calcio abundancia (%)
39	93,2581	36	0,337	40	96,9821
40	0,01167	38	0,063	42	0,6461
41	6,7302	40	99,60	43	0,1314
				44	2,0567
				46	0,0031
				48	0,1824

2.3.1. Esquema de desintegración del ^{40}K

Ya dibujamos el esquema de desintegración del ^{40}K en la Fig.1.15. Como ya comprobamos puede sufrir alternativamente dos procesos de desintegración radiactiva opuestos: captura electronica el 10,5% de las veces, o más frecuentemente (89.5%) desintegración beta negativa. Cada uno de ellos tiene su constante de desintegración radiactiva correspondiente $\lambda_e = 0{,}581\times10^{-10}$ a^{-1} y $\lambda_\beta = 4{,}968\times10^{-10}$ a^{-1} (Steiger y Jäger, 1977). De donde, la constante de desintegración total del ^{40}K será la suma de las dos constantes correspondientes, $\lambda = 5{,}543\times10^{-10}$ a^{-1} (o $T_{1/2}=1{,}25\times10^{9}$ a).

2.3.2. Datación por el método del K-Ar

Puesto que , después de la desintegración radiactiva del ^{40}K, la formación de átomos de ^{40}Ar tiene que ver con la fracción λ_e/λ, el crecimiento del número de átomos de ^{40}Ar con el tiempo viene dado por:

$$N\left(^{40}\mathrm{Ar}\right)=\frac{\lambda_e}{\lambda}N\left(^{40}\mathrm{K}\right)\left(\mathrm{e}^{\lambda t}-1\right) \qquad (2.36)$$

donde se ha tomado una cantidad nula de ^{40}Ar de origen no radiactivo. Dicha cantidad no tiene que ser rigurosamente nula, y puede tener distintos orígenes: bien que el ^{40}Ar se disolvió en el magma que formó los minerales en el momento de su formación, bien pudo surgir como consecuencia de un proceso metamórfico o bien fue absorbido al verse expuesto a la atmósfera.

El método de las isocronas pretende evitar este inconveniente del ^{40}Ar inicial. Definiendo [X] la proporción del isótopo X dado respecto a ^{36}Ar, tendremos que:

$$[^{40}\mathrm{Ar}]=[^{40}\mathrm{Ar}]_0+\frac{\lambda_e}{\lambda}[^{40}\mathrm{K}]\left(\mathrm{e}^{\lambda t}-1\right) \tag{2.37}$$

Sobre la Ecuación (2.37) puede realizarse un ajuste lineal, asumiendo que:

$$[^{40}\mathrm{Ar}]=[^{40}\mathrm{Ar}]_0+m[^{40}\mathrm{K}] \tag{2.38}$$

en la que *m* es la pendiente:

$$m=\frac{\lambda_e}{\lambda}\left(\mathrm{e}^{\lambda t}-1\right) \tag{2.39}$$

y [^{40}Ar] es el valor de corte de la recta ajustada con el eje de abscisas.

Podemos obtener el lapso teórico de datación (1-99%) para el ^{40}K, adaptando como en todos los casos la Ecuación (1.6) a este radionucleido. Teniendo en cuenta que $\lambda = 5{,}543\times10^{-10}$ a^{-1}. Llegamos a:

$$t=1{,}721\times\ln\left(\frac{100}{\%}\right) \tag{2.40}$$

lo cual proporciona un lapso teorico de datación (1-99%) entre 0,17 y 79 Ga. Es decir, desde la creación del Sistema Solar hasta unas decenas de Ma.

Entre los minerales adecuados para realizar dataciones de K-Ar, tenemos en las rocas magmáticas: las plagioclasas, la adularia (feldespatos), biotita, moscovita, lepidolita (micas), hornblenda (anfiboles); en las rocas metamórficas: biotita y moscovita (micas); y por último, en las rocas sedimentarias: la moscovita. Una de las principales ventajas del método del K-Ar es la posibilidad de poder emplear rocas volcánicas completas a la hora de realizar dataciones. Las rocas que contienen plagioclasas son probablemente las más adecuadas. En otros conjuntos de rocas volcánicas es frecuente la detección de un exceso de ^{40}Ar, como es el caso de los basaltos del fondo oceánico.

En la práctica, las dataciones de K-Ar pueden decrecer el lapso teórico (1-99%) a edades menores que la decena de Ma. Un ejemplo, entre otros muchos, es el cálculo de las isocronas de rocas volcánicas y minerales de Ignimbrite (Tanzania) con edades en torno a los 2 Ma (Fitch y col., 1976; Curtis y Hay, 1972).

Entre los varios ejemplos de pérdidas de ^{40}Ar como consecuencia del contacto con una zona metamórfica, se encuentra el estudio de Hart y col. (1968) en el que se han datado biotita y feldespato potásico del gneis del Precambrico de la formación de Idaho Springs (Colorado). Estas rocas sufrieron metamorfismo hace entre 1,3 y 1,4 Ga. En un estudio similar Hanson y Gast (1967) han intentado datar por el método del K-Ar: biotita, moscovita y feldespato potásico, previamente datados por el método del Rb-Sr. La zona de estudio se encontraba entre Duluth Gabbro (1 Ga) y Snowbank Stock (Minessota). Los resultados ilustran que las edades de los minerales datados por K-Ar aumentan conforme las muestras se alejan de Duluth Gabbro y se acercan a Snowbank Stock, debido al aumento en la temperatura que se produjo por la intrusión del magma en Duluth Gabbro

hace 1 Ga, y a la consecuente pérdida casi completa del ^{40}Ar en los minerales próximos a la zona de intrusión.

La utilización del método de datación del K-Ar ha permitido cuantificar ciertos fenómenos geologicos y antropológicos de importancia. En primer lugar, ha podido cuantificarse la velocidad de desplazamiento de ciertos puntos calientes, como las islas Hawai. En segundo lugar, ha permitido datar las muchas inversiones de la polaridad del campo magnético que han acontecido a lo largo de la historia geológica de la Tierra. En tercer lugar, ha permitido el estudio de las cantidades de ^{40}Ar aportadas por el Manto. En cuarto lugar, se han conseguido datar los primeros hominidos africanos en aquellos lugares donde existían depósitos de cenizas volcánicas.

Por lo que se refiere a la primera de las aportaciones, las islas Hawai son en su mayoría los restos erosionados de volcanes que estuvieron en su día sobre un punto caliente, y que han ido desplazándose hacia el noroeste como consecuencia del movimiento de la Placa Oceánica del Pacífico. Por el contrario, el volcán Kilauea, que ha estado activo en tiempos históricos, se encuentra justo encima del punto caliente. Para estudiar la velocidad de desplazamiento de la Placa Pacífica, McDougall y Duncan (1980) han representado gráficamente las edades obtenidas por el método K-Ar en función de las distancias de las muestras tomadas de rocas volcánicas al volcán Kilauea. El resultado han sido puntos que pueden ajustarse con bastante aproximación a una recta del tipo:

$$t = 0{,}01035\,d - 0{,}9444 \qquad (2.41)$$

en la cual t es el la edad de la roca en Ma y d es la distancia en km al Kilauea. La velocidad de desplazamiento de la Placa viene dada por la inversa de la pendiente de la recta, que tras un cambio de unidades adecuadas resultó ser 9,66 cm a^{-1}. Además de las islas Hawai, McDougall y Duncan (1980) han estudiado otras cadenas de islas en Polinesia, como es el caso de las islas Marquesas, las islas de la Sociedad y las islas Australes.

No fue hasta mucho después de los descubrimientos de B. Brunhes y M. Matuyama de principios del siglo XX, en cuanto a la inversión de la polaridad del campo geomagnético, cuando pudieron proporcionarse fechas fidedignas de dichas inversiones. Fue en concreto en 1963, y mediante el método del K-Ar, aplicado a rocas volcánicas recientes, como pudieron determinarse las fechas con precisión. Son de destacar las aportaciones de Cox y col. (1963a,b), McDougall y Tarlin (1963) y Vine y Mathews (1963), las cuales demostraron que las anomalías magnéticas de las dorsales oceánicas eran debidas a la expansión del fondo oceánico y simultáneamente a la inversión de la polaridad magnética. En estas anomalías aparecen épocas de larga duración en las que la polaridad es en un sentido, las cuales se ven interrumpidas periódicamente por etapas de más corta duración de polaridad inversa. Las épocas a destacar en estos últimos 5 Ma son: Brunhes (normal, 0-0,72 Ma), Matuyama (invertida, 0,72-2,47 Ma)[399], Gauss (normal, 2,47-3,40 Ma) y Gilbert (invertida, 3,17-5,41 Ma).[400] La época de inversión magnética más reciente, Matuyama, experimentó, por ejemplo, etapas de polaridad normal como las conocidas de: Jaramillo (0,91-0,97 Ma), Olduvai (1,01-1,04 Ma) y Réunion (2,12-2,14 Ma). Las inversiones magnéticas parecen ser un fenómeno en expansión desde el Cretácico (hace 100 Ma). En el intervalo entre hace 40 y 100 Ma no se detectan inversiones magnéticas con frecuencia mayor a una inversión cada Ma (Ness y col., 1980), lo que contrasta con el Terciario, en el que las inversiones han ido aumentando paulatinamente hasta alcanzar las cuatro épocas de los últimos 5 Ma. Con anterioridad al Cretácico se suceden épocas tranquilas en lo que se refiere a la inversión magnética (McElhinny, 1978).

El exceso de ^{40}Ar en el basalto procedente del fondo oceánico está directamente relacionado con la alta proporción isotópica del argón en la atmósfera. Allegre y col. (1983) han demostrado que la proporción [^{40}Ar] puede alcanzar hasta un valor de $2{,}5\times10^{5}$, dependiendo de la historia

[399] Obsérvese como las dos primeras épocas desde el presente tienen los nombres de los pioneros en lo que se refiere al estudio de las inversiones magnéticas (B. Bruhes y M. Matuyama).

[400] Las duraciones respectivas de las épocas Matuyama, Gauss y Gilbert son 1,75 Ma, 0,93 Ma, 2,24 Ma.

geoquímica del magma. Estas medidas han sido corroboradas por Fisher (1981), que ha obtenido proporciones en torno al 10^5, para los cristales de basalto en ciertos lugares del Atlántico y Pacífico. Ozima (1975) ha propuesto un modelo de crecimiento radiogénico del ^{40}Ar en el Manto con su correspondiente transferencia a la atmósfera. En su estudio propone dos episodios de degasificación: una degasificación masiva al comienzo de la historia de la Tierra, y un segundo proceso más lento y continuo después de este primer episodio. En general, este modelo se ha revisado y hecho más consistente por Marty y Dauphas (2002) y Kaneoka (2008).

Muchos de los primeros homínidos encontrados en el Valle del Rift se ha podido datar mediante el método del K-Ar. El valle del Rift es un lugar que alberga fallas masivas, con gran profusión de material volcánico. Un ejemplo de este tipo de dataciones podría ser, por ejemplo, la determinación de la edad de los restos de 13 homínidos y otros mamíferos de 3,5 Ma encontrados en Laetolis Beds (Tanzania) (Leakey y col., 1976; Laekey, 1981). Otro ejemplo, son las dataciones realizadas de Homo. erectus en la China continental, Vietnam e Indonesia, donde los fenómenos tectónicos y volcánicos fueron importantes durante el Pleistoceno Inferior y Medio (Hutterer, 1982; Marwick, 2009).

2.3.3. Equipos de medida necesarios para la aplicación del método de datación del K-Ar

Previamente a la datación por el método K-Ar suele realizarse una identificación rápida de los distintos minerales de las muestras, recurriéndose a la difracción de rayos x (X-Ray Diffraction). A continuación, para la medida del potasio y otros elementos presentes en las muestras puede emplearse espectrometría de emisión atómica de plasma por acoplamiento inductivo (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES) (Cadoux y col., 2005) o espectrometría de absorción atómica por fotometría de llama (Flame Photometry-AAS) (Cooper, 1963). Alternativamente, pueden emplearse también fluororescencia de rayos x (X-Ray Fluorescence, XRF) o activación neutrónica para la determinación del potasio. En la búsqueda de elementos traza en las muestras puede utilizarse un espectrometro de masas de plasma por acoplamiento inductivo (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, ICP-MS).

El argón atrapado en la muestra se degasifica y purifica en una linea de extracción de argón, se le añade un patrón isotópico (spike), para posteriormente pasar a un espectrómetro de masas, donde se realiza su análisis isotópico. Debe tenerse la precaución de que la muestra absorba la menor cantidad posible de argón de la atmósfera, por ello no se recurre a molerla. Una vez se encuentra la muestra en la línea de extracción, se procede a realizar el vacío para extraer la mayor cantidad posible de argón atmosférico. A continuación, la muestra pasa a un crisol de molibdeno, el cual se calienta en un horno de inducción por radio frecuencias. El crisol se calienta hasta 1400ºC hasta la fusión de la muestra, lo cual extrae todos los gases, principalmente dióxido de carbono y agua, junto a una pequeña cantidad de argón y otros gases nobles. Todos los gases, excepto los gases nobles, pueden extraerse mediante una reacción con vapor de titanio, en una bomba de sublimación, o mediante un 'getter' de zeolita (Dalrymple y Lanphere, 1969). En la actualidad es frecuente encontrar que los laboratorios empleen la técnica de Cassignol-Gillot, la cual permite determinar el ^{40}Ar de origen radiogénico con una precisión de hasta el 1‰ (Gillot y Cornette, 1986; Quidelleur y col., 2001), lo que permite aplicar el método del K-Ar hasta fechas pasadas cercanas al millar de años.

La técnica del K-Ar ha quedado un tanto desfasada en favor de la del $^{40}Ar/^{39}Ar$. Por ello, señalaremos los laboratorios más prestigiosos en cuanto a este tipo de medidas en el Apartado 2.4.3.

2.3.4. Preparación de muestras en el método de datación del K-Ar

En primer lugar, las muestras se trituran hasta conseguir el intervalo de tamaños 125-250 μm y se elimina las componentes portadoras de potasio que no interesan (feldespato potásico, plagioclasa, biotita), empleando bromoformo ($CHBr_3$), para separar los minerales de diferente densidad, entre cuyas densidades se encuentra la del bromoformo (2,9 g mL^{-1}). Una vez separado el mineral adecuado para las medidas se disuelve en ácido fluorhídrico (HF) y acido perclórico ($HClO_4$). A continuación la disolución se evapora. El precipitado se disuelve en HCl y se guarda en un recipiente para su análisis.

2.3.5. Ejemplos de aplicación del método de datación del K-Ar a rocas sedimentarias

Ya hemos visto numerosos ejemplos de la aplicación del método a la datación de las rocas magmáticas. En este apartado nos ocuparemos del tratamiento de las rocas sedimentarias. La datación de rocas sedimentarias es problemática. En primer lugar, los minerales que componen los sedimentos proporcionan una datación de su formación, en lugar de datarse el momento en que ocurrió la deposición. Por ello este tipo de estudios son fundamentalmente para estudiar la procedencia. En segundo lugar, las rocas sedimentarias que contienen minerales autigénicos, no suelen presentar contenidos suficientes en potasio, para poder aplicar el método de K-Ar. Por tanto, las posibilidades de datar rocas sedimentarias se limitan a minerales que contienen potasio que han pasado a un estado sedimentario en su asociación con otras rocas sedimentarias. Son el caso de la sanidina, la illita y la glauconita, las cuales se forman mediante reacciones químicas en los fondos oceánicos.

Las micas y feldespatos potásicos de las arcillas, pueden descomponerse por diagénesis, por acción de las aguas hidrotermales. Esta descomposición suele coincidir con un aumento de la proporción de illitas, perdiéndose el ^{40}Ar de origen radiogénico, lo que proporciona un tiempo cero para la datación mediante el método del K-Ar. Hassaipak y Wampler (1996) han estudidado en laboratorio las pérdidas de ^{40}Ar en glauconitas e illitas, producidas por un calentamiento progresivo. Por su parte, Glasmann y col. (1989) han estudiado la digénesis de las pizarras en la zona de Bergen, en el Mar del Norte. Asimismo, WoldeGabriel y col. (2001) han datado, empleando el método del K-Ar, los combinados de illitas/esmectitas procedentes de los géisers de la Reunión Franciscana (Franciscan Assamblage) de la Península de San Francisco (California). En algunos casos, los depósitos de bentonita rica en potasio, formados mediante metamorfismo por enterramiento o por la acción hidrotermal de la ceniza volcánica transportada desde largas distancias, pueden resultar apropiadas para realizar dataciones por K-Ar a partir de las illitas. Por ejemplo, Rosenberg (2011) ha datado las illitas de los depositos de bentonita rica en potasio del Ordovicico Medio del lago Champlain (en la frontera entre Canadá y Estados Unidos), proporcionando edades entre el Devónico y el Carbonífero. En este tipo de dataciones conviene tener presente que el metamorfismo regional progresivo tiene un efecto sobre el índice de cristalinidad (Crystallinity Index, CI)[401] de las illilitas, el cual a su vez depende de la temperatura a la que el mineral ha recristalizado (Ji y Browne, 2000). De esta forma, Bonhomme y col. (1980) han demostrado una disminución de la edad medida por el método del K-Ar, en función del grado de metamorfismo de la illita.

Por lo que se refiere a la utilización de la glauconita, podemos citar el estudio de verificación de Clauer y col. (2005) sobre los gránulos de glauconita de la isla de Wight (Inglaterra). Un inconveniente detectado es la presencia de contaminantes de potasio. Derkowski y col. (2009) han estudiado como fraccionar dichos contaminantes con el fin de obtener medidas más precisas.

[401] El indice de cristalinidad de la illita puede determinarse por difracción de rayos x, siguiendo la guía de Kisch (1991).

En un estudio realizado por Morán-Zenteno y col. (2007) en el que se datan a partir del la sanidina, dos estratos ignimbritas depositadas en forma de sedimentos en la zona de Zapalco-Amacuzac (Mexico) ha proporcionado como edades 35,1±0,4 Ma y 38±0,7 Ma. La unidad inferior presenta una base de conglomerados en los que se presenta andesita y basalto. La datación de una muestra de andesita ha proporcionado una edad de 44,5±0,7 Ma. Por otro lado, la unidad superior presenta una pequeña discordancia de aproximadamente 1 Ma una vez realizada la datación de la sanidina por el método de Ar-Ar.

2.4. EL MÉTODO DE DATACIÓN DEL ARGÓN-ARGÓN

El método $^{40}Ar/^{39}Ar$ surgió como método alternativo al del K-Ar con el fin de subsanar algunas deficiencias que contribuyen a aumentar la incertidumbre de éste último. En el método del K-Ar, como ya vimos, el mineral debe ser capaz de mantener el ^{40}Ar radiogénico desde su formación (o tiempo cero) hasta el momento de la medida. Otro inconveniente que suele estar presente en medidas de K-Ar, es el hecho de que algunas muestras contengan un valor de ^{40}Ar excesivo, lo que provoca que las dataciones proporcionen sistemáticamente una edad mayor de la correcta. Por último, las muestras de potasio y argón se miden en diferentes alicuotas, lo que contribuye a incrementar el error de la medida, por no ser la muestra de partida completamente homogénea respecto a ambos isótopos. Dalrymple y Lanphere (1971) y Dalrymple (1991) han descrito detalladamente las bondades del método $^{40}Ar/^{39}Ar$ respecto al K-Ar.

2.4.1. Datación por el método del $^{40}Ar/^{39}Ar$

El método basa todo su potencial en la irradiación con neutrones rápidos del ^{39}K, de lo que resulta la reacción de espalación:

$$^{39}K + n \rightarrow {}^{39}Ar + {}^{1}H \qquad (2.42)$$

El isótopo ^{39}Ar, es en realidad radiactivo, aunque afortunadamente de periodo de semidesintegración lo suficientemente largo (0,269 ka) como para que pueda realizarse el análisis sin necesidad de corrección. Aunque el ^{39}Ar puede medirse por técnicas radiométricas (por ejemplo, con un contador proporcional), resulta preferible la medida simultanea de la proporción $^{40}Ar/\ ^{39}Ar$ por espectrometría de masas. El ^{39}Ar sufre desintegración β^- pura como ya vimos en la Fig. 1.8.

La composición de la muestra puede complicar el método, y la irradiación con neutrones rápidos de elementos como el cloro o el calcio puede dar lugar a isótopos del argón. No obstante, puede considerarse la única siempre que las muestras no sean muy recientes > 1 Ma o el Ca/K>10. Dalrymple y Lanphere (1971) y Tetley y col. (1980) han estudiado las características de la interferencia del calcio y el cloro en ente tipo de irradiaciones. Renne y col. (2005) han propuesto recientemente irradiar la muestra con neutrones de 2,45 MeV resultantes de la fusión deuterón-deuteron ($^{2}H+^{2}H \rightarrow ^{3}He+n$).

Teniendo en cuenta a (2.42) como única reacción podemos calcular el número de átomos de ^{39}Ar producidos mediante la ecuación:

$$N(^{39}\mathrm{Ar}) = N(^{39}\mathrm{K})\,\Delta T \int \Phi(\varepsilon)\,\sigma(\varepsilon)\,\mathrm{d}\,\varepsilon \qquad (2.43)$$

en la que ΔT es el tiempo de irradiación de la muestra, $\Phi(\varepsilon)$ es la densidad de flujo de neutrones rápidos a energía ε y $\sigma(\varepsilon)$ es la sección eficaz de captura del ^{39}K para neutrones de energía ε. Por

otro lado, ya vimos que el número de átomos de ^{40}Ar de origen radiogénico, viene dada, según el método del K-Ar, por la Ecuación (2.36). Así pues, dividiendo (2.36) por (2.43), llegamos a:

$$\frac{N(^{40}\mathrm{Ar})}{N(^{39}\mathrm{Ar})}=\frac{\lambda_e}{\lambda}\frac{N(^{40}\mathrm{K})\left(\mathrm{e}^{\lambda t}-1\right)}{N(^{39}\mathrm{K})\Delta T\int \Phi(\varepsilon)\sigma(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon} \tag{2.44}$$

puesto que la integral del denominador es difícil de calcular a partir de primeros principios, definiremos el parámetro J que mediremos experimentalmente:

$$J=\frac{\lambda}{\lambda_e}\frac{N(^{39}\mathrm{K})\Delta T\int \Phi(\varepsilon)\sigma(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon}{N(^{40}\mathrm{K})} \tag{2.45}$$

de esta forma tenemos:

$$\frac{N(^{40}\mathrm{Ar})}{N(^{39}\mathrm{Ar})}=\frac{\mathrm{e}^{\lambda t}-1}{J} \tag{2.46}$$

en la que J puede determinarse empleando un patrón de edad t conocida. A la hora de realizar la datación, la edad de la muestra vendrá dada por:

$$t=\frac{1}{\lambda}\ln\left(\frac{N(^{40}\mathrm{Ar})}{N(^{39}\mathrm{Ar})}J+1\right) \tag{2.47}$$

En nuestro modelo, el ^{40}Ar puede ser tanto radiogénico como atmósferico, el ^{39}Ar se produce únicamente por irradiación con neutrones rápidos, y el ^{36}Ar es puramente atmosférico. Por tanto, podemos escribir:

$$\frac{N(^{40}\mathrm{Ar})}{N(^{39}\mathrm{Ar})}=\frac{N_{\mathrm{atm}}(^{40}\mathrm{Ar})}{N(^{39}\mathrm{Ar})}-p_{\mathrm{atm}}\left(\frac{^{40}\mathrm{Ar}}{^{36}\mathrm{Ar}}\right)\frac{N_{\mathrm{atm}}(^{36}\mathrm{Ar})}{N(^{39}\mathrm{Ar})} \tag{2.48}$$

En la atmósfera actual $p_{\mathrm{atm}}\left(^{40}\mathrm{Ar}/^{36}\mathrm{Ar}\right)$ =295,5.

Con el fin de corregir los efectos del calcio y el cloro sobre el ^{39}Ar y el ^{37}Ar y del potasio sobre el ^{40}Ar, durante la irradiación de la muestra con neutrones rápidos, Dalrymple y Lamphere (1971) han desarrollado una expresión general para la relación $N(^{40}\mathrm{Ar})/N(^{39}\mathrm{Ar})=F$, que resulta ser:

$$F=\frac{A-C_1B+C_1C_2D-C_3}{1-C_4D} \tag{2.49}$$

siendo A el valor medido de $N(^{40}\mathrm{Ar})/N(^{39}\mathrm{Ar})$, B el valor medido de $N(^{36}\mathrm{Ar})/N(^{39}\mathrm{Ar})$, $C_1=p_{\mathrm{atm}}\left(^{40}\mathrm{Ar}/^{36}\mathrm{Ar}\right)$ = 295,5, $C_2 = N(^{36}\mathrm{Ar})/N(^{37}\mathrm{Ar})$ =2,72×10^{-4} producido por los neutrones sobre el calcio, $C_3 = N(^{40}\mathrm{Ar})/N(^{39}\mathrm{Ar})$ = 5,9×10^{-3} producido por los neutrones sobre el potasio, $C_4= N(^{39}\mathrm{Ar})/N(^{37}\mathrm{Ar})$ = 6,33×10^{-4} producido por los neutrones sobre el calcio, D = $N(^{37}\mathrm{Ar})/N(^{39}\mathrm{Ar})$ después de corregir por la desintegración del ^{37}Ar.

Como hemos explicado con anterioridad, no es infrecuente que las muestras presenten una deficiencia de ^{40}Ar por pérdidas fundamentalmente de tipo metamórfico, o un exceso de ^{40}Ar por incorporación de este isótopo en la formación del cristal o posteriormente por transferencia a su red cristalina por difusión. En ambos casos, el resultado del método del K-Ar sería completamente incorrecto.

Muchos han sido los intentos por corregir este inconveniente a partir del método de $^{40}Ar/^{39}Ar$. Uno de los métodos que ha conseguido resultados hasta cierto punto satisfactorios en el caso de una deficiencia de ^{40}Ar ha sido el calentamiento progresivo de la muestra. Lanphere y Dalrymple (1971) han estudiado el método del calentamiento progresivo en el caso de muestras de las montañas Marble de California. En este caso particular, los resultados han sido compatibles con las dataciones realizadas por otros métodos, mediante el Rb-Sr (Lanphere, 1964) y por el U-Pb. Sin embargo, el caso de exceso de ^{40}Ar parece entrañar mayor dificultad. Un caso espectacular sobre el particular ha sido la datación por parte Ashkinadze y col. (1978), la cual proporcionó edades mayores que 4,5 Ga, para las biotitas extraídas del granito de la Península de Kola (Rusia).

Otro procedimiento para resolver el exceso o defecto de ^{40}Ar en la muestra ha sido la elaboración de un diagrama de correlación para el isótopo del argón. Uno de los inconvenientes que presentan (2.48) y (2.49) es que la proporción de ^{40}Ar a ^{36}Ar en la atmósfera en el momento de formación del mineral $p_{\text{atm}}\left(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}\right)$ no tiene por qué tener el valor actual de 295,5. Digamos entonces que la proporción $[^{40}Ar]_m$ medida de ^{40}Ar respecto a ^{36}Ar en el calentamiento progresivo de la muestra después de la irradiación viene dado por:

$$[^{40}\text{Ar}]_m = [^{40}\text{Ar}]_c + [^{40}\text{Ar}]_k \tag{2.50}$$

en la que c que denota un contaminante atmosférico o un contaminante transferido al cristal durante su formación o posteriormente a ésta y k se refiere a la proporción de ^{40}Ar de origen radiogénico respecto a ^{36}Ar. En ese caso se puede escribir

$$[^{40}\text{Ar}]_m = [^{40}\text{Ar}]_c + p_k\left(\frac{^{40}\text{Ar}}{^{39}\text{Ar}}\right)[^{39}\text{Ar}]_m \tag{2.51}$$

Esta ecuación puede ajustarse por una recta en la que la pendiente es la proporción $^{40}Ar/^{39}Ar$ de origen radiogénico y el corte con el eje de abscisas es la proporción de contaminante $^{40}Ar/^{36}Ar$.

Un ejemplo conocido de utilización de este diagrama de correlación para el argón en una datación ha sido el estudio realizado sobre la denominada arena de Vidrio Naranja, encontrada en la superficie de la Luna, en el valle de Taurus Littrow, por la misión Apollo 17. Se trataba de un material piroclástico que en un principio despertó gran expectación. Husain y Schaeffer (1973) fueron los encargados de datar la muestra de Vidrio Naranja, obteniendo, después de aplicar las oportunas correcciones por radiación cósmica, una edad de 3,7 Ga (Faure y Mensing, 2005). Las consecuencias del Vidrio Naranja encontrado por la misión Apollo 17 siguen aportado un intenso debate sobre el origen de la Luna (Weitz, 1997; Weitz y col., 1998). El diagrama de correlación junto con el calentamiento progresivo de las muestras irradiadas se ha aplicado satisfactoriamente en algunos meteoritos procedentes de Marte como: Shergotty (Bogard y col., 1979; McSween y col., 2001), ALH 84001 (Turner y col., 1997) y Lafayette (Swindle y col., 1997).

2.4.2. Equipos de medida necesarios para la aplicación del método de datación del Ar/Ar

Además de los equipos típicos para las dataciones K-Ar es preciso emplear algún equipo especial para las dataciones por Ar-Ar. En primer lugar es necesaria una fuente de neutrones, que puede ser un reactor de fisión, o bien, como ya hemos mencionado anteriormente una fuente de neutrones de 2,45 MeV resultantes de la fusión deuterón-deuteron. Asimismo, para la degasificación de la muestra se ha introducido como innovación un láser capaz de fundir la muestra (York y col., 1981). Con ello se consigue reducir significativamente el tamaño de la muestra, pudiéndose eliminar la interferencia de inclusiones de otros minerales, lo que contribuye a la medida de varios minerales por separado. Uno de los laboratorios más conocidos en lo que se refiere a dataciones Ar/Ar es el

John de Laeter Centre (Australia). El laboratorio cuenta con un espectrómetro de masas MAP215-50, el cual lleva acoplados dos láseres: uno de infrarrojo de 1064 nm y otro ultravioleta de 216 nm. El láser en el infrarrojo se emplea para fusión total de granos de muestra, mientras que el ultravioleta consigue la ablación de cualquier mineral con un diámetro del haz de 10 μm. El laboratorio cuenta además con una linea de extracción de gas argón, que cuenta con tres getters GP20. Otro laboratorio a destacar de similares características es el de Berkeley Geochronology Center. Es en éste laboratorio donde A.L. Deino realizó las medidas de las últimas dataciones de homínidos del valle del Rift. No podemos dejar de citar el Arizona Geochronology Center, el cual cuenta entre sus múltiples actividades las dataciones por $^{40}Ar/^{39}Ar$.

2.4.3. Ejemplos de aplicación del método de datación del Ar/Ar a cráteres de impacto de meteoritos y a rocas volcánicas recientes

Junto a los cráteres de impacto de meteoritos sobre la Corteza terrestre suelen encontrarse rocas de fusión, cuya datación es posible mediante el método del Ar/Ar. Tenemos como ejemplos la datación del cráteres de impacto los de la Tabla 2.5. Algunos de ellos: Popigai, Acraman, Chesapeake Bay, no datados por el método del Ar/Ar.

Tabla 2.5. Algunos cráteres de impacto en la Tierra y su datación por Ar/Ar

Crater	Localización	Diametro (km)	Edad (Ma)	Referencias
Manicouagan	Quebec (Canadá)	100	214	Wolfe (1971) Ramezani y col. (2005) Spray y col. (1998)
Brent	Ontario (Canadá)	3,8	396	Hartung y col. (1971) Davis (1977)
Mien	Tingsryd (Suecia)	5,5	121	Bottomley y col. (1978)
Siljan	Dalarna (Suecia)	52	377	Bottomley y col. (1978) Reimold y col. (2005)
Nördlinger Ries	Nördlinger (Alemania)	24	14,4	Jessberger y col. (1978) Laurenzi y col., 2003
El'gygytgyn	Chukotka (Rusia)	12	3,6	Layer (2000)
Popigai	Khatanga (Rusia)	100	35,7	Exceso de ^{40}Ar o contaminación Vishnevsky y Montanari (1999)
Chicxulub	Yucatan (México)	170	65	Swisher III y col. (1992)
Acraman	Gawler Ranges (Australia)	90	590	Wallace y col. (1990) Williams (1986) Schmidt y Williams(1996)
Chesapeake Bay	Virginia (Estados Unidos)	90	35,5	Horton y Izett (1988) Griscom y col. (2003) Poag y col. (1994) Koeberl y col. (1996)

La otra aplicación del método $^{40}Ar/^{39}Ar$ considera la datación de rocas de origen volcánico bastante recientes (Plioceno, Pleistoceno). Este tipo de dataciones suele realizarse sobre los cristales de sanidina extraídos de riolitas. Ejemplos de ello son los de la Tabla 2.6.

2.4.4. Ejemplos de aplicación del método de datación del Ar/Ar a rocas sedimentarias

El problema fundamental de datar rocas sedimentarias a partir de la glauconita y la illita son las pérdidas de ^{39}Ar durante la irradiación por efecto de retroceso del núcleo. Parece sorprendente, pero el tamaño de las muestras es tan pequeño, del orden del μm, que facilita se produzca una pérdida importante de núcleos de ^{39}Ar en el proceso de espalación, en el que se produce un retroceso significativo como consecuencia de la emisión de un protón. Una forma de evitar estas pérdidas consiste en encapsular la muestra (Smith y col., 1993), y de esta forma, medir las pérdidas de ^{39}Ar durante la irradiación con neutrones rápidos. Cuando este gas de pérdida se añade al resultante de la degasificación de la muestra durante su fusión, los resultados son semejantes al del método del K-Ar.

A pesar del proceso de encapsulación la datación a partir de glauconita presenta un espectro irregular, con ciertos saltos en el tiempo, debidos a las variaciones del nivel del mar. A pesar de ello, con un tratamiento estadístico adecuado Smith y col. (1998) han conseguido realizar dataciones próximas a las obtenidas por otros métodos. No obstante, el mismo autor recomienda la utilización de otro tipo de cristales de mayor temperatura de formación, como la sanidina, la moscovita, la biotita o el zircón.

Tabla 2.6. Ejemplos de dataciones por Ar/Ar a partir de cristales de sanidina y otros cristales.

Volcan	Localización	Referencias
Volcan Rieden Terreno Eifel Laacher See	Rhineland-Palatinate (Alemania)	Lippolt y col. (1986) van den Bogaard y col. (1987) van den Bogaard (1995)
Ptolemais	Grecia	Steenbrink y col. (2001) Kuiper y col. (2004)
Suceso de Santa Rosa	Jemez Mountains (Nuevo México)	Singer y Brown (2002)
Rockland	California	Lanphere y col. (1999)
Kap Gustav Holm Kap Wandel	Groenlandia	Lenoir y col. (2003)
Depresión de Valdarno	Italia	Ghinassi y col. (2004)
Sección Red Bird	Pierre Shale (Wyoming)	Hicks y col. (1999)
Terreno Guerrero	Tejupilco (México)	Elías-Herrera y col. (2000)
Questa caldera	Nuevo México	Zimmerer y McIntosh (2012)

También se ha empleado el método del Ar/Ar en la datación de rocas metasedimentarias, o rocas sedimentarias que han sufrido algún tipo de metamorfismo. El método puede aplicarse a una muestra de toda la roca o a minerales separados de esta, como biotita, hornblenda o granate. Por ejemplo, Dunlap y col. (1991) han conseguido datar micas blancas del Rugbi Gap duplex (Australia) que han sufrido un proceso metamórfico de baja intensidad. Por su parte Scaillet y col. (1990) han datado el proceso metamórfico de baja intensidad de las sericitas[402] de Dora Maira en los Alpes italianos. También en el contexto de las micas Lips (1999) han datado los episodios metamórficos de micas blancas del Pelion (Grecia).

[402] La sericita es un mineral del grupo de las micas

2.4.5. Ejemplos de aplicación del método de datación del Ar/Ar a rocas con muy bajo contenido en potasio

El departamento de Física de la Universidad de Toronto (Physics Department of the University of Toronto) ha demostrado que las dataciones por Ar/Ar son también posibles en minerales y rocas de muy bajo contenido en potasio. Por ejemplo, York y col. (1982) han conseguido datar piritas. Por su parte, Qiu y col. (2002) han hecho lo propio con cristales de cuarzo. Según estos últimos, el potasio necesario para realizar la datación procede de las inclusiones fluidas que poseen estos minerales.

2.4.6. Ejemplos de aplicación del método de datación del Ar/Ar en rocas de alto grado de metamorfismo. Datación de menas

Las dataciones de rocas que han sufrido un alto grado de metamorfismo son muy numerosas. Por ejemplo, Siebel y col. (1998) han estudiado anfiboles (hornblenda) cálcicos sometidos a altas temperaturas. Por su parte Hames y Cheney (1997) hacen un estudio sobre la pérdida de ^{40}Ar radiogénico en moscovitas que han sufrido polimetamorfismo. Un estudio en el mismo sentido es el de Harrison y McDougall (1981). Por lo que se refiere a las menas, podemos destacar el estudio de Oliveros (2008) de menas de cobre en Michilla (Chile), el estudio de Groff y col. (1997) sobre mensas de oro en Getchell Trend (Nevada), el estudio a partir de inclusiones de moscovita en piritas de Phillips y Miller (2006) sobre menas de oro en Yilgarn (Australia) o el estudio de Mingqin y col. (2004) a partir de inclusiones en cuarzo de menas de cobre y cobalto en Baiyangping (China).

2.4.7. Ejemplos de aplicación del método de datación del Ar/Ar a la datación de hominidos

Son numerosos los ejemplos de datación de homínidos, especialmente del valle del Rift, mediante el método ^{40}Ar/^{39}Ar. Son ejemplos a destacar el trabajo de Deino y col. (2010) en Woranso-Mille (Etiopia) en lo que se refiere al esqueleto parcial del homínido (KSD-VP-1), el de Deino y Hill (2002) sobre hueso del homínido KNM-BC-1 de 2.4 Ma en Tugen Hills (Kenia) o el de Deino y McBrearty (2002) sobre los homínidos KNM-BK-63-67 y KNM-BK 8518 de 0,5 Ma en la Baringo (Kenia). También son de destacar los trabajos realizados sobre restos de Homo erectus hallados en Dmanisi (República de Georgia). Por ejemplo, podemos destacar las dataciones realizadas por Messager y col. (2011) y Garcia y col. (2010) de 1,8 Ma para los sedimentos volcánicos.

2.5. EL MÉTODO DE DATACIÓN DEL POTASIO-CALCIO

Nos centramos ahora en la otra rama del esquema de desintegración del ^{40}K, la que pasa a ser, por emisión β^-, ^{40}Ca. El método es en principio similar al del Rb-Sr, puesto que el nucleido padre y el hijo se encuentran en ambos casos en la misma columna de la tabla periódica. Uno de los inconvenientes, como veremos es el fraccionamiento isotópico. El calcio posee seis isótopos estables de abundancias ^{40}Ca (96,9821%), ^{42}Ca (0,6421%), ^{43}Ca (0,1334%), ^{44}Ca (2,0567%), ^{46}Ca (0,0031%) y ^{48}Ca(0,1814%), lo que representa un gran salto de número másico, desde A=40 hasta A=48, que sin duda tiene implicaciones en el fraccionamiento isotópico. Otro inconveniente experimental es la gran similitud en masas del ^{40}K y del ^{40}Ca, lo cual dificulta su separación directa mediante un espectrómetro de masas.

2.4.1. Datación por el método del ^{40}K-^{40}Ca

Adaptando la Ecuación (2.37) al nuevo esquema de desintegración, obtenemos:

$$[^{40}\mathrm{Ca}]=[^{40}\mathrm{Ca}]_0+\frac{\lambda_\beta}{\lambda}[^{40}\mathrm{K}]\left(\mathrm{e}^{\lambda t}-1\right) \tag{2.52}$$

en la que en este caso la proporción de [X] se aplica sobre el ^{42}Ca. Al igual que con el caso del método del K-Ar, podemos adaptar la ecuación a una recta en la que la pendiente *m* viene dada por:

$$m=\frac{\lambda_\beta}{\lambda}\left(\mathrm{e}^{\lambda t}-1\right) \tag{2.53}$$

y el corte con el eje de abscisas con el valor cero de la proporción $[^{40}Ca]_0$.

Una aplicación a destacar de esta isocrona fue la datación por parte de Shih y col. (1994) de un fragmento de granito lunar (#12033, 576) en el Océano de las Tormentas, transportado por la misión Apollo 12, del que se obtuvo la edad de 3,62 Ga por el método del K-Ca. Este resultado es en cierta medida discrepante con el obtenido por los mismos autores mediante el método del Rb-Sr de 2,15 Ga. Una datación anterior más fidedigna realizado por Meyer y col. (1989), por el método de Pb-Pb, proporcionó una edad 3,90 Ga, con un recalentamiento posterior, como consecuencia del impacto de un meteorito en el cráter Copernicus, fechado por el método del $^{40}Ar/^{39}Ar$, en hace 796 Ma.

2.5.3. Fraccionamiento isotópico del calcio

Como ya hemos afirmado el fraccionamiento isotópico del calcio no es previsible debido a la diferencia entre las masas de los dos isótopos del calcio estables, el ^{40}Ca y el ^{48}Ca. Sin embargo su medida resulta complicada debido a que, incluso el mismo espectrómetro de masas, produce fraccionamiento isotópico. La única forma de eliminar el problema es recurrir a la técnica de dilución de doble patrón desarrollada por Hirt y Epstein (1964). Los cálculos son algo complejos y sólo mencionaremos el procedimiento revisado de Meija y col. (2006), basado en un análisis por deconvolución, o la monografía de Zou (2007), en donde pueden encontrarse todos los cálculos detalladamente expuestos. El fraccionamiento isotópico también está presente en el uso de columnas de intercambio iónico para separar el calcio de otros elementos. De hecho, el primer calcio eluido de la columna es deficiente en ^{40}Ca respecto al ^{44}Ca. También en este caso la manera de solucionarlo es nuevamente recurrir al método de dilución de doble patrón, o simplemente recuperar todo el calcio, haciéndolo pasar por la columna.

Para hacer uso de toda la precisión posible en espectrómetros de masas, Russell y col. (1978) ha desarrollado una ley de fraccionamiento exponencial. En concreto, Richter y col. (1999) han estudiado la difusión de isótopos de calcio en un compuesto de varios óxidos (CaO-SiO_2-Al_2O_3) fundidos a 1500ºC y a presión de 1 GPa (o más recientemente, sobre basalto y riolita fundidas) (Richter y col., 2003), obteniendo una dependencia con la masa de los isótopos según la ley exponencial:

$$\frac{D_1}{D_2}=\left(\frac{m_2}{m_1}\right)^\beta$$

De esta forma, para calibrar el MC-ICP-MS, Cecil (2009), basándose en el trabajo de Russell y col. (1978), describe como hay que corregir las proporciones $^{44}Ca/^{40}Ca$ y $^{40}Ca/^{42}Ca$ teniendo en cuenta

las masas de los isótopos, aplicando la ley exponencial por fraccionamiento isotópico. Para ello define un parámetro β como:

$$\beta = \ln\left(\frac{p_{\text{nat}}(^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca})}{p_m(^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca})}\right) / \ln\left(\frac{41{,}958}{43{,}955}\right) \tag{2.54}$$

en la que los subindices 'nat' y 'm' designan el valor natural de la IUPAC de 0,31016 y el medido por el equipo. A partir del parametro β se establece la siguiente corrección:

$$p_{corr}(^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}) = p_m(^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca})\left(\frac{43{,}955}{39{,}962}\right)^{\beta} \tag{2.55}$$

$$[^{40}\text{Ca}]_{corr} = [^{40}\text{Ca}]_m\left(\frac{39{,}962}{41{,}958}\right)^{\beta} \tag{2.56}$$

Por su parte, el fraccionamiento isotópico se calcula a partir de la desviación de la proporción ^{44}Ca/^{40}Ca respecto al patrón NIST SRM 915b :

$$\delta\,^{44}\text{Ca} = 1000 \times \left\{ p_{muestra}(^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}) / p_{patron}(^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}) - 1 \right\} \tag{2.57}$$

Curiosamente, en la naturaleza, la desviación δ^{44}Ca parece aumentar negativamente con el tamaño del individuo según se progresa en la cadena alimenticia. Por ejemplo, el δ^{44}Ca del calcio de ciervo es de casi -3‰, el del caracol terrestre de -1,5‰ y el de los moluscos marinos de -0,5‰. Sin embargo, existen excepciones, como el calcio de la nutria marina con δ^{44}Ca=-1,0‰. Por su parte, el agua marina tiene una δ^{44}Ca=+0,92‰ y las rocas volcánicas y el limo marino muy próximo al patrón δ^{44}Ca=0±0,2‰ (Skulan y col., 1997).

2.5.4. Equipos de medida necesarios para la aplicación del método de datación del K-Ca

Para poder datar mediante el método de K-Ca se necesita un equipo semejante al de la datación Rb-Sr. Por ejemplo, Heuser y col. (2002) han empleado un TIMS con multicolector para medir los isótopos del calcio. Por su parte, Halicz y col. (1999) y Fietzke y col. (2004) han empleado un MC-ICP-MS para medir de la misma forma la relación de los isótopos del calcio. Uno de los inconvenientes de este último espectrómetro de masas es que, para crear el plasma en la fuente de iones, es necesario el uso de iones de argón. Esto complica el procedimiento, puesto que no es posible separar en el analizador los iones de ^{40}Ar y ^{40}Ca. Para ello hay que reducir la interferencia de los iones de argón. La forma de conseguirlo es añadir hidrógeno gas en la celda de colisión hexapolar, desionizando el gas argón y produciendo asimismo iones $^{38}ArH^+$ y $^{40}ArH^+$ de masas 39 y 41, que no interfieren en la medida.

Fletcher y col. (1997) muestra en su trabajo como se mide la relación entre potasio y calcio mediante ICP-MS, de la que finalmente pueden obtenerse [^{40}K] y [^{40}Ca] a partir de sus proporciones isotópicas.

2.6. EL MÉTODO DE DATACIÓN DEL SAMARIO-NEODIMIO

Tanto el samario (*Z*=62) como el neodimio (*Z*=60) pertenecen a las tierras raras, en concreto a la serie del lantano. Estos elementos generalmente forman iones de valencia 3+ y agrupan al escandio e itrio, los lantánidos, entre el lantano y el lutecio, y los actínidos, desde el actinio hasta el lawrencio. Las tierras raras son elementos metálicos, de aquí lo desafortunado de su nombre, puesto que ni son tierras en su estado elemental, ni son tan raras como podría creerse. Es por ello que resulta más conveniente denominarlos elementos de transición. Todos los actínidos son radiactivos (entre los que destacan el unario y el torio). A pesar de lo que pueda creerse los elementos de transición pueden manifestarse en altas concentraciones en algunos minerales de carácter estratégico, como la bastnasita (que es un fluro-carbonato de las que destacan la bastnasita de cerio, $CeFCO_3$ y la de lantano $LaFCO_3$), la monacita (que es un fosfato, de la que destancan la monacita de cerio $CePO_4$, la de lantano $LaPO_4$, la de neodimio $NdPO_4$ y la de preseodimio $PrPO_4$) y la cerita (que es un silicato de composición química complicada, de la que destacan la de cerio y la de lantano). Los elementos de transición también pueden manifestarse como elementos traza en muchos minerales, en los que, dependiendo de su estructura cristalina, son capaces de alojar en sus intersticios tierras raras de mayor o menor tamaño atómico. Por ejemplo, la apatita y la biotita son capaces de alojar tierras raras ligeras, mientras que la hornblenda y el granate son capaces de alojar tierras raras pesadas. Curiosamente el tamaño atómico de las tierras raras decrece conforme aumenta su número atómico. Esta propiedad es algo que tiene que ver con la forma de configurarse la capa electrónica f, desde cero electrones en el lantano hasta 14 electrones en el lutecio. La Tabla 2.7 muestra la relación entre samario y neodimio en distintos tipos de rocas.

Tabla 2.7. Concentración (ppm) de samario y neodimio en distintos tipos de rocas (Faure y Mensing, 2005)

Tipo de roca	Concentración Sm (ppm)	Concentración Nd (ppm)	Proporción Sm/Nd
komatita[403]	1,14	3,59	0,317
MORB[404]	3,30	10,3	0,320
basalto alcalino[405]	8,07	41,5	0,194
riolita	4,65	21,6	0,215
gabro	1,78	7,53	0,236
granito	8,22	43,5	0,188
pizarra	10,4	49,8	0,209
areniscas	8,93	39,4	0,227
caliza	2,03	8,75	0,232
rocas de fosfatos	341	1228	0,266

Las abundancias de samario en las rocas vemos que varía entre aproximadamente 1 ppm en la komatita a mas de 340 ppm en las rocas sedimentarias de fosfatos (debido fundamentalmente a la monacita). La proporción Sm/Nb más alta corresponde al MORB con 0,320 y la komatita 0,317, lo que viene a indicar que las rocas procedentes directamente del manto tienen la mayor proporción Sm/Nb. Es decir, que el neodimio se concentra en la fase líquida durante la fusión parcial de los minerales. Este hecho se confirma claramente al determinar la concentracion de Sm/Nb en los

[403] La komatita es una roca volcánica que deriva diréctamente del Manto
[404] MORB, Mid-Oceanic Ridge Basalt. Basalto de las dorsales oceánicas proveniente directamente del Manto.
[405] Basalto caracterizado por la presencia de óxidos de metales alcalinos, como Na_2O y K_2O

meteoritos pétreos, que se supone que proceden del Manto sin pasar por una fase de fusión. En los meteoritos la proporción Sm/Nb alcanza el valor de 0,4 (Herrman, 1970).

Tanto el samario como el neodimio poseen 7 isótopos en la naturaleza, cuyas abundancias se indican en la Tabla 2.8.

Tabla 2.8. Abundancia isotópica de samario y neodimio en la naturaleza (Faure y Mensing, 2005)

Neodimio (número másico)	Neodimio abundancia (%)	Samario (número másico)	Samario abundancia (%)
142	27,1	144	3,1
143	12,2	147	15,0
144	23,9	148	11,2
145	8,3	149	13,8
146	17,2	150	7,4
148	5,7	152	26,7
150	5,6	154	22,8

2.6.1. Esquema de desintegración del ^{147}Sm

El ^{147}Sm se desintegra emitiendo una partícula α al ^{143}Nd. La energía de la transición es 2,31 MeV, aunque la energía de la partícula α es algo menor 2,23 MeV debido a la energía implicada en el retroceso del núcleo. El periodo de semidesintegración es para geólogos y para físicos y químicos dedicados a la metrología de radionucleidos de $1{,}06\times10^{11}$ a=106 Ga (Begeman y col., 2001).[406]

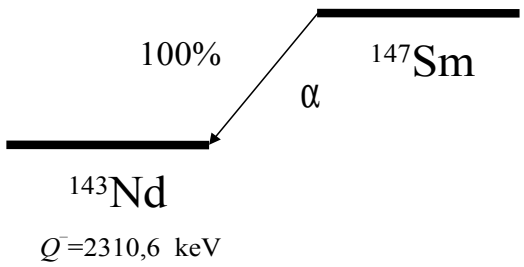


Fig. 2.2. Esquema de desintegración del ^{147}Sm

2.6.2. Datación por el método del Sm-Nd

Adaptando la Ecuación (2.9) al ^{147}Sm-^{143}Nd, y asumiendo [X] como la proporción del isótopo X respecto a ^{144}Nd, tenemos que:

$$\left[{}^{143}\mathrm{Nd}\right]=\left[{}^{143}\mathrm{Nd}\right]_0+\left[{}^{147}\mathrm{Sm}\right]\left(\mathrm{e}^{\lambda t}-1\right) \qquad (2.58)$$

[406] Recientemente Kossert y col. (2009) han confirmado el periodo de semidesintegración del ^{147}Sm, obteniendo un valor similar de $1{,}07\times10^{11}$ años.

la cual, según Faure y Mesing (2005), podemos escribir como:

$$\left[{}^{143}\mathrm{Nd}\right]=\left[{}^{143}\mathrm{Nd}\right]_0+\frac{p_{nat}\left({}^{147}\mathrm{Sm}\right)}{p_{nat}\left({}^{144}\mathrm{Nd}\right)}\frac{P_{\mathrm{at}}(\mathrm{Nd})}{P_{\mathrm{at}}(\mathrm{Sm})}p\left(\frac{\mathrm{Sm}}{\mathrm{Nd}}\right)\left(\mathrm{e}^{\lambda t}-1\right) \tag{2.59}$$

$$\simeq\left[{}^{143}\mathrm{Nd}\right]_0+0{,}602\times p\left(\frac{\mathrm{Sm}}{\mathrm{Nd}}\right)\left(\mathrm{e}^{\lambda t}-1\right)\simeq 0{,}602\times p\left(\frac{\mathrm{Sm}}{\mathrm{Nd}}\right)\lambda t$$

en donde el valor 0,602 se obtiene de (0,150×144,24)/(0,239×150,36) y λt de aplicar el los dos primeros términos de la serie de Taylor de exp(λt). Lo que viene a expresar que el aumento de [^{143}Nd] es casi lineal con el tiempo. Esta linealidad de las rocas del Manto (o de la reserva uniforme de condritas, Chondritic Uniform Reservoir, CHUR) se ve truncada en el momento en que se produce la fusión al ascender por la corteza. En este momento, la proporción [^{143}Nd] puede verse incrementada, si el residuo reducido del Manto se enriquece en Sm, o bien, verse disminuida si interfiere con la Corteza. Faure y Mensing (2005) dan como válidos para $\left[{}^{176}\mathrm{Lu}\right]_{\tau=0}^{\mathrm{CHUR}}$ y $\left[{}^{147}\mathrm{Sm}\right]_{\tau=0}^{\mathrm{CHUR}}$ en la actualidad los valores 0,512638 y 0,1967.

Lo importante en este caso, es la posibilidad de datar el momento en que la muestra abandonó el Manto. En este caso imponemos $\left[{}^{143}\mathrm{Nb}\right]_{\tau}^{\mathrm{CHUR}}=\left[{}^{143}\mathrm{Nb}\right]_{\tau}^{\mathrm{roca}}$, obteniendo

$$\left[{}^{143}\mathrm{Nb}\right]_{\tau=0}^{\mathrm{CHUR}}-\left[{}^{147}\mathrm{Sm}\right]_{\tau=0}^{\mathrm{CHUR}}\left(\mathrm{e}^{\lambda\tau}-1\right)=\left[{}^{143}\mathrm{Nb}\right]_{\tau=0}^{\mathrm{roca}}-\left[{}^{147}\mathrm{Sm}\right]_{\tau=0}^{\mathrm{roca}}\left(\mathrm{e}^{\lambda\tau}-1\right) \tag{2.60}$$

en la que el superíndice "roca" se refiere a la muestra de roca que nos ocupa y el subíndice $\tau=0$ indica que se trata del momento presente.[407] Al igualar ambas ecuaciones estamos comparando la muestra con la reserva uniforme de condritas (CHUR) representada por el Manto. De esta forma, el tiempo t nos proporciona el momento en que la roca se desligó del CHUR. Sustituyendo los valores de CHUR, y despejando τ tenemos:

$$\tau=\frac{1}{\lambda}\ln\left\{\frac{\left[{}^{143}\mathrm{Nd}\right]_{\tau=0}^{\mathrm{roca}}-0{,}512638}{\left[{}^{147}\mathrm{Sm}\right]_{\tau=0}^{\mathrm{roca}}-0{,}1967}+1\right\} \tag{2.61}$$

en el que, como ya vimos, $[{}^{147}\mathrm{Sm}]_0^{\mathrm{roca}}$ puede sustituirse por $0{,}602\times p(\mathrm{Sm/Nd})$, siempre que no hayan habido cambios de p(Sm/Nd) durante el tiempo de permanencia de la roca en la corteza.

Para datar la roca de forma convencional se emplean las isocronas, tal y como las hemos descrito en los métodos anteriores. Es decir, la Ecuación (2.58) se ajusta a una recta de forma que la pendiente m viene dada por:

$$m=\mathrm{e}^{\lambda t}-1 \tag{2.62}$$

y el punto de corte con el eje de abscisas es $[{}^{143}\mathrm{Nd}]_0$.

Como ejemplo de isocrona tenemos la datación de las komatitas de Onverwacht en Sudáfrica en 3,54 Ga, llevadas a cabo por Hamilton y col. (1979). También son de destacar las isocronas calculadas para algunos meteoritos marcianos (Shergotty, Nakhla y Zagami) que proporcionan como edades 1,26 Ga (Nakhla)(Papanastassiou y Wasserburg, 1974) y 1,34 (Shergotty y Zagami) (Shih y col. 1982).

[407] No confundir el momento presente τ=0 con el momento inicial de creación o metamorfismo de la roca t=0.

2.6.3. La notación ε-Nd

En notación la ε-Nd, empleada por primera vez por DePaolo y Wasserburg (1976), se compara la proporción $[^{143}\mathrm{Nd}]_{t=0}^{\mathrm{roca}}$ de una roca en un tiempo t=0 determinado (por ejemplo, creación de la roca o metamorfismo) con la proporción en ese momento de CHUR, $[^{143}\mathrm{Nd}]_{t=0}^{\mathrm{CHUR}}$. Es decir,

$$\varepsilon_{t=0}(\mathrm{Nd}) = 10^4 \times \frac{[^{143}\mathrm{Nd}]_{t=0}^{\mathrm{roca}} - [^{143}\mathrm{Nd}]_{t=0}^{\mathrm{CHUR}}}{[^{143}\mathrm{Nd}]_{t=0}^{\mathrm{CHUR}}} \tag{2.63}$$

Lo que en esencia quiere decir que si $\varepsilon_{t=0}(\mathrm{Nd}) > 0$, la roca tenía como origen un residuo reducido del Manto enriquecido en Sm (Deplected MORB Mantle, DMM), sin ninguna transformación en la Corteza, mientras que si $\varepsilon_{t=0}(\mathrm{Nd}) < 0$, la roca sufrió transformaciones en la Corteza.

La muestra puede también compararse con CHUR para un tiempo t, determinado por la pendiente de la isocrona, lo que proporcionaría en realidad el presente. Esto es,

$$\varepsilon_{t}(\mathrm{Nd}) = 10^4 \times \frac{[^{143}\mathrm{Nd}]_{t}^{\mathrm{roca}} - [^{143}\mathrm{Nd}]_{t}^{\mathrm{CHUR}}}{[^{143}\mathrm{Nd}]_{t}^{\mathrm{CHUR}}} \tag{2.64}$$

indicando de esta forma con su signo si, en caso de ser positivo, la muestra tiene las características de una muestra reducida del Manto (es decir un DMM) o, en caso de ser negativo, ha sufrido transformaciones en la Corteza. Lo más normal es que $\varepsilon_t(\mathrm{Nd})$ sea negativo, aunque, en ciertos casos, como, por ejemplo, ciertas rocas anfibolitas máficas de la era Paleoproterozoico de Zhejiang (China), proporcionan, según Li y col. (2000), valores positivos de $\varepsilon_t(\mathrm{Nd})$=+5,6 a +8,5 ($t$ = 1,77 Ga). Asimismo, Ionov y col. (2005) han obtenido valores positivos de $\varepsilon_t(\mathrm{Nd})$=+14 a +27 en peridotitas[408] de Vitim (Rusia).

2.6.4. Mezclas isotópicas de estroncio y neodimio

Las mezclas de neodimio y estroncio de origen radiogénico, constituyen un conjunto de gran interés, puesto que pueden revelar si las características de la roca son más parecidas a las del Manto o a la Corteza. Las Ecuaciones (2.15) y (2.18) muestran la mezcla isotópica del estroncio. De igual forma puede construirse la mezcla isotópica del neodimio:

$$C_{\mathrm{M}}(\mathrm{Nd}) = C_{\mathrm{A}}(\mathrm{Nd})\, f_{\mathrm{A}} + C_{\mathrm{B}}(\mathrm{Nd})\left(1 - f_{\mathrm{A}}\right) \tag{2.65}$$

$$[^{143}\mathrm{Nd}]_{\mathrm{M}} = [^{143}\mathrm{Nd}]_{\mathrm{A}}\, f_{\mathrm{A}} \frac{C_{\mathrm{A}}(\mathrm{Nd})}{C_{\mathrm{M}}(\mathrm{Nd})} + [^{143}\mathrm{Nd}]_{\mathrm{B}}(1 - f_{\mathrm{A}}) \frac{C_{\mathrm{B}}(\mathrm{Nd})}{C_{\mathrm{M}}(\mathrm{Nd})} \tag{2.66}$$

Si tomamos como mezcla: la componente del Manto A y la componente de la Corteza B, podemos representar $[^{143}\mathrm{Nd}]_{\mathrm{M}}$ en función de $[^{87}\mathrm{Sr}]_{\mathrm{M}}$. De este gráfico resulta una hipérbola, en cuyos extremos se encuentran los casos: todo A (Manto) y todo B (Corteza). La forma de la hipérbola (convergente hacia arriba o hacia abajo) tiene que ver con el hecho de que $r < 1$ o $r > 1$, siendo r el valor dado por la expresión:

[408] La peridotita es una roca magmática, constituida fundamentalmente por olivino y piroxeno. Se trata de una roca ultramáfica. La peridotita es la roca dominante de la parte superior del Manto.

$$r = \frac{C_A(\mathrm{Nd})/C_A(\mathrm{Sr})}{C_B(\mathrm{Nd})/C_B(\mathrm{Sr})} \tag{2.67}$$

2.6.5. Equipos de medida necesarios para la aplicación del método de datación del Sm-Nd

Para el análisis isotópico del rubidio, estroncio, samario y neodimio Yang y col. (2010a), emplearon un espectrometro de masas de ionización térmica (TIMS) Finnigan MAT 262 de doble filamento (Li y col., 2007). Por su parte Yang y col. (2010b) han realizado medidas simultáneas sobre la misma muestra de las proporciones [^{143}Nd] y [^{147}Sm] en un Thermo Finnigan Neptune MC-ICP-MS. Para calibrar los espectrómetros de masas suelen emplearse generalmente dos tipos de patrones: LaJolla Nd y BCR-1. Yang y col. (2010b) han empleado el patrón de LaJolla en particular. Para insertar la muestra en el ICP, los autores han empleado un nebulizador Micromist PFA.

También en el caso del método del Sm-Nd es necesario aplicar la corrección por fraccionamiento isotópico producido por el método, la cual es idéntica a la ley exponencial que ya vimos en el Apartado 2.5.3, para el caso del método del K-Ca.

2.6.6. Preparación de muestras para la aplicación del método de datación del Sm-Nd

Pin y col. (1994) y posteriormente Yang y col. (2010a) proporcionan un método cromatográfico de separación de samario, neodimio, rubidio, estroncio, para poder aplicar simultáneamente los métodos de datación de Sm-Nd y Rb-Sr (y Lu-Hf en el caso de Yang y col., 2010a). En la preparación de las muestras, se pulveriza en primer lugar la roca, y se añaden proporciones de trazador de ^{87}Rb/^{84}Sr y ^{149}Sm/^{150}Nd en disolución acuosa, que posteriormente se evaporan hasta obtener un residuo seco. A continuación se añade un concentrado de ácido fluorhídrico, nitrico y perclórico (HF, 2 mL, HNO_3, 1 mL, $HClO_4$, 0,2 mL), sometiendo a la disolución a 120ºC durante una semana. Seguidamente, al residuo seco se le añade 1mL de clorhídrico 6 M, que vuelve a evaporarse, realizando este proceso repetidas veces. A partir de este momento Yang y col. (2010) realizan la separación del lutecio y el hafnio, la cual posponemos al apartado correspondiente al método Lu-Hf). Para separar el rubidio, el estroncio y las tierras raras ligeras y medias (Light and Middle Rare Earth Elements, LMREE), después de separar el lutecio y el hafnio, la disolución resultante se evapora hasta obtener un residuo seco, el cual se disuelve en 1,5 mL de clorhídrico 2,5 M antes de incorporarlo a una columna AG50W-X12 (malla 200-400), previamente acondicionada con 2 mL de clorhídrico 2,5 M. A continuación, se procede a la elución del rubidio con 1,5 mL de clorhídrico 5M. Luego la columna se limpia con 4 mL de clorhídrico 5 M para apartar el rubidio residual, para posteriormente, proceder a la elución del estroncio empleando 3 mL de clorhídrico 5 M, y la elución de los LMREE con 6 mL de clorhidrico 6 M. Para separar el samario y el neodimio se emplea otro tipo de columna comercial, como por ejemplo la columna de resina Ln Spec modificada por Pin y Santos Zalduegui (1997). Para ello, la fracción de LMREE se evapora hasta obtener el residuo seco, diluyéndose posteriormente en 0,5 mL de clorhídrico. El lantano, cerio y praseodimio se eluyen haciendo pasar por la columna 6 mL de clorhídrico 0,25 M. Finalmente, la fracción conteniendo el neodimio se eluye con 6 ML de clorhídrico 0,25 M y la fracción de samario con 10 mL de clorhídrico 0,4 M.

2.6.7. Ejemplos de dataciones por el método del Sm-Nd

Muchas de las dataciones por el método Sm-Nd se realizan sobre granates. Esto es debido a que el granate es el mineral más importante para obtener información sobre presiones y temperaturas en

un medio que ha sufrido un alto grado de metamorfismo. Por ejemplo, Mezger y col. (1992) han estudiado granates situados sobre anfibolitas del eon Arcaico de la Provincia Superior (al sur de la bahía de Hudson, Canadá) encontrando que las dataciones, del metamorfismo a que fueron sometidas las rocas, son por U-Pb, de 10 a 110 Ma más recientes, que las realizadas por Sm-Nd. Por su parte Amato y col. (1999) han realizado un estudio similar sobre el metamorfismo de granates de los Alpes. En otro contexto, Dragovic y col. (2012) han estudiado, también a partir del análisis de granates, la deshidratación durante la subducción en Sifnos (Grecia).

Un trabajo interesante de Edmunson y col. (2009) ha sido la datación por tres métodos (Sm-Nd, Rb-Sr y U-Pb) de una roca lunar de norita (#78238), con objeto de estudiar el modelo de un océano de magma lunar durante su creación (Lunar Magma Ocean, LMO). La edad proporcionada por el método Sm-Nd ha sido de 4334±37 Ma, lo que parece indicar que la diferenciación lunar era completa antes de lo que se creía, hace 4492±61 Ma, teniendo en cuenta la datación comparativa con CHUR. Los autores proporcionan un valor de $\varepsilon_{t=143}$(Nd) = -0,27±0,74 (de t=143 Ma después de la creación de la Luna).

2.7. EL MÉTODO DE DATACIÓN DEL LUTECIO-HAFNIO

El lutecio es el último de los elementos de transición dentro de los lantánidos, y el hafnio entra dentro de los elementos metálicos. Las propiedades geoquímicas del lutecio y el hafnio son similares a las del samario y el neodimio. El hafnio tiende a concentrarse en los líquidos formados por la fusión parcial del Manto. Encontrandose el hafnio de origen radiogénico, ^{176}Hf, en mayor medida en las rocas reducidas procedentes del Manto. Por sus características el lutecio se encuentra aislado en la naturaleza, y no forma parte de ningún mineral. Siendo como es el ion Lu^{3+} parecido al Ca^{2+}, puede sustituir a éste en los intersticios de cualquier cristal que contenga iones de calcio como impureza. Por otra parte el tamaño del ion Hf^{4+} es similar al Zr^{4+}, por lo que puede aparecer en minerales que contienen zirconio (como el zircón o la badeleyita). En la Tabla 2.9 se muestran las concentraciones de lutecio y hafnio en diversas rocas y minerales terrestres, así como condritas y acondritas.

Tabla 2.9. Concentración (ppm) de lutecio y hafnio en distintos tipos de materiales terrestres y extraterrestres

Tipo de roca	Concentración Lu (ppm)	Concentración Hf (ppm)	Proporción ^{176}Lu/^{177}Hf
condrita	0,033	0,14	0,033
acondrita	0,25	1,25	0,028
MORB	0,1-1	1-15	0,005-0,02
basalto continental	0,1-0,7	2-20	0,002-0,02
granito	0,5	7	0,010
arenisca	0,05-0,5	0,5-20	0,001-0,04
zircón	10-100	10000	<0,002
granate	0,5-5	<1	>0,1

La Tabla 2.10 muestra las abundancias isotópicas del lutecio y el hafnio. Aunque las del lutecio pueden determinarse con precisión tanto en rocas terrestres como de origen extraterrestre, no ocurre así con el hafnio, en el que la cantidad de ^{176}Hf de origen radiogénico puede hacer variar todas las abundancias relativas.

Tabla 2.10. Abundancia isotópica de lutecio y hafnio en la naturaleza (Faure y Mensing, 2005)

Lutecio (número másico)	Lutecio abundancia (%)	Hafnio (número másico)	Hafnio abundancia (%)
175	97,40	174	0,16
176	2,59	176	5,2
		177	18,6
		178	27,1
		179	13,74
		180	35,2

2.7.1. Esquema de desintegración del ^{176}Lu

El ^{176}Lu se desintegra emitiendo una partícula β^- de 595,8 keV el 99,66% de las veces y emitiendo una patícula β^- de 194,7 keV el 0,34% de las veces. En todas las desintegraciones, debido a que la transición es de 1191,7 keV, se emite radiación γ y rayos x y electrones Auger de conversión interna (Fig.2.3). Sobre el periodo de semidesintegración existen discrepancias entre físicos y químicos dedicados a la metrología de readionucleidos y geologos. Los geólogos proponen el valor de $3{,}57\times 10^{10}$ años, basándose en la medida de la pendiente de una isocrona de 13 acondritas ricas en calcio de $4{,}55\times 10^{10}$ años (Patchett y Tatsumoto, 1981; Blichert-Toft y col., 2002). Sin embargo, entre los físicos y químicos pueden encontrarse medidas por espectrometría γ como $3{,}79\times 10^{10}$ años (Komura y col., 1972) o $3{,}69\times 10^{10}$ años (Nir-El and Lavi, 1998), o la más reciente, y aceptada en la actualidad, de $4{,}08\times 10^{10}$ años realizada mediante coincidencia γ-γ, por Grinyer y col. (2003). En general, como puede apreciarse, las medidas son discrepantes hasta en un 15%, haciendo del periodo de semidesintegración del ^{176}Lu una medida poco fiable hasta el momento. Como acuerdo temporal, los físicos y químicos aceptan un valor para el periodo de semidesintegración de $4{,}00\times 10^{10}$ años, de acuerdo con lo propuesto por Browne y Junde (1998).

Las discrepancias entre las medidas del periodo de semidesintegración han permitido sugerir la existencia de una rama de captura, que hasta el momento no se ha podido verificar con precisión (Norman y col., 2004).

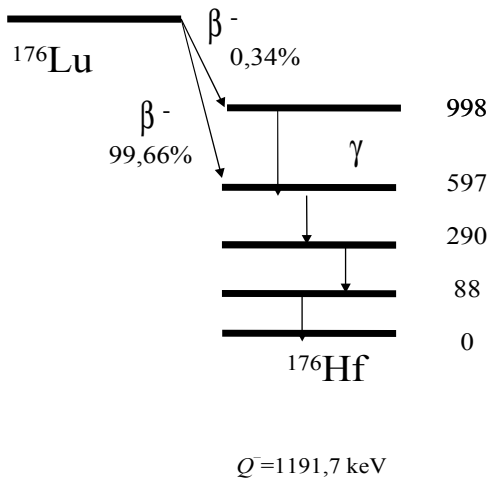


Fig.2.3. Esquema de desintegración del ^{176}Lu

2.7.2. Datación por el método del Lu-Hf

Adaptando la Ecuación (2.9) a la desintegración ^{176}Lu-^{176}Hf y asumiendo [X] como la proporción del isótopo X respecto a ^{177}Hf, tenemos que:

$$\left[{}^{176}\mathrm{Hf}\right]=\left[{}^{176}\mathrm{Hf}\right]_0+\left[{}^{176}\mathrm{Lu}\right]\left(\mathrm{e}^{\lambda t}-1\right) \tag{2.68}$$

la cual, según Faure y Mesing (2005), podemos escribir como:

$$\left[{}^{176}\mathrm{Hf}\right]=\left[{}^{176}\mathrm{Hf}\right]_0+\frac{p_{nat}\left({}^{176}\mathrm{Lu}\right)}{p_{nat}\left({}^{177}\mathrm{Hf}\right)}\frac{P_{\mathrm{at}}(\mathrm{Hf})}{P_{\mathrm{at}}(\mathrm{Lu})}p\left(\frac{\mathrm{Lu}}{\mathrm{Hf}}\right)\left(\mathrm{e}^{\lambda t}-1\right) \tag{2.69}$$

$$\simeq\left[{}^{176}\mathrm{Hf}\right]_0+0{,}142\times p\left(\frac{\mathrm{Lu}}{\mathrm{Hf}}\right)\left(\mathrm{e}^{\lambda t}-1\right)$$

en donde el valor 0,142 se obtiene de (0,0259×178,49)/(0,186×174,97).

Para datar la roca de forma convencional se emplean las isocronas, tal y como las hemos descrito en los métodos anteriores. Es decir, la ecuación (2.69) se ajusta a una recta de forma que la pendiente *m* viene dada por:

$$m=\mathrm{e}^{\lambda t}-1 \tag{2.70}$$

y el punto de corte con el eje de abscisas es $[^{176}\mathrm{Hf}]_0$. En principio, el método de las isocronas es sólo válido para rocas que tienen una proporción Lu/Hf alta (rocas con minerales como la biotita, hornblenda o granate). Destacamos la isocrona de Blichert-Toft y col. (2002) formada por múltiples puntos de eucritas[409] y condritas proporcionando una edad de 4,46 Ga, aunque diferente en promedio para las eucritas acumulativas (4,47 Ga), que para las basálticas (4,61 Ga); y dando un valor inicial $[^{176}\mathrm{Hf}]_{\tau=T}^{\mathrm{CHUR}}$ =0,27966 (donde *T* es la edad de la Tierra, 4,56 Ga). Otra isocrona más reciente a destacar es la de Bouvier y col. (2008), la cual suministra un valor de $[^{176}\mathrm{Hf}]_{\tau=0}^{\mathrm{CHUR}}$ =0,282785, que puede verse modificado, como veremos en los cálculos de a continuación, por el valor de la constante de desintegración radiactiva del ^{176}Lu.

Para los parámetros que definen el CHUR proporcionados por la isocrona de Patchett y Tatsumoto (1980) para 13 acondritas, se obtiene un *T*=4,55 Ga y un valor inicial $[^{176}\mathrm{Hf}]_{\tau=T}^{\mathrm{CHUR}}$ =0,27978 para $\tau = T$. Por lo que respecta a $\tau = 0$ se toma el valor $[^{176}\mathrm{Lu}]_{\tau=0}^{\mathrm{CHUR}}$ =0,0334. Con estos datos aplicamos la Ecuación (2.68) para $\tau = T$.

$$[^{176}\mathrm{Hf}]_{\tau=0}^{\mathrm{CHUR}}=0{,}27978+0{,}0334\left(\exp\left(1{,}94\times10^{-11}\times4{,}55\times10^{9}\right)-1\right)=0.28286$$

Unos valores sensiblemente diferentes de CHUR son los proporcionado por Blichert-Toft y Albarde (1997) para 23 condritas de $[^{167}\mathrm{Hf}]_{\tau=T}^{\mathrm{CHUR}}$ =0,279742 y $[^{167}\mathrm{Lu}]_{\tau=0}^{\mathrm{CHUR}}$ =0,0332, siendo *T* =4,56 Ga la edad de la Tierra. De estos datos, aplicando la Ecuación (2.68) se llega a:

$$[^{176}\mathrm{Hf}]_{\tau=0}^{\mathrm{CHUR}}=0{,}279742+0{,}0332\left(\exp\left(1{,}94\times10^{-11}\times4{,}56\times10^{9}\right)-1\right)=0.28281$$

Ahora bien, el valor presente de $[^{167}\mathrm{Hf}]_{\tau=0}^{\mathrm{CHUR}}$ de un mineral o roca puede ser más mayor o menor que CHUR dependiendo de la reserva geológica por la que ha pasado el hafnio antes de incorporarse al mineral o roca.

[409] Las eucritas son meteoritos del tipo Howardite-Eucrite-Diogenite (HED), procedentes del asteroide Vesta 4.

Mediante la notación ε-Hf se compara la proporción $[^{176}\mathrm{Hf}]_{t=0}^{\mathrm{roca}}$ de una muestra determinada que se formó en el tiempo t=0 (es decir hace 4,55 Ga) con la proporción en la misma época de CHUR, $[^{176}\mathrm{Hf}]_{t=0}^{\mathrm{CHUR}}$. Es decir,

$$\varepsilon_{t=0}(\mathrm{Hf}) = 10^4 \times \frac{[^{176}\mathrm{Hf}]_{t=0}^{\mathrm{roca}} - [^{176}\mathrm{Hf}]_{t=0}^{\mathrm{CHUR}}}{[^{176}\mathrm{Hf}]_{t=0}^{\mathrm{CHUR}}} \tag{2.71}$$

Si $\varepsilon_{t=0}$(Hf) > 0, la muestra tiene como origen un residuo reducido del Manto enriquecido en Lu (Deplected MORB Mantle, DMM), sin ninguna transformación en la Corteza, mientras que si $\varepsilon_{t=0}$(Nd) < 0, la muestra ha sufrido transformaciones en la Corteza.

La muestra puede también compararse con CHUR para un tiempo t posterior a la creación de la Tierra, determinado por la pendiente de la isocrona. Esto es,

$$\varepsilon_{t}(\mathrm{Hf}) = 10^4 \times \frac{[^{176}\mathrm{Hf}]_{t}^{\mathrm{roca}} - [^{176}\mathrm{Hf}]_{t}^{\mathrm{CHUR}}}{[^{176}\mathrm{Hf}]_{t}^{\mathrm{CHUR}}} \tag{2.72}$$

indicando de esta forma con su signo, si, en caso de ser positivo, la muestra un tiempo t después de la creación de la Tierra tenía las características de una muestra reducida del Manto (es decir un DMM) o, en caso de ser negativo, ha sufrido transformaciones en la Corteza.

Según demuestra Vervoort y col. (1999), para una roca sedimentaria distintas, desde el presente hasta el eon Arcaico, existe una relación lineal entre ε(Hf) y ε(Nd). Para el Manto es la siguiente:

$$\varepsilon(\mathrm{Hf}) = 1{,}36 \times \varepsilon(\mathrm{Nd}) + 3{,}19 \tag{2.73}$$

y para la Corteza:

$$\varepsilon(\mathrm{Hf}) = 1{,}35 \times \varepsilon(\mathrm{Nd}) + 2{,}82 \tag{2.74}$$

Lo que evidencia un comportamiento similar en el Manto y en la Corteza del neodimio y del hafnio.

2.7.3. Equipos de medida necesarios para la aplicación del método de datación del Lu-Hf

Una de las primeras técnicas empleadas para medir el hafnio fue TIMS (Patchett y col., 1981). Con posterioridad se complementó con la ionización secundaria (Secondary Ionization Mass Spectrometry, SIMS). En ésta última técnica la muestra se deposita en un filamento, que se calienta a temperatura elevada, además se somete a bombardeo de iones, de cuya emisión de iones secundarios se extrae el espectro (Kinny y col., 1991). En los últimos años, la técnica más utilizada es la ya comentada MC-ICP-MS (Walder y col., 1993; Yang y col., 2010).

2.7.4. Preparación de muestras para la aplicación del método de datación del Lu-Hf

Para extraer el lutecio y el hafnio, la disolución con la muestra se centrifuga y se eluye en una columna Eichrom Ln-Spec de resina modificada (Münker y col., 2001). En primer lugar, mediante clorhídrico 3 M y 4 M se eluyen las tierras raras ligeras y medias, que se separan para posterior purificación, en caso de que se deseen extraer tierras raras como el samario y el neodimio. La fracción de lutecio se eluye con clorhídrico 4 M. Posteriormente, la columna se lava con clorhídrico

6 M. Para separar el titanio del hafnio se emplea una mezcla de clorhídrico 4 M con agua oxigenada al 0,5%. Finalmente, para extraer el hafnio se emplean 5 mL de ácido fluorhídrico 2 M. La disolución final se evapora y se vuelve a disolver en 1 mL de ácido nítrico al 2%.

2.7.5. Estudio del granate en procesos metamórficos

El granate se forma en procesos metamórficos del basalto, en los que éste concentra el lutecio en gran medida, disminuyendo su concentración en hafnio. Por tanto, el granate es un buen candidato para estudiar metamorfismos mediante dataciones Lu-Hf. Un ejemplo de esto es el estudio realizado por Duch&Ecircne y col. (1997) sobre eclogitas[410] de los Alpes italianos. En este trabajo se presentan 3 isocronas distintas (69,2 Ma, 49,1 Ma y 32,8 Ma) para cada uno de las eclogitas estudiadas, dependiendo de su composición estructural. Son de destacar los estudios sobre el granate y la problemática de sus inclusiones realizados por Blichert-Toft y Frei (2001) y Anczkiewicz y col. (2004) sobre muestras de Isua (Groenlandia) y la zona de subducción Franciscan (California), respectivamente.

2.7.6. La aplicación del sistema Lu-Hf sobre el zircón

La ventaja fundamental de emplear el hafnio como isótopo del zircón está, en lugar de para realizar dataciones, en su idoneidad como trazador geoquímico, puesto que permite estudiar la evolución del Manto sin temer los efectos de contaminación que pueda aportar la Corteza . Podemos, no obstante, datar el tiempo en que el zircón se desligó del CHUR, imponiendo $[^{176}\mathrm{Hf}]_{\tau}^{\mathrm{CHUR}} = [^{176}\mathrm{Hf}]_{\tau}^{\mathrm{zircon}}$,.

$$[^{176}\mathrm{Hf}]_{\tau=0}^{\mathrm{CHUR}} - [^{176}\mathrm{Lu}]_{\tau=0}^{\mathrm{CHUR}}\left(e^{\lambda\tau}-1\right) = [^{176}\mathrm{Hf}]_{\tau=0}^{\mathrm{zircon}} - [^{176}\mathrm{Lu}]_{\tau=0}^{\mathrm{zircon}}\left(e^{\lambda\tau}-1\right) \qquad (2.75)$$

Obteniéndose después de despejar τ y sustituir los valores de CHUR de Patchett y Tatsumoto (1980), la siguiente ecuación:

$$\tau = \frac{1}{\lambda}\ln\left\{\frac{[^{176}\mathrm{Hf}]_{\tau=0}^{\mathrm{zircon}} - 0{,}28286}{[^{176}\mathrm{Lu}]_{\tau=0}^{\mathrm{zircon}} - 0{,}0334} + 1\right\} \qquad (2.76)$$

Para el zircón suele ocurrir que $[^{167}\mathrm{Lu}]_{\tau=0}^{\mathrm{zircon}}$ es despreciable frente a CHUR, es decir, permanece ligado a la geoquímica de la Corteza. En ese caso, $[^{167}\mathrm{Hf}]_{\tau=0}^{\mathrm{zircon}}$, en el presente, sería prácticamente igual al momento de la cristalización $[^{167}\mathrm{Lu}]_{\tau=t}^{\mathrm{zircon}}$.

Como contribución al estudio del zircón tenemos el trabajo de Griffin y col. (2000) sobre kimberlitas[411] de Sudafrica, Siberia y Australia, y sobre los intervalos de validez de ε(Hf) en el zircón de distintos emplazamientos. Puede también destacarse el trabajo de Harrison y col. (2005), sobre el comienzo de la formación de la Corteza continental hace 4,4 a 4,5 Ga (durante el eón Hadeico o Hadeano), del que surgió posteriormente después de un proceso rápido de reciclaje con el Manto. Para comprobar esta hipótesis se han medido la proporciones de [^{176}Hf] en zircon procedente de Jack Hills (Australia). Los valores de ε(Hf) muestran desviaciones apreciables del CHUR tanto positivas como negativas. Los valores negativos muestran un desarrollo de la reserva de Lu/Hf que está de acuerdo con la formación de la Corteza, mientras que los valores positivos muestran una reducción temprana del Manto superior (alto contenido en lutecio).

[410] La eclogita es una roca metamórfica de composición basáltica.
[411] La kimberlita es un tipo de roca volcánica con alto contenido en potasio, también conocida por ser frecuentemente contenedora de diamantes.

2.7.7. Datación de fluoritas por el método de Lu-Hf

Barford y col. (2003) han estudiado un procedimiento adecuado para extraer el lutecio y el hafnio de la apatita de origen magmatico, metamórfico y biogénico, y poder así realizar dataciones por el método de Lu-Hf. Aunque el estudio se centra sobre apatitas de origen igneo, el mismo grupo ha conseguido datar organismos multicelulares de hace 590 Ma procedentes de las fosforitas de Doushantuo (China) (Barfod y col., 2002) y aportan información sobre la posibilidad de datar dientes de tiburón fosilizados hallados en las arcillas en las proximidades de Londres.

La extracción de tierras raras de fósiles de hueso o dentaduras parece presentar como inconveniente la dificultad de obtener un protocolo adecuado para su separación (Chavagnac y col., 2007) y el hecho de que existan en las tierras raras mecanismos de intercambio posteriormente en la diagénesis. Como resultado las edades obtenidas por el método del Lu-Hf pueden ser remarcadamente inferiores que las reales, obtenidas generalmente por cronoestratigrafía.

T. Tütken y su grupo de la Universidad de Bonn parecen en estos momentos los científicos más implicados en el estudio de la datación de fósiles de huesos y dentaduras, directamente a partir de los isótopos resultantes de la mineralización. Podemos destacar sus trabajos Tütken y col. (2011a,b) y Herwartz y col. (2011) acerca de esta problemática.

2.8. EL MÉTODO DE DATACIÓN DEL RENIO-OSMIO

Tanto el renio como el osmio son metales del grupo del platino (Platinum Group Metals, PGM)[412]. Ambos son muy poco abundantes en la Corteza terrestre. A pesar de todo, el radio iónico del Re^{4+} es bastante similar al del Mo^{4+}, lo que facilita que el renio reemplace al molibdeno en algunos minerales como la molibdenita (MoS_2) u otros sulfuros de molibdeno y cobre.

La Tabla 2.11 muestra la proporción Re/Os para algunos tipos de rocas, tanto terrestres como extraterrestres. En las condritas, el renio y el osmio están fuertemente correlacionadas. Para condritas carbonatadas se verifica que las concentraciones en ppb de renio y osmio están relacionadas mediante la recta (Morgan y Lovering, 1967):

$$C(\mathrm{Re}) = 0{,}0646 \times C(\mathrm{Os}) + 8{,}10 \tag{2.77}$$

Para las condritas ordinarias se cumple (Chen y col., 1998):

$$C(\mathrm{Re}) = 0{,}0823 \times C(\mathrm{Os}) + 3{,}83 \tag{2.78}$$

Mientras que para los meteoritos de hierro (Shen y col., 1998)

$$C(\mathrm{Re}) = 0{,}0725 \times C(\mathrm{Os}) + 89{,}57 \tag{2.79}$$

Los meteoritos metálicos contienen concentraciones medias de $1{,}5\times10^5$ ppb de osmio y $9{,}9\times10^2$ ppb de renio. Por lo que se refiere a sustancias terrestres, el mineral que contiene mayor cantidad de renio es la molibdenita, en concentraciones que pueden llegar a los $1{,}0\times10^5$ ppb. De esta forma, en los meteoritos de hierro la proporción Re/Os es muy baja, mientras que en la molibdenita es muy elevada. La proporción osmio en el oro nativo puede ser relativamente alta, debido a la posible presencia de osmiridio,[413] aunque no tanto como en los meteoritos de hierro. La proporción Re/Os es muy baja, debido a la baja abundancia de renio en el oro (Kirk y col., 2001). La Tabla 2.12 proporciona las abundancias isotópicas de estos dos elementos en la naturaleza. Curiosamente, en

[412] El grupo de platino esta constituido por el rutenio, el rodio, el paladio, el renio, el osmio, el iridio y el platino.
[413] El osmiridio es una aleación natural de osmio (75%) e iridio (25%).

este caso, el renio radiactivo, el ^{187}Re, es más abundante que el estable, el ^{185}Re. Además de la producción del ^{187}Os a partir de la desintegración del ^{187}Re, otras dos formas de desintegración intervienen en la abundancia isotópica del osmio. Por una parte, el ^{190}Pt se desintegra mediante emisión de una partícula α en el ^{186}Os, con un periodo de semidesintegración de $4{,}9\times10^{11}$ años. Por otra parte, el mismo ^{186}Os se desintegra ^{182}W emitiendo una partícula α.

Tabla 2.11. Concentración (ppb) de renio y osmio en distintos tipos de materiales terrestres y extraterrestres (Faure y Mensing, 2005)

Tipo de roca	Concentración Re (ppb)	Concentración Os (ppb)	Proporción Re/Os
condrita	62,6	690	0,091
granito	0,56	<0,06	>9
rocas ultramáficas	0,17	2,76	0,062
pizarra	232	1,7	132
molibdenita	63860	912	muy alto
oro nativo	15,8	2890	0,0055

Tabla 2.12. Abundancia isotópica de renio y osmio en la naturaleza (Faure y Mensing, 2005)

Renio (número másico)	Renio abundancia (%)	Osmio (número másico)	Osmio abundancia (%)
185	37,4	184	0,0177
187	62,6	186	1,593
		187	1,513
		188	13,29
		189	16,22
		190	26,38
		192	40,98

2.8.1. Esquema de desintegración del ^{187}Re

El ^{187}Re se desintegra emitiendo una partícula β^- de muy baja energía, cuya energía máxima es de únicamente 2,6 keV (Brodzinski y Conway, 1965) (Fig.2.4). El valor para el periodo de semidesintegración tomado por geólogos y físicos y químicos dedicados a la metrología de radionucleidos es discrepante, entre el valor de $4{,}35\times10^{10}$ años, de físicos y químicos (Firestone, 1991), y el valor de $4{,}175\times10^{10}$ años, de geólogos (Shen y col., 1998).

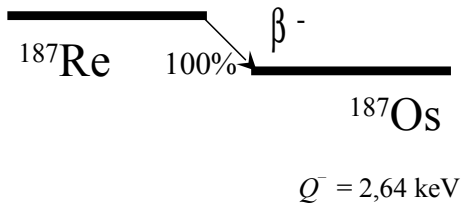


Fig.2.4. Esquema de desintegración del ^{187}Re

2.8.2. Datación por el método del Re-Os

Adaptando la Ecuación (2.9) a la desintegración ^{187}Re-^{187}Os y asumiendo [X] como la proporción del isótopo X respecto a ^{188}Os, tenemos que:

$$\left[{}^{187}\mathrm{Os}\right]=\left[{}^{187}\mathrm{Os}\right]_0+\left[{}^{187}\mathrm{Re}\right]\left(\mathrm{e}^{\lambda t}-1\right) \tag{2.80}$$

En el caso de la molibdenita (MoS_2) en la que el renio sustituye al molibdeno, los valores de [^{187}Re] y [^{187}Os] pueden ser lo suficientemente elevados como para que la isocrona descrita por (2.80) sea imprecisa. En ese caso, se recurre a la ecuación:

$$C\left({}^{187}\mathrm{Os}\right)=C\left({}^{187}\mathrm{Re}\right)\left(\mathrm{e}^{\lambda t}-1\right) \tag{2.81}$$

en la que C(X) es la concentración del isótopo X, por ejemplo, en ppm.

Como afirman Faure y Mensing (2005), la Ecuación (2.81) también puede presentar problemas en el caso de la cromita ($FeCr_2O_4$), cuando esta tiene una proporción p(Re/Os) muy baja. Para resolver el problema, Nägler y col. (1997), han representado la proporción [^{187}Os] de distintas crominitas de Zimbawe y Finlandia en función de su edad conocida, obteniendo una recta que se puede asociar a la ecuación:

$$\left[{}^{187}\mathrm{Os}\right]\simeq\left[{}^{187}\mathrm{Os}\right]_0+\left[{}^{187}\mathrm{Re}\right]\lambda\, t \tag{2.82}$$

A partir de la pendiente m = 0.007463 Ga^{-1}, obtenemos que [^{187}Re] = m/λ = 0,4479. Partiendo de esta proporción, y teniendo en cuenta que:

$$\left[{}^{187}\mathrm{Re}\right]=\frac{p_{nat}\left({}^{187}\mathrm{Re}\right)}{p_{nat}\left({}^{188}\mathrm{Os}\right)}\frac{P_{\mathrm{at}}(\mathrm{Os})}{P_{\mathrm{at}}(\mathrm{Re})}p\left(\frac{\mathrm{Re}}{\mathrm{Os}}\right) \tag{2.83}$$

se llega a que p(Re/Os) = 0,093, el cual se asemeja mucho al valor de las condritas (Tabla 2.12). Para explicar el fenómeno, Nägler y col. (1997) consideran que la cromita se formó en el Manto, donde la proporción [^{187}Os] se mantuvo constante debido a la ausencia de renio radiactivo. Según estos y otros autores, la cromita se separó del Manto hace al menos 3,8 Ga (Mondal, 2009; Rollinson y col., 2002).

Chen y col. (1998) han determinado a partir de condritas los valores CHUR $[{}^{187}\mathrm{Re}]_{\tau=0}^{\mathrm{CHUR}}$ =0,423 y $[{}^{187}\mathrm{Os}]_{\tau=0}^{\mathrm{CHUR}}$ =0,12863 en el momento actual. Partiendo de la Ecuación (2.80) podemos calcular $[{}^{187}\mathrm{Os}]_{\tau=T}^{\mathrm{CHUR}}$ en el momento de la creación del Sistema Solar (T=4,55 Ga):

$$[{}^{187}\mathrm{Os}]_{\tau=T}^{\mathrm{CHUR}}=0{,}12863-0{,}423\left(\exp\left(1{,}66\times10^{-11}\times4{,}55\times10^{9}\right)-1\right)=0.095443$$

Mediante la notación ε-Os se compara la proporción $[{}^{187}\mathrm{Os}]_{\tau=0}^{\mathrm{roca}}$ de una muestra determinada que se formó en el tiempo τ=0 (es decir, en el tiempo actual) con la proporción en la misma época de CHUR, $[{}^{187}\mathrm{Os}]_{\tau=0}^{\mathrm{CHUR}}$. Es decir,

$$\gamma_{\tau=0}(\mathrm{Os})=10^2\times\frac{[{}^{187}\mathrm{Os}]_{\tau=0}^{\mathrm{roca}}-[{}^{187}\mathrm{Os}]_{\tau=0}^{\mathrm{CHUR}}}{[{}^{187}\mathrm{Os}]_{\tau=0}^{\mathrm{CHUR}}} \tag{2.84}$$

en donde se emplea la letra γ en lugar de ε para denotar que el factor es 10^2 en lugar de 10^4. Como puede apreciarse, en el caso de que γ(Os) sea positivo, la muestra está enriquecida en ^{187}Os readiogénico respecto al CHUR. El valor de ε-Os también puede obtenerse para un tiempo τ en el pasado aplicando la Ecuación (2.80) para calcular $[^{187}\mathrm{Os}]_{\tau}^{\mathrm{CHUR}}$:

$$[^{187}\mathrm{Os}]_{\tau}^{\mathrm{CHUR}} = 0{,}12863 - 0{,}423\left(e^{\lambda\tau} - 1\right) \tag{2.85}$$

2.8.3. Equipos de medida necesarios para la aplicación del método de datación del Re-Os

La composición isotópica en renio y osmio de las muestras puede obtenerse mediante la denominada espectrometría de masas por ionización negativa térmica (Negative Thermal Ionization Mass Spectrometry, NTI-MS) (Walczyk y col., 1991; Völkening y col., 1991; Creaser y col., 1991). En la que el generador de iones produce los iones negativos OsO_3^- y ReO_4^-, lo cual permite alcanzar cotas de precisión mayores que con la formación de iones positivos, tal y como se desarrollan mediante otros métodos alternativos, entre los que tendríamos la espectrometría de masas mediante acelerador (Accelerator Mass Spectrometry, AMS) (Fehn y col., 1986), la espectrometría de masas por ionización mediante resonancia (Resonance Ionization Mass Spectrometry, RIMS) (Walker y Fassett, 1986; Walker, 1988; Blum y col., 1990) o la espectrometría de masas por ionización secundaria (Secondary Ion Mass Spectrometry, 1991). De todas ellas únicamente el NTI-MS (Dabek y Halas, 2007), junto con MC-ICP-MS (Nowell y col., 2008a; Nowell y col., 2008b) son las mayormente empleadas en la actualidad (Selby y Creaser, 2004).

Entre los equipos de NTI-MS disponibles comercialmente tenemos el Finnigan MAT 262, el cual como fuente de iones, emplea un único filamento de platino (Suzuki y col., 2004).

2.8.4. Preparación de muestras para la aplicación del método de datación del Re-Os

Según Suzuki y col. (2004) el patrón de renio se compró al Oak Ridge National Laboratory disolviéndose en un concentrado de agua regia[414] en un tubo de vidrio del tipo Carius[415] (Shirey y Walker, 1995). Posteriormente, y según Hou y col. (2004), se congela entre -50ºC y -80ºC en nieve de etanol congelada con nitrógeno líquido y se sella la parte de arriba del tubo con una llama de propano-oxigeno. A continuación el tubo se recubre de una cápsula de acero inoxidable y se calienta durante 10 h a 230ºC. Después de congelar el contenido del tubo, el cuello de este se rompe, para pasar su contenido a un matraz de destilación, lavando el residuo con agua. El osmio se destila dos veces. En la primera destilación se destila tetraóxido de osmio (OsO_4) a 110ºC durante 50 min. El producto de la segunda destilación (OsO_4) durante 1 h. es el destinado para determinaciones por NTIMS o ICPMS. La solución que contiene el renio se evapora hasta obtener un residuo seco. A este se añade agua y se calienta hasta que quede seco por segunda vez. El residuo se añade a una disolución de hidróxido sódico (NaOH) al 20% con acetona. Todo ello se transfiere a un vaso de precipitado donde se evapora hasta conseguir su secado. Al residuo seco se le añade ácido nítrico al 2% para la determinación de las abundancias de los dos isótopos del renio por NTIMS o ICPMS. Según afirman Hou y col. (2004), éstos han empleado una columna de intercambio iónico para separar el sodio de la disolución. El procedimiento de Hou y col. (2004) guarda semejanzas con el propuesto anteriormente por Malinovsky y col. (2002). En un trabajo posterior, Li y col. (2010) proponen la N-benzoil-N-fenilhidroxialamina (PBHA)[416] disuelto en

[414] El agua regia es una disolución de ácido nítrico y clorhídrico concentrados (1/3 v/v) capaz de disolver el oro, el platino y otro tipo de metales.
[415] El tubo de Carius es una ampolla de paredes gruesas de borosilicato.

cloroformo ($CHCl_3$) como agente de extracción de otros elementos metálicos (molibdeno, hierro o wolframio), aparte del renio, dentro de muestras de molibdenita.

2.8.5. Ejemplos de dataciones con Re-Os

Uno de los ejemplos más conocidos de datación mediante Re-Os ha sido el efectuado por Kirk y col. (2003) para determinar la edad de las menas de oro de Witwatersrand en Sudáfrica. Según los autores podrían existir dos hipótesis sobre su origen. La teoría del asentamiento implicaría que el oro se formó anteriormente al entorno en el que se encuentra y que fue asentándose posteriormente en su lugar actual al ser transportado por el agua. Para poder confirmar dicha hipótesis, Kierk y col. (2003) han extraído el renio y el osmio, presentes como trazas en las menas de oro, y medido la proporción de [^{187}Os], comprobando que el oro debe ser de origen muy antiguo, de al menos 3,0 Ga, correspondiendo a la proporción de origen radiogénico inducida en una proporción [^{187}Os] pobre del Manto en el pasado (en un fenómeno similar al que ya hemos explicado anteriormente con la cromita, que podría considerarse como una komatita desde su formación).

Sin embargo, la mayoría de los trabajos corresponden a la datación de la molibdenita. Por ejemplo, Valencia y col. (2006) han datado en 63,1 Ma dos muestras de molibdenita tomadas por barrenación a más de 500 m de profundidad en Milpillas (Mexico). Por su parte parte, Hou y col. (2004) han analizado 13 muestras de molibdenita de Chongjiang, Lakang'e y Nammu (Tibet), obteniendo edades en torno a los 14 Ma mediante isocronas Re-Os según la Ecuación (2.81). Stein y col. (2003) han estudiado la geoquímica de innumerables compuestos metálicos de distinta especie en la molibdenita producidos en medios hidrotermales. También han evaluado la capacidad de retener el ^{187}Os en la estructura de la molibdenita, mencionando las condiciones en que se pueden obtener dataciones de calidad con molibdenitas. Selby y Creaser (2004) han realizado un estudio sobre las condiciones ideales de la muestra para medir la molibdenita en MTIMS y LA-MC-ICP-MS. Mencionar también el trabajo de Han y col. (2009) en el que se han datado 11 muestras de molibdenita del depósito de Lanjiagou Mo (China) con una edad media de 182 Ma.

Otro tema de estudio son la datación de menas de sulfuros de cobre y niquel. Como ejemplos recientes tenemos el trabajo de Sun y col. (2008) sobre menas de este tipo en Baimazhai (China), de las cuales se ha obtenido una edad aproximada de 221 Ma y el de Malitch y Latypov (2011) sobre las menas de PGE-Cu-Ni en Noril'sk (Rusia).

2.9. EL MÉTODO DE DATACIÓN DEL PLATINO-OSMIO

El grupo de minerales ricos en platino (Platinum-Group Minerals, PGM) son de gran importancia estratégica. Walker y col. (1997) fueron probablemente los primeros en reconocer el potencial del método del platino-osmio como reloj radiactivo, aplicándolo a las menas de sulfuro de PGE en Noril'sk (Rusia). La abundancia isotópica del platino se muestra en la Tabla 2.13. Aparte del ^{190}Pt, todos los isótopos del platino se sospecha que son inestables, sufriendo desintegración α, aunque de periodo de semidesintegración mucho mayor que la edad del Universo. Aunque, evidentemente existen radioisótopos de periodo de semidesintegración mucho más largo, el ^{190}Pt junto con el ^{138}La y el ^{147}Sm, entran dentro del grupo de los que se desintegran con periodos de semidesintegración próximo a los 10^{11} años. Algunos de los radioisotopos de vida mucho más larga, sin, por el momento aplicación geocronológica, podrían ser: ^{113}Cd (9×10^{15} años), ^{123}Te ($1{,}3\times10^{13}$ años), ^{144}Nd ($2{,}1\times10^{15}$ años), ^{186}Os ($1{,}98\times10^{15}$ años),

[416] El benzoilo es el radiacal acilo del benceno C_6H_5CO-. La fenilhidroxialamina es un compuesto orgánico del benceno de fórmula C_6H_5NHOH.

Tabla 2.13. Abundancia isotópica del platino y osmio (Faure y Mensing, 2005) en la naturaleza

Platino (número másico)	Platino abundancia (%)	Osmio (número másico)	Osmio abundancia (%)
190	0,01296	184	0,0177
192	0,782	186	1,593
194	32,97	187	1,513
195	33,83	188	13,29
196	25,24	189	16,22
198	7,16	190	26,38
		192	40,98

2.9.1. Esquema de desintegración del ^{190}Pt

El ^{190}Pt se desintegra al ^{186}Os emitiendo una partícula α de energía 3,2 MeV (Fig.2.5). Existe en este radionucleido una gran discrepancia en el periodo de semidesintegración entre geólogos y físicos y químicos dedicados a la metrología de radionucleidos. Los metrólogos proponen como valor $6{,}5\times10^{11}$ años (MacFarlane y Kohman, 1961, Petrzhak y Takumin, 1962, Graeffe, 1963; Al-Bataina y Janëcke, 1987), mientras que los geológos asumen el valor $4{,}49\times10^{11}$ años (Walker y col., 1997).

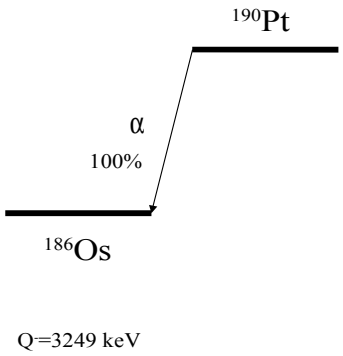


Fig.2.5. Esquema de desintegración del ^{190}Pt

2.9.2. Datación por el método del Pt-Os

Adaptando la Ecuación (2.9) a la desintegración ^{190}Pt-^{186}Os y asumiendo [X] como la proporción del isótopo X respecto a ^{188}Os, se obtiene que:

$$\left[{}^{186}\mathrm{Os}\right]=\left[{}^{186}\mathrm{Os}\right]_0+\left[{}^{190}\mathrm{Pt}\right]\left(e^{\lambda t}-1\right) \qquad (2.86)$$

Para la cual tenemos como ejemplo las isocronas del Complejo de Bushveld (Sudafrica) (Coggon y col., 2012).

Walker y col. (1997) han determinado a partir de condritas los valores CHUR $[^{190}\mathrm{Pt}]_{\tau=0}^{\mathrm{CHUR}}$ =0,001659 y $[^{186}\mathrm{Os}]_{\tau=0}^{\mathrm{CHUR}}$ =0,119834 en el momento actual. Partiendo de la Ecuación (2.86) podemos calcular $[^{186}\mathrm{Os}]_{\tau=T}^{\mathrm{CHUR}}$ en el momento de la creación del Sistema Solar (T=4,55 Ga):

$$[^{186}\mathrm{Os}]_{\tau=T}^{\mathrm{CHUR}} = 0{,}119834 - 0{,}001659\left(\exp\left(1{,}542\times10^{-12}\times4{,}55\times10^{9}\right)-1\right) = 0.119822$$

lo que representa, debido al periodo de semidesintegración tan largo del ^{190}Pt, un cambio casi despreciable de CHUR desde la creación del Sistema Solar.

Las dataciones mediante el método Pt-Os se encuentran en una fase primigenia. Sobre el procedimiento a seguir para datar empleando un LA-MC-ICP-MS, se puede consultar la tesis doctoral de Coggon (2010).

2.10. EL MÉTODO DE DATACIÓN DEL LANTANO-CERIO

Tanto el lantano como el cerio pertenecen al grupo de la tierras raras. El lantano forma iones de valencia 3+, mientras que el cerio puede formar también iones de valencia 4+. Ambos elementos tienen una electronegatividad baja y pueden formar enlaces con el O^{2-} en minerales de los grupos de silicatos, fosfatos, carbonatos y óxidos. Las condritas tienen concentraciones de lantano y cerio menores que 1 ppm, al contrario que las acondritas que superan dicha concentración (Tabla 2.14). Tanto las condritas como las acondritas tienen una proporción La/Ce similar de 0,37. Las rocas lunares destacan por tener concentraciones de lantano y cerio mucho más altas que los meteoritos. Sin embargo la proporción La/Ce es bastante similar, 0,30. Las concentraciones más altas de lantano y cerio se producen en depósitos de fosforitas y en las espinas fosilizadas de peces. Lo interesante de todos estos resultados es, como han señalado Faure y Mensing (2005), que las concentraciones de lantano y cerio pueden variar 5 órdenes de magnitud, según los casos, mientras que su proporción La/Ce lo hace como máximo en un factor 2. La Tabla 2.15 muestra la abundancia relativa de los distintos isótopos naturales del lantano y el cerio.

2.10.1. Esquema de desintegración del ^{138}La

El ^{138}La, de forma similar a lo que sucedía con el ^{40}K, puede desintegrarse bien emitiendo una partícula β^- y un fotón γ (33,6%), o bien sufriendo captura electrónica, conjuntamente con emisión γ (66,4%). En caso de que se produzca desintegración β^-, pasa al cerio estable ^{138}Ce, mientras que si sucede la captura electrónica, pasa al bario estable ^{138}Ba (Fig.2.6). Por lo que se refiere al periodo de semidesintegración β^- del ^{138}La, los geólogos proponen $T_{1/2}(\beta) = 2{,}97\times10^{11}$ años (Makishima y col., 1993), mientras que para la captura electrónica $T_{1/2}(EC) = 1{,}57\times10^{11}$ años (Sato y Hirose, 1981; Norman y Nelson, 1983a,b). Lo que proporciona un periodo de semidesintegración total de $T_{1/2} = 1{,}03\times10^{11}$ años, de acuerdo con lo propuesto por físicos y químicos dedicados a la metrología de radionucleidos.

2.10.2. Datación por el método del La-Ce

Adaptando la Ecuación (2.52) a la desintegración ^{138}La-^{138}Ce y asumiendo [X] como la proporción del isótopo X respecto a ^{142}Ce, se obtiene la isocrona:

$$\left[{}^{138}\mathrm{Ce}\right]=\left[{}^{138}\mathrm{Ce}\right]_0+\left(\frac{\lambda_\beta}{\lambda}\right)\left[{}^{138}\mathrm{La}\right]\left(\mathrm{e}^{\lambda t}-1\right) \tag{2.87}$$

en la que, al igual que con el método del K-Ca, podemos adaptar la ecuación a una recta en la que la pendiente *m* viene dada por:

$$m=\frac{\lambda_\beta}{\lambda}\left(\mathrm{e}^{\lambda t}-1\right)$$

y el corte con el eje de abscisas con el valor cero de la proporción $[{}^{138}\mathrm{Ce}]_0$.

Tabla 2.14. Concentración (ppm) de lantano y cerio en distintos tipos de rocas (Faure y Mensing, 2005)

Tipo de roca	Concentración La (ppm)	Concentración Ce (ppm)	Proporción La/Ce
condritas	0,35	0,94	0,37
acondritas	2,48	6,60	0,38
roca lunar: basalto	21,5	67,5	0,32
roca lunar: gabro	10,6	35,8	0,30
basalto continental	14,2	29,3	0,48
gabro continental	5,10	7,49	0,68
granito	61,2	115	0,53
pizarra	50,9	93,8	0,54
arenisca	39,3	80,8	0,49
caliza	7,2	11,3	0,64
fosforita	104	147	0,71
peces fosilizados	1290	2480	0,52
nódulos de manganeso	180	990	0,18
chert[417]	9,7	10,0	0,89

Tabla 2.15. Abundancia isotópica del lantano y el cerio en la naturaleza (Faure y Mensing, 2005)

Lantano (número másico)	Lantano abundancia (%)	Cerio (número másico)	Cerio abundancia (%)
138	0,09	136	0,19
139	99,91	138	0,25
		140	80,48
		142	11,08

[417] El chert es una roca sedimentaria de grano fino con abundancia de microcristales de sílice.

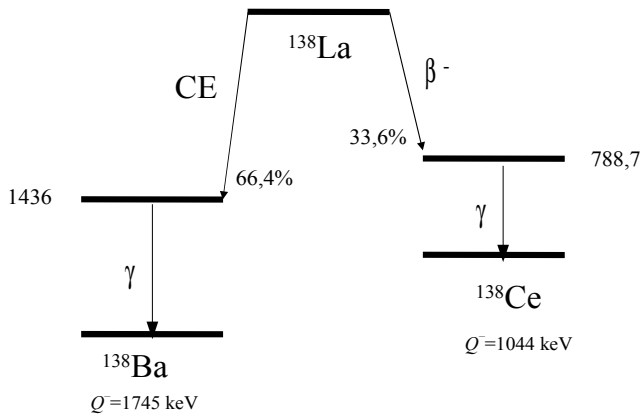


Fig.2.6. Esquema de desintegración del ^{138}La

De igual forma, la que la proporción [^{138}La], como en casos anteriores, puede expresarse como:

$$\left[{}^{138}\mathrm{La}\right]=\frac{p_{nat}\left({}^{138}\mathrm{La}\right)}{p_{nat}\left({}^{142}\mathrm{Ce}\right)}\frac{P_{\mathrm{at}}(\mathrm{Ce})}{P_{\mathrm{at}}(\mathrm{La})}p\left(\frac{\mathrm{La}}{\mathrm{Ce}}\right)\simeq 0{,}00819\times p\left(\frac{\mathrm{La}}{\mathrm{Ce}}\right) \qquad (2.88)$$

Makishima y Nakamura (1991) han obtenido la composición inicial CHUR (t = 0) en meteoritos pétreos, $[{}^{138}\mathrm{Ce}]_{\tau=T}^{\mathrm{CHUR}}$ =0,0225321. Teniendo en cuenta que $[{}^{138}\mathrm{Ce}]_{\tau=0}^{\mathrm{CHUR}}$ =0,0225652, se puede deducir a partir de la Ecuación (2.87) que:

$$[{}^{138}\mathrm{La}]_{\tau=0}^{\mathrm{CHUR}}=\frac{0{,}0225652-0{,}0225321}{0{,}345\times\left(\exp\left(6{,}75\times10^{-12}\times4{,}55\times10^{9}\right)-1\right)}=0{,}003076$$

Por lo que se refiere a la proporción de [^{138}Ce], para un tiempo τ determinado quedaría como:

$$[{}^{138}\mathrm{Ce}]_{\tau}^{\mathrm{CHUR}}=00225652-0{,}345\times0{,}003076\left(\mathrm{e}^{\lambda\tau}-1\right)$$

Al igual que con otros elementos anteriormente estudiados como el estroncio, neodimio, hafmio y osmio, la composición isotópica del cerio puede emplearse para caracterizar el origen del magma que ha formado las rocas magmáticas. Se puede comprobar si, por ejemplo, el magma, procedente del Manto, se ha mezclado con rocas de la Corteza. Sobre el particular, podemos destacar el estudio de Dickin (1987) sobre el origen de los basaltos en arcos de islas o los estudios combinados de La-Ce y Sm-Nd de Tanaka y col. (1987) para dilucidar la petrogénesis de las rocas magmáticas.

Como ya explicamos en su momento los nódulos polimetálicos se forman en el fondo oceánico como consecuencia de la precipitación de óxidos de hierro y manganeso procedentes del agua marina y de las fumarolas de las dorsales oceánicas. Estas partículas de óxido se unen a otros muchos elementos en disolución en el agua oceánica y los transportan al fondo oceánico, donde se acumulan lentamente. En el Apartado 1.1.8.6.1 ya tratamos la posibilidad de realizar dataciones del crecimiento de nodulos polimetálicos a partir del ^{10}Be. Como ejemplo destacado de un estudio

isotópico del cerio en nódulos polimetálicos se puede mencionar el trabajo de Amakawa y col. (1991). Una de las conclusiones, que han extraído los autores mediante el cálculo de ε-Ce, es la evidencia de que el cerio de los nódulos del Pacífico se origina en el Manto, de donde irrumpe en el océano a través de los volcanes submarinos de las dorsales oceánicas (valor negativo de ε-Ce). Sin embargo, el valor mayoritariamente positivo de ε-Ce en el Atlántico es indicador de que el cerio se origina en las rocas Precámbricas adyacentes a los continentes.

Los depósitos marinos de sílice, denominado chert, suelen tener una abundancia de cerio y lantanto en torno a varias ppm en sedimentos que van desde el eon Arcaico hasta la era Cenozoica (es decir, desde hace 3,8 Ga, hasta nuestros días). Destacamos el trabajo de Shimizu y col. (1991), en el que se han analizado la composición isotópica del cerio y el neodimio de chert de edades comprendidas dentro del intervalo entre 3 Ga y 45 Ma. Para comprobar que la proporción isotópica genera la edad correcta, impondremos que $[^{138}\mathrm{Ce}]_{\tau}^{\mathrm{CHUR}} = [^{138}\mathrm{Ce}]_{\tau}^{\mathrm{chert}}$, de tal forma que:

$$\left[^{138}\mathrm{Ce}\right]_{\tau=0}^{\mathrm{CHUR}} - \left(\frac{\lambda_\beta}{\lambda}\right)\left[^{138}\mathrm{La}\right]_{\tau=0}^{\mathrm{CHUR}}\left(e^{\lambda\tau}-1\right) = \left[^{138}\mathrm{Ce}\right]_{\tau=0}^{\mathrm{chert}} - \left(\frac{\lambda_\beta}{\lambda}\right)\left[^{138}\mathrm{La}\right]_{\tau=0}^{\mathrm{chert}}\left(e^{\lambda\tau}-1\right) \qquad (2.89)$$

Obteniéndose después de despejar τ y sustituir los valores de CHUR de Makishima y Nakamura (1991), y el valor de Shimizu y col. (1991) para $[^{138}\mathrm{Ce}]_{\tau=0}^{\mathrm{chert}} = 0{,}0225705$ y $[^{138}\mathrm{La}]_{\tau=0}^{\mathrm{chert}} = 0{,}00378$ la siguiente ecuación:

$$\tau = \frac{1}{\lambda}\ln\left\{\frac{\lambda}{\lambda_\beta}\frac{[^{138}\mathrm{Ce}]_{\tau=0}^{\mathrm{chert}} - 0{,}0225652}{[^{138}\mathrm{La}]_{\tau=0}^{\mathrm{chert}} - 0{,}003076} + 1\right\} = \frac{1}{6{,}75\times10^{-12}}\times\ln\left(1.02182\right) = 3{,}19 \ \ \mathrm{Ga}$$

la cual se aproxima mucho a la edad de 3 Ga atribuida a las muestras de chert de Shimizu y col. (1991).

Como explicación a la proporción anormalmente alta de cerio en las espinas fósiles de peces, añadiremos que se han encontrado concentraciones del producto de fisión ^{144}Ce (junto a ^{137}Cs, ^{89}Sr y ^{90}Sr) en peces de agua dulce contaminados en laboratorio por un vertido radiactivo (Ruf, 1966). En general, en cualquier fósil expoliado de un yacimiento puede identificarse su procedencia por su composición en los elementos de transición (tierras raras) que éste ha incorporado durante su formación, que a su vez depende de la composición del agua subterránea de la región (Grandstaff y Terry, 2009; Metzeger y col., 2004). Por lo que se refiere a la aplicación geológica de otras anomalías en la proporción del cerio en rocas sedimentarias, puede consultarse el trabajo de Wilde y col. (1996).

2.11. EL MÉTODO DE DATACIÓN DE LAS SERIES RADIACTIVAS NATURALES CON EL ÚLTIMO ELEMENTO DE LA SERIE (PLOMO)

Existen tres series radiactivas naturales que tienen como elemento final estable el plomo. La serie del ^{238}U tiene como isótopo final el ^{206}Pb (Fig.2.7a), la serie ^{235}U finaliza en el ^{207}Pb (Fig.2.7b), mientras que la serie ^{232}Th lo hace en el ^{208}Pb (Fig.2.7c). Tanto el uranio como el torio pertenecen al grupo de los actinidos, elementos de transición radiactivos de periodo de semidesintegración corto, que, a pesar de ello, persisten en la naturaleza, gracias a que las series radiactivas naturales del uranio y el torio los generan, manteniéndose en equilibrio secular con los radionucleidos de vida larga que los originaron (^{238}U, ^{235}U y ^{232}Th). Aunque el uranio y el torio tiene propiedades químicas semejantes, ya que forman iones de valencia 4+, de radio atómico bastante similar, lo cierto es que la peculiaridad que posee el uranio de formar iones uranilo $(UO_2)^{2+}$, de número de oxidación 6+,

hace que su comportamiento frente al agua sea muy diferente. Al contrario que el torio, el uranilo puede unirse hasta con 5 moléculas de agua (Hagberg, 2005). A medida que el pH aumenta, el uranilo puede formar iones hidróxido con el agua, que pueden llegar a precipitar si la concentración de éste aumenta por evaporación del agua. El uranilo debido a que es un ion muy reactivo puede formar complejos con carbonatos, nitratos y sulfatos (además del anteriormente mencionado hidróxido). Estas propiedades del uranilo son de importancia capital en las dataciones. Por ejemplo, en la datación de espeleotemas (estalactitas, estalagmitas), el momento de la precipitación del uranilo en la estalactita puede considerarse como tiempo cero en su datación. Como el segundo isótopo de ambas series del uranio, el torio, es insoluble en agua, el uranio precipitado puede considerarse libre de torio, por lo que a partir del tiempo cero, comenzarán a generarse el torio y los demás isótopos de la serie.

La Tabla 2.16 muestra las concentraciones (en ppm) de uranio, torio y plomo en distintos tipos de rocas. Curiosamente, a pesar de las grandes diferencias en las concentraciones de torio y uranio de las distintas rocas, la proporción Th/U es bastante constante (entre 3,0-4,5 en la mayoría de los casos). Es interesante resaltar dos aspectos. Por un lado, los materiales ricos en hierro (meteoritos y rocas ultramáficas) son por lo general pobres en uranio y torio. Por otro, las rocas graníticas y pizarras contienen concentraciones más altas de estos elementos.

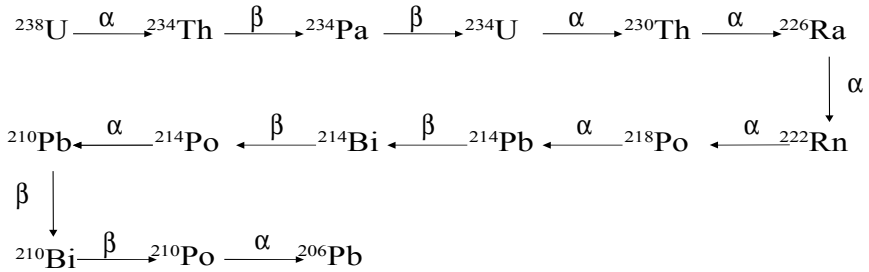
Por lo que se refiere a minerales, el uranio y el torio son abundantes en óxidos como la uraninita[418] (UO_2), la torianita (ThO_2). También puede reemplazar a otros elementos en ciertos silicatos como el zircón (con impurezas de torio y uranio en forma de óxidos desde 10 ppm hasta el 1% en peso), la torita[419] (donde el uranio y el torio sustituyen al zirconio en la molécula de zircón) y la alanita (donde pueden aparecer impurezas de torio, uranio, zirconio, bario o cromo). Asimismo, pueden manifestarse en ciertos fosfatos como la monacita[420] y la apatita (que suelen contener impurezas de torio y uranio). En muchos de estos minerales la presencia del uranio es en forma del ion uranilo.

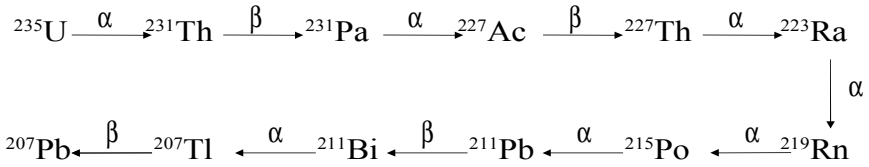
La Tabla 2.17 muestra las abundancias isotópicas del uranio, torio y plomo en la naturaleza. La subcomisión de geocronología de IUGS ha acordado tomar como valor para la proporción $^{238}U/^{235}U$ el valor 137,88 (Steiger y Jäger, 1977). A pesar de ello, existen casos, tanto en muestras terrestres como extraterrestres en que dicha proporción no se verifica. Probablemente, el caso más conocido es el de las menas de uranio del Precámbrico en Oklo (Gabon). En este yacimiento la proporción de ^{235}U se ha reducido considerablemente (a un 0,30% en lugar del 0,72%) debido a que hace aproximadamente 1,8 Ga, las menas actuaron como reactores de fisión naturales (Lancelot y col., 1975).

2.11.1. Esquemas de desintegración del ^{238}U, ^{235}U y ^{232}Th

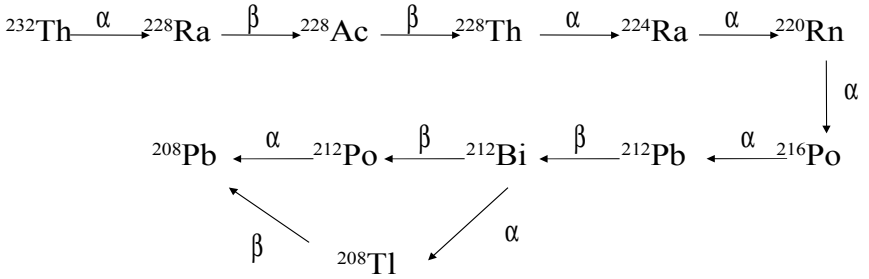
Independientemente de los demás hijos de las series el ^{238}U, ^{235}U y ^{232}Th se desintegran emitiendo una partícula α y muy frecuentemente uno o varios fotones γ. Según el esquema de desintegración de la Fig.2.8, el ^{238}U es capaz emitir partículas α de distintas energías. Las transiciones α más importantes son: 4,269 MeV (77,54%), 4,220 MeV (22,33%) y 4,106 MeV (0,13%). Sin embargo, el ^{235}U puede emitir partículas α a muy distintas energías. El esquema de desintegración es similar al del ^{238}U, aunque incluye numerosas transiciones α, entre las que cabe destacar: 4,287 MeV (5,95%), 4,397 MeV (3,33%), 4,441 MeV (18,8%), 4,474 MeV (57,19%), 4,580 MeV (1,28%), 4,635 MeV (3,79%), 4,676 MeV (4,74%). El esquema de desintegración del ^{232}Th es casi idéntico al del ^{238}U, aunque las transiciones α son en este caso: 3,876 MeV (0,068%), 4,017 MeV (21,0%), 4,081 MeV (78,9%) (Fig.2.9)

[418] La pechblenda es una variedad de la uraninita.
[419] La composición de la torita sería (Th,U)SiO4 frente al $ZrSiO_4$ del zircón.
[420] La monacita es junto a la bastnasita, una de las menas principales de tierras raras.





(b)



(c)

Fig. 2.7. Series radiactivas naturales: (a) ^{238}U, (b) ^{235}U, (c) ^{232}Th

Tabla 2.16. Concentración (ppm) de uranio, torio y plomo en distintos tipos de rocas (Faure y Mensing, 2005)

Tipo de roca	Concentración U (ppm)	Concentración Th (ppm)	Concentración Pb (ppm)	Proporción Th/U
condritas	0,01	0,04	1,0	4,0
acondritas	0,07	0,36	0,4	5,1
meteoritos de hierro	0,008	0,01	0,1	1,2
rocas ultramaficas	0,014	0,05	0,3	3,6
gabro	0,84	3,8	2,7	4,5
basalto	0,43	1,6	3,7	3,7
granito	4,8	21,5	23,0	4,5
pizarra	3,2	11,7	22,8	3,7
arenisca	1,4	3,9	13,7	2,8
calizas	1,9	1,2	5,6	0,63

Tabla 2.17. Abundancia isotópica del uranio torio y plomo en la naturaleza

Uranio (número másico)	Uranio abundancia (%)	Torio (número másico)	Torio abundancia (%)	Plomo (número másico)	Plomo abundancia (%)
238	99,2743	232	100	204	1,4
235	0,7200			206	24,1
234	0,0055			207	22,1
				208	52,4

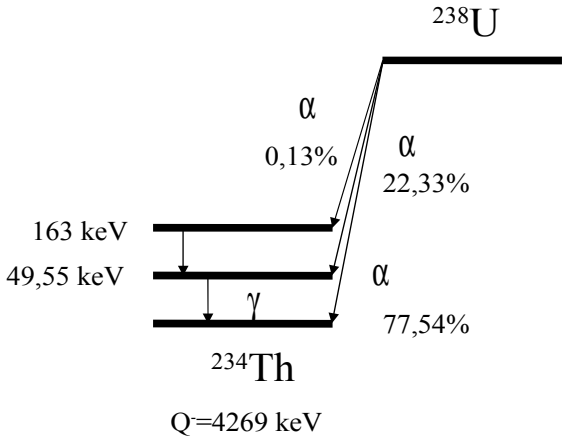


Fig. 2.8. Esquema de desintegración del ^{238}U

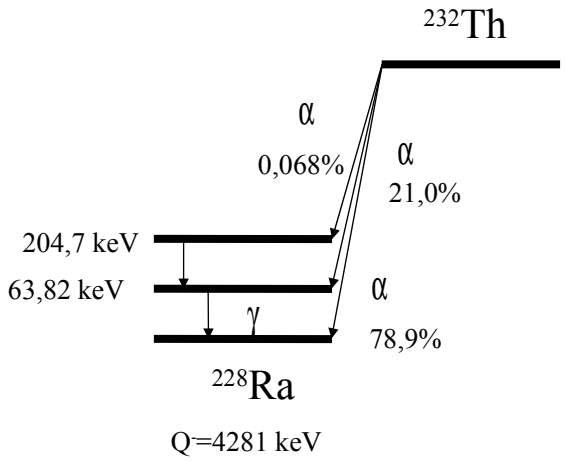


Fig. 2.9. Esquema de desintegración del ^{232}Th

Es conveniente aclarar que las energías de las transiciones α son siempre mayores que las energías de las partículas α correspondientes debido al retroceso del núcleo durante la emisión de la partícula. Este fenómeno no se manifiesta en el caso de emisión de partículas β debido a que el retroceso del núcleo es despreciable.

Los periodos de semidesintegración de estos tres nucleidos (^{238}U, ^{235}U y ^{232}Th) son respectivamente: $4{,}468\times10^9$, $0{,}7038\times10^9$ y $14{,}01\times10^9$ años (Jaffey y col., 1971), tanto para geólogos, como para físicos y químicos dedicados a la metrología de radionucleidos.

2.11.2. Datación mediante los métodos del U-Pb, Th-Pb

Adaptando la Ecuación (2.9) a la desintegración del ^{238}U, ^{235}U y ^{232}Th, suponiendo que no se ha roto el equilibrio secular en la serie radiactiva y asumiendo [X] como la proporción del isótopo X respecto a ^{204}Pb, se obtiene que:

$$\left[^{206}\mathrm{Pb}\right]=\left[^{206}\mathrm{Pb}\right]_0+\left[^{238}\mathrm{U}\right]\left(\mathrm{e}^{\lambda_{238}t}-1\right) \tag{2.90a}$$

$$\left[^{207}\mathrm{Pb}\right]=\left[^{207}\mathrm{Pb}\right]_0+\left[^{235}\mathrm{U}\right]\left(\mathrm{e}^{\lambda_{235}t}-1\right) \tag{2.90b}$$

$$\left[^{208}\mathrm{Pb}\right]=\left[^{208}\mathrm{Pb}\right]_0+\left[^{232}\mathrm{Th}\right]\left(\mathrm{e}^{\lambda_{232}t}-1\right) \tag{2.90c}$$

Puede suceder que, después de realizar una datación aplicando las tres ecuaciones anteriores, la edad obtenida sea concordante. Sin embargo, lo más frecuente es que se produzca una discordancia en los resultados. En general, para que se produzca concordancia entre las Ecuaciones (2.90) debe suponerse que no han habido pérdidas del plomo de origen radiogénico de la muestra desde su generación en t=0. No obstante, en la mayoría de los minerales, debido al bombardeo continuo de radiación α a que se vé sometida la red cristalina, es bastante probable que existan pérdidas del plomo de origen radiogénico. Para saber si las ecuaciones son concordantes o discordantes suele recurrirse al método de la concordancia. En este método se representan en le eje de abscisas la proporción [^{207}Pb]/[^{235}U] y en el de ordenadas la proporción [^{206}Pb]/[^{238}U]. Para cada edad t elegimos un punto de coordenadas:

$$x=\left(\mathrm{e}^{\lambda_{235}t}-1\right) \tag{2.91a}$$

$$y=\left(\mathrm{e}^{\lambda_{238}t}-1\right) \tag{2.91b}$$

Si desde hoy (τ=0), hasta la creación del sistema solar (τ=T=4,55 Ga), calculamos puntos (x,y) según las Ecuaciones (2.91a) y (2.91b) podemos obtener ciertos valores de la Tabla 2.18. Estos puntos se han representado en la Fig.2.10, y siguen una curva suave creciente. Suele ocurrir, no obstante, que los puntos experimentales discrepen de la curva, siguiendo lo que suele denominarse una recta discrepante, la cual suele ser indicadora de una pérdida del plomo radiogénico.

2.11.3. Datación mediante el método Pb-Pb

Este efecto de pérdida del plomo radiogénico puede minimizarse a partir de la ecuación generada de dividir (2.90b) y (2.90a). Es decir,

$$\frac{\left[^{207}\mathrm{Pb}\right]}{\left[^{206}\mathrm{Pb}\right]}=\frac{\left[^{207}\mathrm{Pb}\right]_0}{\left[^{206}\mathrm{Pb}\right]_0}+\frac{\left[^{235}\mathrm{U}\right]}{\left[^{238}\mathrm{U}\right]}\frac{\mathrm{e}^{\lambda_{235}t}-1}{\mathrm{e}^{\lambda_{238}t}-1} \tag{2.92}$$

Tabla 2.18. Valores de *x* e *y* de las Ecuaciones (2.91a) y (2.91b) para distintos valores de tiempo τ

Tiempo atrás desde el presente τ (Ga)	***x*** $^{207}Pb/^{235}U$	***y*** $^{206}Pb/^{238}U$
0	0	0
0,2	0,2177	0,0315
0,4	0,4828	0,0640
0,6	0,8056	0,0975
1,0	1,6774	0,1678
2,0	6,1685	0,3638
3,0	18,1931	0,5926
4,0	50,3878	0,8599
4,6	91,7873	1,0413

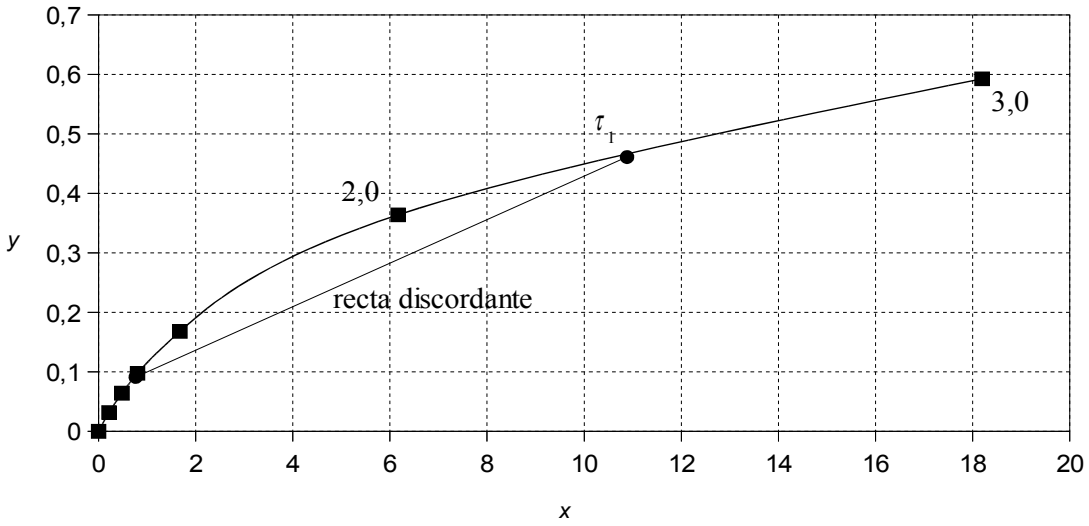


Fig.2.10. Los puntos (x,y) siguen la curva de concordancia. La recta de discordancia desde τ_1 indica generalmente que existe una pérdida del plomo radiogénico en la muestra.

Una dificultad para la resolución de esta ecuación es que es trascendente.[421] Según la Ecuación (2.92) podemos representar curvas de concordancia tomando como eje de abscisas la proporción $^{238}U/^{206}Pb$ y como eje de ordenadas $^{207}Pb/^{206}Pb$. En ese caso, las proporciones iniciales de ^{207}Pb y ^{206}Pb deben considerarse despreciables. Tomando $[^{235}U]/[^{238}U]=1/137,88$, obtenemos la curva de concordancia (Fig.2.11) a partir de los datos numéricos de la Tabla 2.19. Para cada edad *t* elegimos un punto de coordenadas:

[421] La ecuación puede resolverse numéricamente aplicando software comercial como Mathematica o Matlab. Para aquellos que no dispongan de este software puede recurrirse al capítulo 9 'Root finding and nonlinear sets of equations" de Press y col. (2007). Otra forma de resolverlo, poco precisa, aunque muy intuitiva, consiste en determinar los cortes de la función con el eje de abscisas aplicando un método gráfico.

$$x=\frac{1}{\left(e^{\lambda_{235}t}-1\right)} \tag{2.93a}$$

$$y=\frac{1}{137{,}88}\frac{\left(e^{\lambda_{235}t}-1\right)}{\left(e^{\lambda_{238}t}-1\right)} \tag{2.93b}$$

Tabla 2.19. Valores de x e y de las Ecuaciones (2.93a) y (2.93b) para distintos valores de tiempo τ

Tiempo atrás desde el presente τ (Ga)	x $^{208}U/^{206}Pb$	y $^{207}Pb/^{206}Pb$
0	∞	0,04604
0,2	31.746	0,05012
0,4	15,625	0,05471
0,6	10,256	0,05992
1,0	5,9594	0,07250
2,0	2,7487	0,12298
3,0	1,6874	0,22266
4,0	1,1629	0,42498
4,6	0,9603	0,63930

2.11.4. Datación mediante los métodos del U-Pb, Th-Pb y Pb-Pb del zircón

Debemos insistir, por otra parte, que existen sólo unos pocos minerales que, conteniendo trazas de plomo suficientemente pequeñas en su momento inicial (t=0), son capaces de retener el uranio, el torio y el plomo durante un tiempo razonablemente amplio. Entre éstos podemos destacar: el zircón, la apatita, el granate, el rutilo, la calcita, la monazita, la perovskita[422] y la baddeliyita[423].

El zircón es el mineral utilizado mayoritariamente en este tipo de dataciones. Éste mineral posee características físicas especiales que lo hacen indicado para este tipo de estudios. Primero, es estable hasta los 1690ºC a presión atmosférica. Segundo, es uno de lo materiales de mayor incompresibilidad que se conocen.[424] Tercero, presenta muy baja difusividad para la mayoría de los iones. La robustez de éste mineral es tal, que aún en el caso de metamorfismo, puede ser válido para realizar dataciones. A pesar de todo, existen diferentes procesos geológicos que pueden generar distinta morfología y textura en el zircón. Con el fin de tener un control de las diferentes texturas y morfologías suele recurrirse a técnicas de análisis como el de los electrones retrodispersados (Back-Scattered Electrons, BSE) en microscopios electrónicos de barrido (Scattering Electron Microscope,

[422] La perovskita es un mineral del grupo de los óxidos de fórmula química, $CaTiO_3$.
[423] La baddeleyita es el óxido de zirconio ZnO_2. En este mineral el hafnio puede ser un elemento sustitutivo del zirconio, desde 0,1 hasta 5%.
[424] La incompresibilidad tiene que ver con el módulo de compresibilidad isotermo (bulk modulus) que es la resistencia a una compresión uniforme a temperatura constante $K= -V\,(\partial p/\partial V)_T$. Los módulos de compresibilidad isoterma (incompresibilidad) de algunos materiales son los siguientes: agua ($2{,}2\times10^3$ MPa), aire (0,10 MPa), acero ($1{,}6\times10^5$ MPa), diamante ($4{,}4\times10^5$ MPa),

SEM) y mediante luz por catodoluminiscencia (CathodoLuminiscence, CL).[425] Hanchar y Rudnick (1995) describen estas técnicas de aplicación recomendable en las dataciones U-Pb del zircón.[426]

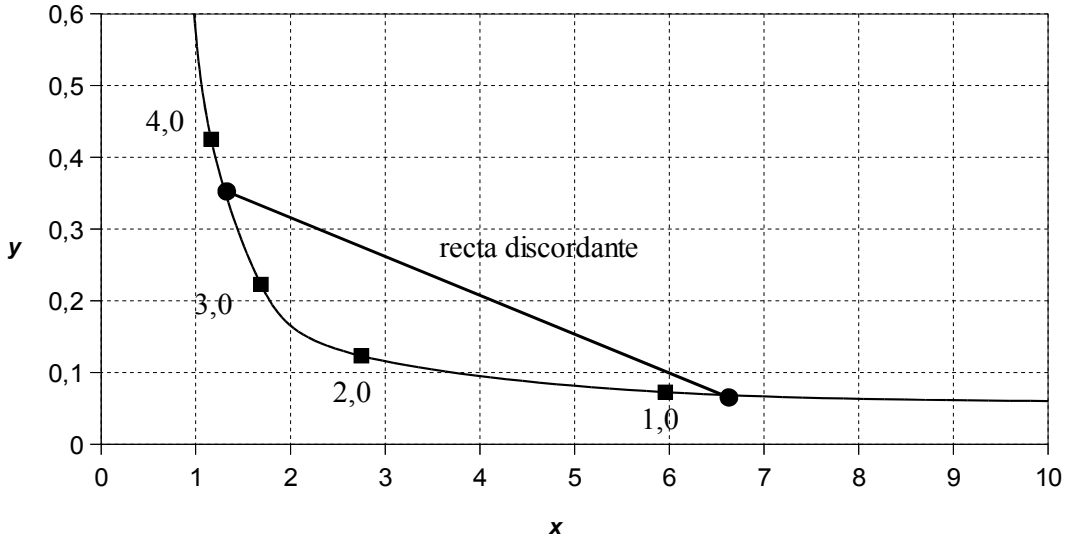


Fig.2.11. Los puntos (x,y) siguen la curva de concordancia. La recta discordante indica la pérdida de plomo radiogénico en las muestras.

En el análisis de las discordancias, se han desarrollado modelos que simulan la pérdidas de plomo en minerales como el zircón. El primero de estos modelos es el de Russell y Ahrens (1957), que supone pérdidas de los hijos de la serie del uranio y torio por difusión continua, a través de lo que podríamos denominar micro fisuras en el mineral. El segundo modelo, de Wetherill (1956), considera que algún momento se produjo un proceso térmico que influyó sobre dichas pérdidas. En el tercer modelo de Goldrich y Mudrey (1972), se supone que el responsable de dichas pérdidas es el daño producido sobre la red cristalina por la radiación. En el cuarto de los modelos, atribuido a Kober (1987), se considera que el plomo de origen radiogénico sustituye al zirconio en la misma red cristalina, en vez de ocupar defectos en dicha red, y que, por tanto, las pérdidas pueden ser atribuibles a errores en el diseño experimental. Ante todos estos modelos, la opinión más difundida entre los geólogos actualmente es que, dentro de una misma muestra pueden coexistir zonas alteradas con otras zonas inalteradas. Por tanto, las pérdidas de plomo radiogénico no deberían existir si se analiza una zona inalterada de la muestra (Silver y Deutsch, 1963).

La forma de proceder es tratar de separar la parte concordante de la discordante dentro de una misma muestra. Krogh y Davis (1975) han demostrado que esto no se puede realizar por medios químicos, es preciso recurrir a medios físicos para conseguirlo, como por ejemplo la abrasión con aire combinada con una separación paramagnética de la muestra (Krogh, 1982a,b).

[425] Dentro de los tipos de señales producidas por un SEM están los electrones secundarios, los electrones retrodispersados, los rayos x y la luz por catodoluminiscencia. La microspía por catoluminiscencia se consigue cuando los electrones de un SEM inciden sobre el material no metálico (gema, mineral pétreo o vidrio) emitiendo luz.

[426] Una de las ventajas del BSE es que, puesto que la sección eficaz de scattering es proporcional al número atómico al cuadrado (Z^2), la abundancia de elementos de número atómico alto (uranio, torio, plomo) aparecerá en el detector más brillante que la obtenida a partir de elementos ligeros.

2.11.5. Equipos de medida necesarios para la aplicación del método de datación del zircón por U-Pb

Para realizar dataciones por el método de U-Pb suelen emplearse indistintamente tres espectrometrías de masas: la de iones secundarios (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS), la de ionización térmica (Isotope Dilution Thermal Ionization Mass Spectrometry, ID-TIMS) y la de fuente de plasma por acoplamiento inductivo con ablación laser (Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry LA-ICP-MS). El trabajo de Slama y col. (2008) constituye una recopilación bastante completa sobre los equipos a emplear en este tipo de dataciones. La Tabla 2.20 muestra los distintos laboratorios que han contribuido en el estudio. El análisis de los elementos traza se realizó en la Unversidad de Bergen empleando un Thermo-Finnigan LA-ICP-MS con analizadores magnéticos de dos elementos que tenía acoplado un láser 213 NdYAG para conseguir la ablación de las muestras en una sección de haz de 53 μm. Para realizar el microanálisis electrónico con SEM de CL y BSE, las muestras de zircón se insertaron en bloques de resina epoxy, los cuales se horadaron y pulieron hasta que las texturas internas de interés quedaran expuestas, para posteriormente someterlas al microanálisis electrónico. Para obtener la imagen CL se empleó un cátodo frío del tipo Premier American Tecnologies ELM-3R y una cámara digital con CCD refrigerados con una celda Peltier KAPPA DX-30C. La cámara estaba adosada a un microscopio óptico Olympus BX-50. Las imágenes de BSE se obtuvieron empleando una microsonda de electrones JEOL 8900 RL.

Tabla 2.20. Laboratorios que han contribuido en el trabajo de Slama y col. (2008)

Laboratorio	Tecnica de medida	Equipo
Massachusetts Institute of Technology (MIT)	ID-TMS	VG Sector-54 multi-collector TIMS
University of Geneva (UNIGE)	ID-TIMS	Thermo Triton TIMS
NERC Isotope Geosciences Laboratory (NIGL)	ID-TIMS MC-ICP-MS	Thermo Triton TIMS
Boise State University (BSU)	ID-TIMS	GV Isoprobe-T TIMS
ETH Zürich	ID-TIMS	MAT262 MS
Swedish Museum of Natural History in Stockholm (NORDSIM)	SIMS	Cameca IMS1270 ion micorprobe
University of Bergen	LA-MC-ICP-MS	Thermo-Finnigan Element 2 sector field ICP-MS con un 213 NdYAG laser
J.W. Goethe University of Frankfurt am Main (JWG)	LA-MC-ICP-MS	Thermo-Finnigan Element 2 sector field ICP-MS con un New Wave Research UP-213 ultraviolet laser
Memorial University of Newfoundland (MUN)	LA-ICP-MS	HP-4500 ICP-MS con un UP-213 laser

2.11.6. Preparación de muestras para la aplicación del método de datación del zircón por U-Pb

Slama y col. (2008) han especificado como debe ser la preparación las muestras de zircón. Éstas se deben fragmentar en piezas más pequeñas, de las que se escogen las más claras, sin roturas o inclusiones. El zircón se somete a la versión modificada de abrasión de Mattinson (2005). Posteriormente, se introduce en un horno a 900ºC durante 60 h, dentro de un vaso de precipitado de cuarzo. Seguidamente, se transfiere a una microcápsula de 300 µL de Teflón FEP,[427] donde se somete a ataque químico con 120 µL de ácido fluorhídrico (HF) 29 M a 180ºC. Cuando se retira el HF, los granos allí depositados se limpian con agua desionizada, y se introducen en ácido nítrico al 30%, sometiéndose a una limpieza ultrasónica durante 1 h. Los granos vuelven a limpiarse en agua desionizada, antes de ser transferidos a las microcápsulas de Teflón, en las que se introduce el patrón (spike) ET535. Seguidamente, los granos zircón junto con el portador se introducen en una disolución de 120 µl de HF 29 M mezclada con una pequeña cantidad de nítrico al 30%, que consigue disolverlos a 210ºC durante 48 h. La disolución se evapora, disolviendo el residuo seco en ácido clorhídrico (HCl) 6 M a 180ºC durante 12 h. A continuación, el uranio y el plomo se separan en una columna de intercambio iónico siguiendo el procedimiento de Krogh (1973). El uranio y el plomo resultantes se insertan en un filamento de renio mediante una mezcla de gel de sílice y ácido fosfórico (Gerstenberger y Haase, 1997).

2.11.7. Ejemplos de datación por U-Pb, U-Th, Pb-Pb de otros minerales

En el caso de la baddeliyita, destacamos los artículos de Nilsson y col. (2010) y Silveira y col. (2012) sobre la datación de baddeliyita de los cratones[428] Superior (Groenlandia) y Sao Francisco (Brasil). Por lo que se refiere a la perovskita, podemos destacar los resúmenes extensos de Hutchinson y Frei (2008) y Frei y col. (2008) en la 9th International Kimberlite Conference sobre la datación precisa de perovskitas en kimberlitas[429] de Sondre Stromfjord (Groenlandia). En el primer trabajo se analizan la correlación entre la edad de las perovskitas y la posibilidad de encontrar diamantes en las kimberlitas. En ambos se determinan las posibilidades del espectrometro de masas de sector de campo (LA-ICP-SF-MS). Este tipo de instrumentos permite analizar multitud de isótopos simultaneamente in-situ.[430] Por lo que respecta a la monazita, podemos destacar el artículo de Kosler y col. (2001) en el que se describe la datación de monazitas de varias decenas de millones de años con una incertidumbre menor que el 2%. En cuanto al rutilo, destacamos el artículo de Luvizotto y col. (2009). La calcita, por su parte, ofrece la posibilidad de datar espeleotemas cuando las formaciones son lo suficientemente antiguas, y no es posible aplicar el método de las series del uranio (U-Th). Al respecto destacamos el artículo de Pickering y col. (2010) en el que se consiguen datar mediante el método del U-Pb espeleotemas asocidadas con asentamientos de homínidos en Sudáfrica hace 2,3 Ma. Asimismo, Willigers y col. (2002) han conseguido datar apatita, monazita y titanita[431] empleando LA-MC-ICP-MS. Una aplicación de la apatita importante es la posible determinación de la edad en dentaduras fósiles de dinosaurios. Por ejemplo, Sano y col. (2006) han

[427] La multinacional DuPont comercializa varios tipos de Teflón de estructura molecular similar, entre los que destacan: el PTFE, el PFA y el FEP.
[428] Cratón es una zona continental llana que llegó a un estado de rigidez importante en un pasado lejano, de tal forma que no ha sufrido movimientos orogénicos desde entonces.
[429] La kimberlita es una roca volcanica, conocida por sus posibilidades de indicador de la existencia de diamantes.
[430] Para comprender las posibilidades del LA-ICP-SF-MS puede consultarse el informe de Wills y col. (2012) sobre el análisis isotópico de un colmillo de elefante.
[431] La titanita (o esfena) es un mineral del grupo de los silicatos. Contiene en su composición química titanio y calcio.

conseguido datar un fósil de Alosaurio[432] procedente de la formación de Hasandong (Corea) obteniendo una edad de 115 Ma. También es digno de mención el trabajo de datación de Fassett y col. (2011) de dos huesos fósiles de dinosaurio del Cretácico Superior, procedentes de Ojo Alamo en la depresión de San Juan (Nuevo México). Para el primero de los huesos obtuvo una edad de 73,6±0,9 (1σ) Ma, mientras que para el segundo una edad de 64,8±0,9 (1σ) Ma. Lo interesante de todo esto es que la segunda edad es posterior al supuesto impacto del meteorito de Chicxulub (Península del Yucatán) hace 65,5 Ma, aunque echando un vistazo a la incertidumbre de la medida, el dinosaurio podría haber muerto incluso hace más de 65,5 Ma. También Koenig y col. (2012) han escrito un comentario bastante duro en cuanto a la poca atención que ha prestado Fassett y col. (2011) al fenómeno de recristalización, la cual hace difícil cualquier procedimiento de datación directo después del enterramiento de los huesos (Koenig y col., 2009; Herwartz y col., 2011). Mucho más factible parece la datación de huesos fósiles a través de los minerales del entorno, como es el caso de la determinación por Yang y col. (2007) de la edad de 124,7±2,7 Ma para los dinosaurios con plumas de Liaoning (China), aplicando el método de datación del U-Pb al zircón circundante.

2.11.8. La datación de la galena por el método Pb-Pb

El plomo se encuentra ampliamente distribuido en la Tierra, sin que por ello, todo él sea de origen radiogénico. Un ejemplo de ello es la galena (PbS) que suele poseer proporciones U/Pb y Th/Pb muy bajas. La propoción $[^{A}\mathrm{Pb}]_{\mathrm{gal}}$ que relativa a la galena (en el que A = 206, 207, 208) se calcula mediante la expresión:

$$[^{A}\mathrm{Pb}]_{\mathrm{gal}}=[^{A}\mathrm{Pb}]_{\mathrm{prim}}+[^{A}\mathrm{Pb}]_{T}-[^{A}\mathrm{Pb}]_{\tau} \tag{2.94}$$

en la que $[^{A}\mathrm{Pb}]_{\mathrm{prim}}$ es la proporción en estado primigenio, en el momento que se formó el sistema solar, $[^{A}\mathrm{Pb}]_{T}$ es la proporción de origen radiogénico producida desde la formación del sistema solar. A estas dos contribuciones hay que restar la proporción de origen radiogénico $[^{A}\mathrm{pb}]_{\tau}$ correspondiente a la edad de la galena τ,[433] puesto que desde que se formó, no tuvo contacto con el uranio y el torio. Por lo que respecta a las dos expresiones que denotan origen radiogénico, si el plomo es el 206, éste tendrá su origen en el ^{238}U, y se verificará:

$$\left[^{206}\mathrm{Pb}\right]_{T}=\left[^{238}\mathrm{U}\right]\left(\mathrm{e}^{\lambda_{238}T}-1\right) \tag{2.95}$$

y

$$\left[^{206}\mathrm{Pb}\right]_{T}=\left[^{238}\mathrm{U}\right]\left(\mathrm{e}^{\lambda_{238}\tau}-1\right) \tag{2.96}$$

Sustituyendo ahora (2.95) y (2.96) en la Ecuación (2.94), obtenemos:

$$[^{206}\mathrm{Pb}]_{\mathrm{gal}}=[^{206}\mathrm{Pb}]_{\mathrm{prim}}+[^{238}\mathrm{U}]\left(\mathrm{e}^{\lambda_{238}T}-\mathrm{e}^{\lambda_{238}\tau}\right) \tag{2.97}$$

Haciendo lo propio con las Ecuaciones (2.95) y (2.96) correspondientes al ^{235}U y el ^{232}Th, tendremos:

$$[^{207}\mathrm{Pb}]_{\mathrm{gal}}=[^{207}\mathrm{Pb}]_{\mathrm{prim}}+[^{235}\mathrm{U}]\left(\mathrm{e}^{\lambda_{235}T}-\mathrm{e}^{\lambda_{235}\tau}\right) \tag{2.98a}$$

[432] Los alosaurios son una familia de dinosaurios carnívoros pertenecientes al Jurásico Superior y principios del Cretácico en lo que hoy es Norteamérica, Europa y Asia.

[433] Obsérvese que se ha empleado la notación de hacia atrás en el tiempo τ.

$$[^{208}\mathrm{Pb}]_{\mathrm{gal}}=[^{208}\mathrm{Pb}]_{\mathrm{prim}}+[^{232}\mathrm{Th}]\left(e^{\lambda_{232}T}-e^{\lambda_{232}\tau}\right) \tag{2.98b}$$

Dividiendo ahora la Ecuación (2.98a) entre la (2.97) se llega a:

$$\frac{[^{207}\mathrm{Pb}]_{\mathrm{gal}}-[^{207}\mathrm{Pb}]_{\mathrm{prim}}}{[^{206}\mathrm{Pb}]_{\mathrm{gal}}-[^{206}\mathrm{Pb}]_{\mathrm{prim}}}=\frac{1}{137{,}88}\frac{\left(e^{\lambda_{235}T}-e^{\lambda_{235}\tau}\right)}{\left(e^{\lambda_{238}T}-e^{\lambda_{238}\tau}\right)} \tag{2.99}$$

2.11.9. Determinación de la edad de la Tierra por el método Pb-Pb

La Ecuación (2.99) ha sido sobre todo de importancia en la determinación de la edad de la Tierra a partir de los datos obtenidos de meteoritos. Para ello, debe establecerse una isocrona a partir de (2.99). En primer lugar por tratarse de meteoritos τ=0 (hasta el presente), de donde:

$$[^{207}\mathrm{Pb}]_{\mathrm{met}}=\frac{1}{137{,}88}\frac{\left(e^{\lambda_{235}T}-1\right)}{\left(e^{\lambda_{238}T}-1\right)}\left([^{206}\mathrm{Pb}]_{\mathrm{met}}-[^{206}\mathrm{Pb}]_{\mathrm{prim}}\right)+[^{207}\mathrm{Pb}]_{\mathrm{prim}} \tag{2.100}$$

En la que en el eje de abscisas está $[^{206}\mathrm{Pb}]_{\mathrm{met}}$ y el eje de ordenadas $[^{207}\mathrm{Pb}]_{\mathrm{met}}$ y donde el subíndice "met" hace referencia a que se trata de meteoritos. En la Ecuación (2.100) tanto la pendiente de la recta como el punto de corte con el eje de abscisas pueden emplearse para determinar la edad de la Tierra *T*. Petterson (1956) ha ajustado la recta (2.100) que proporciona una edad de la Tierra de *T* = 4,55±0,07 Ga. Aunque, en una publicación posterior, Chow y Patterson (1962) han introducido en el ajuste más puntos, obteniendo la recta ajustada

$$[^{207}\mathrm{Pb}]_{\mathrm{met}}=(0{,}613\pm0{,}014)[^{206}\mathrm{Pb}]_{\mathrm{met}}+(4{,}46\pm0{,}10) \tag{2.101}$$

que proporciona una edad algo inferior para la Tierra de *T* = 4,54±0,03 Ga. La revisión más reciente llevada a cabo por Bouvier y Wadhwa (2010) a partir del grupo de condritas 2364 CV3 proporciona como edad para la Tierra *T* = 4,568 Ga. La Tabla 2.21 muestra los valores primigenios de $[^{206}\mathrm{Pb}]_{\mathrm{prim}}$ y $[^{207}\mathrm{Pb}]_{\mathrm{prim}}$ para el meteorito de hierro Canyon Diablo (Arizona) según distintos autores.

Tabla 2.21. Valores primigenios (Faure y Mensing, 2005)

Proporción $[^{206}\mathrm{Pb}]_{\mathrm{prim}}$	Proporción $[^{207}\mathrm{Pb}]_{\mathrm{prim}}$	Referencia
9,307	10,294	Tatsumoto y col. (1973)
9,307	10,293	Chen y Wasserbrurg (1983)

2.11.10. Ejemplos de datación de la galena por el método Pb-Pb

Despejando $[^{207}\mathrm{Pb}]_{\mathrm{gal}}$ de la Ecuación (2.99) resulta:

$$[^{207}\mathrm{Pb}]_{\mathrm{gal}}=\frac{1}{137{,}88}\frac{\left(e^{\lambda_{235}T}-e^{\lambda_{235}\tau}\right)}{\left(e^{\lambda_{238}T}-e^{\lambda_{238}\tau}\right)}\left([^{206}\mathrm{Pb}]_{\mathrm{gal}}-[^{206}\mathrm{Pb}]_{\mathrm{prim}}\right)+[^{207}\mathrm{Pb}]_{\mathrm{prim}} \tag{2.102}$$

Sustituyendo los valores primigenios y constantes de desintegración radiactiva y la edad de la Tierra, se obtiene una ecuación en función de τ (en Ga) :

$$y=[^{207}\mathrm{Pb}]_{\mathrm{gal}}=\frac{1}{137{,}88}\frac{\left(88{,}329-\mathrm{e}^{0{,}9848\tau}\right)}{\left(2{,}0255-\mathrm{e}^{0{,}15651\tau}\right)}\left([^{206}\mathrm{Pb}]_{\mathrm{gal}}-9{,}307\right)+10{,}294 \qquad (2.103)$$

En la que $y=[^{207}\mathrm{Pb}]_{\mathrm{gal}}$ se encuentra en el eje de ordenadas y $x=[^{206}\mathrm{Pb}]_{\mathrm{gal}}$ se encuentra en el eje de abscisas, siendo:

$$x=[^{206}\mathrm{Pb}]_{\mathrm{gal}}=[^{206}\mathrm{Pb}]_{\mathrm{prim}}+[^{238}\mathrm{U}]\left(\mathrm{e}^{\lambda_{238}T}-\mathrm{e}^{\lambda_{238}\tau}\right)=9{,}307+\mu\left(2{,}0255-\mathrm{e}^{0{,}15651\tau}\right) \qquad (2.104)$$

Podemos dibujar para una gráfica Fig.2.12 de y en función de x para distintos valores del tiempo τ, según muestra la Tabla 2.22, para μ=8.

Tabla 2.22. Valores de x e y de las Ecuaciones (2.104) y (2.103) para distintos valores de tiempo τ, y un valor de μ=8.

Tiempo atrás desde el presente τ (Ga)	***x*** $[^{206}\mathrm{Pb}]$	***y*** $[^{207}\mathrm{Pb}]$
0	17,511	15,359
0,2	17,256	15,346
0,4	16,994	15,330
0,6	16,723	15,311
0,8	16,443	15,289
1,0	16,154	15,261
2,0	14,567	14,998
3,0	12,712	14,298
4,0	10,541	12,423
4,55	9,194	10,295

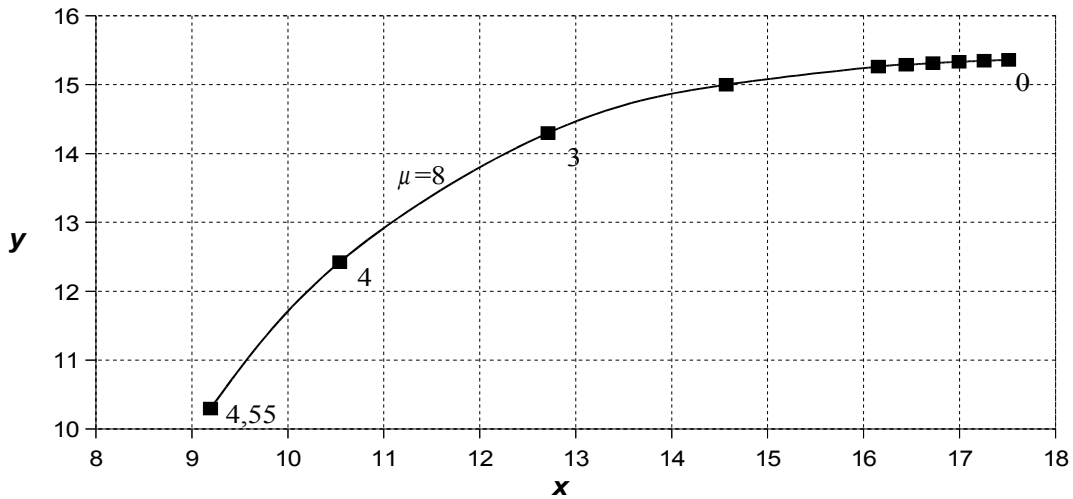


Fig.2.12. Los puntos (x,y) siguen la curva de las Ecuaciones (2.104) y (2.103) para un valor de μ=8

De la pendiente de la recta *m* de la Ecuación (2.102)

$$m=\frac{1}{137{,}88}\frac{\left(e^{\lambda_{235}T}-e^{\lambda_{235}\tau}\right)}{\left(e^{\lambda_{238}T}-e^{\lambda_{238}\tau}\right)} \tag{2.105}$$

podemos obtener la Tabla 2.23, que luego nos permitirá interpolar, para un valor dado de *m* conocido:

$$m=\frac{[^{207}\mathrm{Pb}]_{\mathrm{gal}}-[^{207}\mathrm{Pb}]_{\mathrm{prim}}}{[^{206}\mathrm{Pb}]_{\mathrm{gal}}-[^{206}\mathrm{Pb}]_{\mathrm{prim}}}=\frac{[^{207}\mathrm{Pb}]_{\mathrm{gal}}-10{,}294}{[^{206}\mathrm{Pb}]_{\mathrm{gal}}-9{,}307} \tag{2.106}$$

del que sabemos $[^{206}\mathrm{Pb}]_{\mathrm{gal}}$ y $[^{207}\mathrm{Pb}]_{\mathrm{gal}}$, el valor de datación τ. Para posteriormente, obtener μ de:

$$\mu=\frac{[^{206}\mathrm{Pb}]_{\mathrm{gal}}-9{,}307}{2{,}0255-e^{0{,}15651\,\tau}} \tag{2.107}$$

y la Figura 2.19 correspondiente. A dicho modelo de cálculo se le denomina de Holmes-Houtermans.

Tabla 2.23. Valores de la pendiente *m* para distintos valores de tiempo τ

Tiempo atrás desde el presente τ (Ga)	***m***	**Tiempo atrás desde el presente τ (Ga)**	***m***
0	0,61761	2,4	0,98101
0,2	0,63705	2,6	1,03410
0,4	0,65509	2,8	1,09295
0,6	0,67624	3,0	1,15830
0,8	0,69923	3,2	1,23100
1,0	0,72426	3,4	1,31205
1,2	0,75158	3,6	1,40257
1,4	0,78144	3,8	1,50387
1,6	0,81415	4,0	1,61743
1,8	0,85005	4,2	1,74498
2,0	0,88952	4,4	1,88849
2,2	0,93300	4,6	2,05025

Supongamos que tenenos los valores $[^{206}\mathrm{Pb}]_{\mathrm{gal}}$ =14,87 y $[^{207}\mathrm{Pb}]_{\mathrm{gal}}$ = 15,16 correspondientes a la galena de una mena de cobalto de Cobalt-Norada (Ontario) (Doe y Stacey, 1974; Stacey y Kramers, 1975). En ese caso tomando la Ecuación (2.106) para *m*, obtenemos:

$$m=\frac{15{,}16-10{,}294}{14{,}87-9{,}307}=0{,}8747$$

A continuación interpolando linealmente este valor en la Tabla 2.20, se obtiene 1,92 Ga, el cual discrepa con el obtenido por el método Rb-Sr, que resulta ser 2,11 Ga (van Schmus, 1965). De (2.107) podemos obtener μ, que resulta ser:

$$\mu = \frac{14{,}87 - 9{,}307}{2{,}0255 - e^{0{,}15651 \times 1{,}92}} = 8{,}2$$

El modelo de Holmes-Houtermans puede perfeccionarse suponiendo que el plomo de la mena se forma en dos etapas. Mediante un modelo de estas características (Stacey y Kramers, 1975) pueden mejorarse los resultados de la datación de la galena procedente de la mena de cobalto de Cobalt-Norada (Ontario), como demuestra Faure y Mensing (2005) en su monografía.

REFERENCIAS

Akatsu, E. (1981) The half-life of ^{87}Rb. *Radioisotopes* **30** (12), 647-648.

Al-Bataina, B., Janëcke, J. (1987) Half-lives of long-lived alpha emitters. *Radiochimica Acta* **42**, 159.

Aldrich, L.T., Wetherill, G.W., Tilton, G.R., Davis, G.L. (1953) Half-life of Rb^{87}. *Physical Review* **103** (4), 1045-1047.

Allegre, C.J., Staudacher, T., Sarda, P., Kurz, M. (1983) Constraints on the evolution of Earth's mantle form rare gas systematics. *Nature* **290**, 762-766.

Allegre, C.J., Dupre, B., Negrel, P., Gaillardet, J. (1996) Sr-Nd-Pb isotope systematics in Amazon and Congo river systems: Constraints about erosion processes. *Chemical Geology* **131**(1-4), 93-112.

Amakawa, H., Ingri, J., Masuda, A.. Shimizu, H. (1991) Isotopic compositions of Ce, Nd, and Sr in ferromanganese nodules from the Pacific and Atlantic Oceans, the Baltic and Barens Seas, and the Gulf of Bothnia. *Earth and Planetary Science Letters* **105**(4), 554-565.

Amato, J.M., Johnson, C.M., Baumgertner, L.P., Beard, B.L. (1999) Rapid exhumation of the Zermatt-Saas ophiolite deduced for high-precision Sm-Nd and Rb-Sr geochronology. *Earth and Planetary Science Letters* **171**(3), 425-438.

Amorosi, A., Guidi, R., Mas, R., Falanga, E. (2012) Glaucony from the Cretaceous of the Sierra de Guadarrama (Central Spain) and its aplication in a sequence-stratigraphic context. *International Journal of Earth Sciences* **101**(2), 415-427.

Anczkiewicz, R., Platt, J.P., Thirlwall, F., Wakayashi, J. (2004) Franciscan subduction off to a slow start: evidence from high-precision Lu-Hf garnet ages on high grade-blocks. *Earth and Planetary Science Letters* **225**(1-2), 147-161.

Ashkinadze, F.S., Gorokhovskiy, Shukolyukov, Y.A. (1978) 40Ar/39Ar dating of biotite containing excess of 40Ar. *Geochemical International* **17**, 172-176.

Baadsgaard, H., Lerbekmo, J.F. (1983) Rb-Sr and U-Pb dating of bentonites. *Canadian Journal of Earth Sciences* **20**(8), 1282-1290.

Barfod, G.H., Albarede, F., Knoll, A.H., Xiao, S., Telouk, P., Frei, R., Baker, J. (2002) New Lu-Hf and Pb-Pb age constraints on the earliest animal fossils. *Earth and Planetary Science Letters* **201**(1), 203-212.

Barfod, G.H., Otero, O., Albarede, F. (2003) Phosphate Lu-Hf geochronology. *Chemical Geology* **200**(3-4), 241-253.

Bea, F., Mazhari, A., Montero, P., Amini, S., Ghalamghash, J. (2011) Zircon dating, Sr and Nd isotopes, and element geochemistry of the Khalifan pluton, NW Iran: Evidence for Variscan magmatism in a supposedly Cimmerian superterrane. *Journal of Asian Earth Sciences* **40**(1), 172-179.

Begemann, F., Ludwig, K.R., Lugmair, G.W., Min, K., Nyquist, L.E., Patchett, P.J., Rene, P.R., Shih, C.Y., Villa, I.M., Walker,R.J. (2001) Call for an improved set of decay constants for geochronological use. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**(1), 111-121.

Bell, K., Powell, J.L. (1969) Strontium isotopic studies of alkalic rocks: the potassium-rich lavas of the Birunga and Toro-Ankole regiones, east and central equatorial Africa. *Journal of Petrology* **10**(3), 536-572.

Bellido Mulas, F., Brandle Matesanz, J.L., Garcia Garzón, J., Lasala Gausa, M.J., Reyes Andres, J. (1990) Estudio petrológico y geocronológico del plutón granítico post-cinemáticos de Neira. *Cuaderno do Laboratorio Xeolóxico de Laxe* **15,** 25-40.

Bettomley, R.J., York, D. , Grieve, R.A.F. (1978) ^{40}Ar/^{39}Ar ages of Scandinavian impact structures: Mien and Siljan. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **68**, 79-84.

Blichert-Toft, J., Albarede,F. (1997) The Lu-Hf geochemistry of chondrites and the evolution of the mantle-crust system. *Earth and Planetary Science Letters* **148**, 243-258.

Blichert-Toft, J. Frei, R. (2001) Complex Sm-Nd and Lu-Hf isotope systematics in methamorphic garnets from the Isua supracurstal belt, West Greenland. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**(18), 3177-3187.

Blichert-Toft, J, Boyet, M., Telouk, P., Albarede, F. (2002) ^{147}Sm-^{143}Nd and ^{176}Lu-^{176}Hf in eucrites and the differentiation of the HED parent body. *Earth and Planetary Science Letters* **204**(1-2), 167-181.

Blum, J.D., Pellin, M.J., Calaway, W.F., Young, C.E., Gruen, D.M., Hutcheon, I.D., Wasserburg, G.J. (1990) Resonance ionization mass spectrometry of sputtered osmium and rhenium atoms. *Analytical Chemistry* **62**(2), 209-214.

Bogard, D.D., Husain, L., Nyquist, L.E. (1979) ^{40}Ar-^{39}Ar age of the Shergotty achondrite and impications for its post-shock thermal history. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **43**(7), 1047-1055.

Boger, P.D., Faure, G. (1976) Systematic variations of sialic and volcanic detritus in piston cores from the Red Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **40**(7), 731-742.

Bonhome, M.G., Saliot, P., Pinault, Y. (1980) Interpretation of potassium-argon isotopic data related to metamorphic events in the southwesterns Alps. *Schweizer Mineralogische un Petrographische Mitteilungen* **60**, 81-98.

Bouvier, A., Vervoort, J.D., Patchett, P.J. (2008) The Lu-Hf and Sm-Nd isotopic composition of CHUR: constraints from unequilibrated chondrites and implications for the bulk composition of terrestrial planets. *Earth and Planetary Science Letters* **273**(1-2), 48-57.

Bouvier, A., Wadhwa, M. (2010) The age of the Solar System redefined by the oldest Pb-Pb age of a meteoirtic inclusion. *Nature Geoscience* **3**, 637-641.

Brodzinski, R.L., Conway, D.C. (1965) Decay of rhenium-187. *Physical Review* **138**, B1368-B1371.
Browne, E, Junde, H. (1998) Table of radioactive isotopes. (Wiley, Nueva York).
Burnett, D.S., Wasserburg (1967) ^{87}Rb-^{87}Sr ages of silicate inclusions in iron meteorites. *Earth and Plantary Science Letters* **2**, 397-408.
Caballero, J.M., Casquet, C., Galindo, C., Gonzalez-Casado, J.M., Pankhurst, R, Tornos, F. (1993) Geocronologia por el método Rb-Sr de las episienitas de la Sierra del Guadarrama, S.C.E., España. *Geogaceta* **13**, 16-18.
Cadoux, A., Pinti, D.L., Aznar, C., Chiesa, S. Gillot, P.Y. (2005) New chronological an gochemical constraints on the genesis and geological evolution of Ponza and Palmarola Volcanic Isalands (Tyrrhean Sea, Italy). Lithos 81, 121-151.
Cameron, M., Collerson, W., Compston, W., Morton, R. (1981) The statistical analysis and interpretation of imperfectly-fitted Rb-Sr isochrons from polymetamorphic terrains. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **45** (7), 1087-1097.
Catanzaro, E.J. (1963) Zircon ages in southwestern Minnesota. *Journal of Geophysical Research* **68**, 2045-2048.
Chavagnac, V., Milton, J.A., Green, D.R.H., Breuer, J., Bruguier, O., Jacob, D.E., Jong, T., Kamenov, G.D., Le Huray, J., Liu, Y., Palmer, M.R., Pourtales, S., Roduhskin, I., Soldati, S, Trueman, C.N., Yuan, H. (2007) Towards the development of a fossil bone geochemical standard: an inter-laboratory study. *Analytica Chimica Acta* **599**(2), 177-190.
Chen, J.H., Wasserburg, G.J. (1983) The least radiogenic lead in iron meteorites. http://adsabs.harvard.edu/full/1983LPI....14..103C
Chen, J.H., Papanastassiou, D.A., Wasserburg, G.J. (1998) Re-Os systematics in chondrites and the fractionation of the platinum group elements in the early solar system. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**(19-20), 3379-3392.
Chow, T.J., Patterson, C.C. (1962) The ocurrence and significance of lead isotopes in pelagic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **26**(2), 263-308.
Clauer, N., Keppens, E., Stille, P. (1992) Sr isotopic constraints on the process of glauconitization. *Geology* **20**(2), 133-136.
Clauer, N., Huggett, J.M., Hillier, S. (2005) How reliable is the K-Ar glauconite chronometer? A case study of Eocene sediments from the Isle of Wight. *Clay Minerals* **40**(2), 167-176.
Coggon, J.A. (2010) Application of the ^{190}Pt-^{186}Os isotope decay system to dating platinum-group minerals (Ph.D., Durham University).
Coggon, J.A., Nowell, G.M., Pearson, D.G., Oberthür, T., Lorand, J.P. Melcher, F., Parman, S.W. (2012) The ^{190}Pt-^{186}Os decay system applied to dating pltinum-group element mineralization of the Bushveld Complex, South Africa. *Chemical Geology* **302-303**, 48-60.
Cooper, J.A. (1963) The flame photometric determination of potassium in geological meterials used for potassium-argon dating. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **27**, 525-546.
Cox, A, Doell, R.R., Dalrymple, G.B. (1963a) Geomagnetic polarity epochs and Pleistocene geochronometry. *Nature* **198**, 1049-1051.
Cox, A, Doell, R.R., Dalrymple, G.B. (1963b) Geomagnetic polarity epochs: Sierra Nevada II. *Science* **142**, 382-385.
Creaser, R.A., Papanastassiou, D.A., Wasserburg, G.J. (1991) Negative thermal ion mass spectrometry of Os, Re and Ir. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**(1), 397-401.
Cribb, S.J. (1975) Rubidium-strontium ages and strontium isotope ratios from the igneous rocks of Leicestershire. *Journal of the Geological Society* **131**, 203-212.
Curtis, G.H., Hay, R.L. (1972) Further geological studies and potassium-argon dating at Olduvai Gorge and Ngorongoro Crater (En: Calibration of hominoid evolution, W.W. Bishop y J.A. Miller).
Dabek, J, Halas, S. (2007) Physical foundations of rhenium-osmium method- a review. *Geochronometria* **27**, 23-26.
Dalrymple, G.B. (1991) The age of the Earth. (Stanford University Press, Stanford, California).
Dalrymple, G.B., Lanphere, M.A. (1968) Potassium-argon dating (Freeman, San Francisco).
Dalrymple, G.B., Lanphere, M.A. (1971) ^{40}Ar/^{39}Ar technique of K-Ar dating: A comparison with the conventional technique. *Earth and Planetary Science Letters* **12**(3), 300-308.
Danbatta, U.A. (2002) Rb-Sr isochron dating of granitoids from the Kazaure Schist Belt, Nigeria. *Global Journal of Pure and Applied Sciences* **8**(3), 319-324.
Davis, P.K. (1977) Effects of shock pressure on ^{40}Ar-^{39}Ar readiometric age determinations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **41**(2), 195-206.
Davis, D.W., Gray, G.L., Cumming, G.L., Baadsgaard, H. (1977) Determination of the ^{87}Rb decay constant. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **41**, 1745-1749.
Deino, A.L., McBrearty, S. (2002) 40Ar/39Ar dating of the Kpthurin Formation, Baringo, Kenya. *Journal of Human Evolution* **42**(1-2), 185-210.
Deino, A.L., Hill, A. (2002) 40Ar/39Ar dating of Chemeron Formation strata encompassing the site of hominid KNM-BC-1, Tugen Hills, Kenya. *Journal o Human Evolution* **42**(1-2), 141-151.

Deino, A.L., Scott, G.R., Sylor, B., Alene, M., Angelini, J.D., Haile-Selassie, Y. (2010) 40Ar/39Ar dating, paleomagnetism and tephrochemistry of Pliocene strata of the hominid-bearing Woranso-Mille area west-central Afar Rift, Ethiopia. *Journal of Human Evolution* **58**(2), 111-126.

Derkowski, A., Srodon, J, Franus, W., Uhlik, P., Banas, M., Zielinski, G., Caplovicova, M., Franus, M. (2009) Partial dissolution of glauconitic samples: implications for the methodology of K-Ar and Rb-Sr dating. *Clays and Clay Minerals* **57**(5), 531-554.

Dickin, A.P. (1987) Cerium isotope geochemistry of ocean island basalts. *Nature* **326**, 283-284.

Doe, B.R., Stacey, J.S. (1974) The application of lead isotopes to the problems of ore genesis and ore prospect evaluation: A review. *Economic Geology* **69**, 757-776.

Douglas, G.B., Gray, C.M., Hart, B.T., Beckett, R. (1995) A strontium isotopic investigation of the origin of suspended particulate matter (SPM) in the Murray-Darling River system, Australia. *Geochimica, Cosmochimica Acta* **59**, 3799-3815.

Duch&Ecircne, S., Blichert-Toft, J., Luais, B., Télouk, P., Lardeaux, J.M. Albarede, J. (1997) The Lu-Hf dating of garnets and the ages of the Alpine high-pressure metamorphism. *Nature* **387**, 586-589.

Dunlap, W.J., Teyssier, C., McDougall, I., Baldwin, S. (1991) Ages of deformation from K/Ar and 40Ar/39Ar dating white micas. *Geology* **19**(12), 1213-1216.

Earl, J.L. (1965) x-ray fluorescence rubidium:strontium age determinations of minerals from the southern California Batholith (Ph.D. Thesis, Faculty of San Diego State College).

Edmunson, J., Borg, L.E., Nyquist, L.E., Asmerom, Y. (2009) A combined Sm-Nd, Rb-Sr, and U-Pb isotopic study of Mg-suite norite 78238: Further evidence for early differentiation of the Moon. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**(2), 514-527.

Elías-Herrera, M., Sánchez-Zavala, J.L., Macias-Romo, C. (2000) Geologic and geochronologic data from the Guerrero terrane in the Tejupilco area, southern Mexico: new constraints on its tectonic interpretation. *Journal of South American Earth Sciences* **13**, 355-375.

Fassett, J.E., Heaman, L.M., Simonetti, A. (2011) Direct U-Pb dating of Cretaceous and Paleocene dinosaur bones, San Juan Basin, New México. *Geology* **39**(2), 159-162.

Faure, G., Hurley, P.M (1963) The isotopic composition of strontium in oceanic and continental basalt: Application to the origin of igneous rocks. *Journal of Petrology* **4**, 31-50.

Faure, G., Mensing, T.M. (2005) Isotopes. Principles and applications (Wiley, Hoboken, New Jersey).

Faure, G., Jones, L.M., Eastin, R., Christner, M. (1967) Strontium isotope composition and trace element concentrations in Lake Huron and its principal tributaries. (Informe Técnico Nº2, laboratory for Isotope Geology and Geochemistry, The Ohio State University, Columbus, Ohio).

Fehn, U.R., Teng, D., Elmore, D., Kubik, P.W. (1986) Isotopic composition of osmium in terrestrial samples determined by accelerator mass spectrometry. *Nature* **323**, 707-709.

Fietzke, J, Eisenhauer, A., Gussone, N., Bock, B., Liebetrau, V, Nagles, T.F., Spero, H.J., Bijma, J, Dullo,C. (2004) Direct measurement of $^{44}Ca/^{40}Ca$ ratios by MC-ICP-MS using the cool plasma technique. *Chemical Geology* **206**(1-2), 11-20.

Filho, A.G., Janasi, V.A., Campanha, G.A.C., Teixeira, W., Trevizoli, L.E. (2000) U-Pb dating and Rb-Sr isotope geochemistry of the eastern portion of the trees Corregos batholith, Ribeira fold belt Sao Paulo. *Revista Brasileira de Geociencias* **30**(1), 45-50.

Firestone, R.B. (1991) Nuclear data sheets for A=187. *Nuclear Data Sheets* **62**, 159-269.

Fisher, D.E. (1981) Quantitative retention of argon in glassy basalt. *Nature* **290**, 42-43.

Fitch, F.J., Miller, J.A., Hooker, P.J. (1976) Single whole-rock K-Ar isochrons. *Geological Magazine* **113**, 1-10.

Fletcher, I.R., Maggi, A.L., Rosman, K.J.R., McNaughton, N.J. (1997) Isotopic abundance measurements of K and Ca using a wide-dispersion multi-collector mass spectrometer of low-fractionation ionisation techniques. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **163**(1-2), 1-17.

Frei, D., Hutchinson, M.T., Gerdes, A, Heaman, M. (2008) Common-lead corrected U-Pb age dating of perovskite by laser ablation- magnetic sectorfield ICP-MS. (9th International Kimberlite Conference Extended Abstract No. 9IKC-A-00216).

Fujii, T., Fukutani, S., Yamana, H. (2008) Isotope fractionation of strontium in a precipitation reaction of SrO_2. *Journal of Nuclear Science and Technology. Suplement* **6**, 15-18.

Garcia, T., Feraud, G., Falgueres, C., Lumley, H., Perrenoud, C. Lordkipanidze, D. (2010) Earliest human remains in Eurasia: New 40Ar/39Ar dating of the Dmanisi hominid-bearing levels, Georgia. *Quaternary Geochronology* **5**(4), 443-451.

Garcia Casquero, J.L., Boelrijk, N.A.I.M., Chacon, J, Priem, H.N.A. (1985) Rb-Sr evidence for the presence of Ordovician gsranites in the deformed basement of the Badajoz-Córdoba belt, SW Spain. *Geologische Rundschau* **74**(2), 379-384.

Gates, T.M., Hurley, P.M. (1973) Evaluation of Rb-Sr dating methods applied to the Matachewan, Abitibi, Mackenzie and Sudbury Dike Swarms in Canada. *Canadian Journal of Earth Sciences* **10**(6), 900-919.

Gerstenberger, H., Haase, G. (1997) A highly effective emitter substance for mass spectrometric Pb isotope ratio determinations. *Chemical Geology* **136**(3-4), 309-312.

Ghinassi, M., Magi, M., Sagri, M., Singer, B.S. (2004) Arid climate 2,5 Ma in the Plio-Pleistocene Valdarno Basin (Northern Apennines, Italy). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **207**, 37-57

Gillot, P.Y., Cornette, Y. (1986) The Cassignol technique for potassium-argon dating, precision and accuracy: examples from the Late Pleistocene to recent volcanics from southern Italy. *Chemical Geology* **59**, 205-222.

Goldrich, S.S., Mudrey, M.G. (1972) Dilatancy model for discordant U-Pb zircon ages. (Ed. Tugarinov, A., in Contributions to recent geochemistry and analytical chemistry) Vinogradov Volume: Moscow USSR Nauk Publ. Office., p. 415-418.

Gorokhov, I.M., Siedlecka, A., Roberts, D., Melnikov, N.N., Turchenko, T.L. (2001) Rb-Sr dating of diagenetic illite in Neoproterozoic shales, Varanger Peninsula, northern Norway. *Geological Magazine* **138**(5), 541-562.

Graeffe. G. (1963) On the alpha activity of platinum isotopes. *Annales Academiae Scientiarum Fennicae* **AVI**, 128.

Grandstaff, D.E., Terry, D.O. (2009) Rare earth element composition of Paleogene vertebrate fossils from Toadstool Geologic Park, Nebraska, USA. *Applied Geochemistry* **24**(4), 733-745.

Griffin, W.L., Pearson, N.J., Belousova, E., Jackson, S.E., van Acheterbergh, E. O'Reilly, S.Y., Shee, S.R. (2000) The Hf isotope composition of cratonic mantle: LAM-MC-ICPMS analysis of zircon megacrysts in kimberlites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**(1), 133-147.

Grinyer, G.F., Waddington, J.C. , Svensson, C.E., Austin, R.A.E., Ball, G.C., Hackman, G., O'Meara, J.M., Osborne, C., Sarazin, F., Scraggs, H.C., Stöver, H. (2003) Half-life of ^{176}Lu. *Physical Review C* **67**, 014302, 1-4.

Griscom, D.L., Akiyoshi, A., Homae, T., Kondo, K., Yamanaka, C., Ueno, T., Ikeya, M., Affatigato, M., Schue, A. (2003) Fossil natural glasses composed of ferric oxyhydroxides: impactites of the 35,5 million year old Chesapeake Bay crater. *Journal of Non-Crystalline Solids* **323**, 7-26.

Groff, J.A., Heizler, M.T., McIntosh, W.C., Norman, D.I. (1997) 40Ar/39Ar dating and mineral paragenesis for carlin-type gold deposits along the Getchell Trend, Nevada; evidence for Cretaceous and Tertiary gold mineralization. *Economic Geology* **92**(5), 601-622.

Hagberg, D., Karström, G., Roos, B.O., Gagliardi, L. (2005) The coordination of uranyl in water: a combined quantum chemical and molecular simulation study. *Journal of the American Chemical Society* **127**(41), 14250-14256.

Hahn, O., Walling, E. (1937) Über die Möglichkeit geologischer Alterbestimmungen rubidiumhaltiger Mineralen und Gesteine. Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie **236**, 78-82.

Halicz, L., Galy, A., Belshaw, N.S., O'Nions, R.K. (1999) High preicison measurement of calcium isotopes in carbonates and related materials by multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **14**, 1835-1838.

Hames, W.E., Cheney, J.T. (1997) On the loss of ^{40}Ar from muscovite during polimetamorphism. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**(18), 3863-3872.

Hamilton, P.J., Evensen, N.M., O'Nions, R.K., Tarney, J. (1979) Sm-Nd dating of Onverwacht Group volcanics, Southern Africa. *Nature* **279**, 298-300.

Han, C., Xiao, W., Zhao, G., Sun, M., Qu, W., Du, A. (2009) A Re-Os study of molybdenites from the Lanjiagou Mo deposit of North China Craton and its geological significance. *Gondwana Research* **16**(2), 264-271.

Hanchar, J.M., Rudnick, R.L. (1995) Revealing hidden structures: The application of cathodoluminescence and back-scattered electron imaging to dating zircons from lower crustal xenoliths. *Lithos* **36**(3-4), 289-303.

Hanson, G.N., Gast, P.W. (1967) Kinetic studies in contact methamorphic zones. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **31**, 1119-1153.

Harrison, T. M., McDougall, I. (1981) Excess ^{40}Ar in metamorphic rocks from Broken Hill, New South Wales: implications for ^{40}Ar/^{39}Ar age spectra and the thermal history of the region. *Earth and Planetary Science Letters* **55**(1), 123-149.

Harrison, T.M., Blichert-Toft, J., Müller, W, Albarede, F. Hlden, P., Mojzsis, S.J. (2005) Heterogeneous Hadean hafnium: Evidence of continental crust at 4.4 to 4.5 Ga. *Science* **310**, 1947-1950.

Hart, S.R., Tilton, G.R. (1966) The isotope geochemistry of strontium and lead in Lake Superior sediments and water. En: The Earth beneath the continents, *Geophysical Monograph* **10**, 127-137.

Hart, S.R., Zindler, A. (1989) Isotope fractionation laws: A test using calcium. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **89**, 287-301.

Hart, S.R., Davis, G.L., Steiger, R.H., Tilton, G.R. (1968) A comparison of the isotopic mineral-age variations and petrologic changes induced by contact metamorphism (En: Radiometric dating for geologists, E.I. Hamilton, Farquhar, R.M., Wiley-Interscience, Nueva York, pp. 73-110).

Hartung, J.B., Dence, M.R., Adams, J.A.S. (1971) Potassium-argon dating of shock-metamorphosed rocks from the Brent Impact Crater, Ontario, Canada. *Journal of Geophysical Research* **76**(23), 5437-5448.

Hassanipak, A.A., Wampler, J.M. (1996) Radiogenic argon released by stepwise heating of glauconite and illite: the influence of composition and particle size. *Clays and Clay Minerals* **44**(6), 717-726.

Heller, P.L., Peterman, Z.E., O'Neil, J.R., Shafiqullah, M. (1985) Isotopic provenance of sandstones from the Eocene Tye formation, Oregon Coast Range. *The Geological Society of America Bulletin* **96**(6), 770-780.

Heller, P.L., Tabor. R.W., O'Neil, J.R., Pevear, D.R., Shafiqullah, M., Winslow, N.S. (1992) Isotopic provenance of Paleogene sandstones from the accretionary core of the Olympic Mountains, Washington. *The Geological Society of America Bulletin* **104**(2), 140-153.

Hemmendinger, A., Smythe, W.R. (1937) The radioactive isotope of rubidium. *Physical Review* **51**, 1052-1053.

Herrman, A.G. (1970) Yttrium and the lanthanides. (Handbook of Geochemistry, K.W. Wedepohl, pp. 57-71B-M, Springer Verlag, Berlin).

Herwartz, D., Tütken, T., Münker, C., Jochu, K.P., Stoll, B., Sander, P.M. (2011) Timescales and mechanisms of REE and Hf uptake in fossil bones. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75**(1), 82-105.

Heuser, A., Eisenhauer, A., Gussone, N, Bock, B., Hansen, B.T, Nagler, T.F. (2002) Measurement of calcium isotopes (δ^{44}Ca) using a multicollector TIMS technique. *International Journal of Mass Spectrometry* **220**(3), 385-397.

Hicks, J.F., Obradovich, J.D., Tauxe, L. (1999) Magnetostratigraphy, isotopic age calibtation and intercontinental correlation of the Red Bird section of the Pierre Shale, Nobrara County, Wyoming, USA. *Cretaceous Research* **20**(1), 1-27.

Hirt, B., Epstein, S. (1964) A search for isotope variations in some terrestrial and meteoritic calcium. *Transactions, American Geophysical Union* **45**, 113-118.

Horton, J.W., Izett, G.A. (1988) Crystalline-rock ejecta and shocked minerals of the Chesapeake Bay impact structure, USGS-NASA Langley Core, Hampton, Virginia, with suplemental constraints on the age of impact. http://pubs.usgs.gov/pp/2005/1688/ak/PP1688_chapE.pdf.

Hou, Z., Qu, X., Wang, S., Du, A., Gao, Y., Huang, W. (2004) Re-Os age for molybdnite from the Gangdese porphyry copper belt on Tibetan plateau: Implication for geodynamic setting and duration of the Cu mineralization. *Science in China Series D. Earth Sciences* **47**(3), 221-231.

Huaying, L, Xiuzhang, W., Jingping, C., Ping, X., Hu, Z., Qiang, S., Guoheng, Z. (2000) Rb-Sr dating ages and genesis of Changkeng-Fuwan superlarge silver deposit in west Guangdong. *Chinese Journal of Geology* **35**(1), 47-54.

Hurley, P.M., Cornier, R.F., Hower, J., Fairbairn, H.W., Pinson, W.H. (1960) Reliability of glauconite for age measurements by K-Ar and Rb-Sr methods. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* **44**, 1793-1808.

Husain, L., Schaffer, O.A. (1973) Lunar volcanism: age of the glass in the Apollo 17 orange soil. *Science* **180**, 1358-1360.

Hutchinson, M.T., Frei, D. (2008) In-situ rock slab U-Pb dating of perovskite by laser ablation- magnetic sector field ICP-MS: a new tool for diamond exploration. (9th International Kimberlite Conference Extended Abstract No. 9IKC-A-00223).

Hutterer, K.L. (1982) Absolute dates for the hominid-bearing deposits in Java: an overview. *Asian Perspectives* **25**(2), 53-65.

Ionov, D.A., Ashchepkov, I., Jagoutz, E. (2005) The provenance of fertile off-craton lithospheric mantle: Sr-Nd isotope and chemical composition of garnet and spinel peridotite xenoliths from Vitim, Siberia. *Chemical Geology* **217**, 41-75.

Ishizaka, K., Hirajma, T., Zheng, X. (1994) Rb-Sr dating for the Shandong gneiss of the Su-Lu ultra high pressure province, eastern China. *Island Arc* **3**(3), 232-241.

Jagoutz, E. (1991) Chronology of SNC meteorites. *Space Sciece Reviews* **56**(1-2), 13-22.

Jach, R., Starzec, K. (2003) Glaucony from the condensed lower-middle Jurassic deposits of the Krizna unit, western Tatra Mountains, Poland. *Annales Societatis Geologorum Poloniae* **73**, 183-192.

Jaffey, A.H., Flynn, K.F., Glendenin, L.F., Bentley, W.C., Essling, A.M. (1971) Precision measurements of half-lives and specific activities of ^{236}U and ^{238}U. *Physical Review C* **4**(5), 1889-1906.

Jarvis, K.E., Gray, A.L., Houk, R.S. (1992) Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry (Blackie, Glasgow, London).

Jessberger, E.K., Staudacher, T., Domink, B., Kirsten, T., Schaeffer, O.A. (1978) Limited response of the K-Ar system to the Nördlinger Ries giant meteorite impact. *Nature* **271**, 338-339.

Ji, J., Browne, P.R.L. (2000) Relationship between illite crystallinity and temperature in active geothermal systems of New Zealand. *Clays and Clay Minerals* **48**(1), 139-144.

Jiang, G., Shi, X., Zhang, S., Wang, Y. Xiao, S. (2011) Stratigraphy and paleogeography of the Ediacaran Doushantuo Formation (ca. 635-551 Ma) in South China. *Gondwana Research* **19**(4), 831-849.

Junhao, W., Xiaoping, Qiu, Dazhao, G., Wenjuan, T. (2004) Geochemistry of ore fluids and Rb-Sr isotopic dating for the Wulong Gold Deposit in Liaoning, China. *Acta Geologica Sinica* **78**(6), 1267-1274.

KAERI (2012) Nuclide Table. http://atom.kaeri.re.kr/ton/index.html.

Kaneoka, I. (2008) On the degassing state and the chemical structure of the Earth's interior inferred from noble gas isotopes-Past and recent views. *Geochemical Journal* **42**, 3-20.

Kelly, J.C., Webb, J.A., Maas, R. (2001) Isotopic constraints on the genesis and age of autochthonous glaucony in the Oligo-Miocene Torquay Group, south-easter Australia. *Sedimentlogy* **48**, 325-338.

Kempe, W., Müller, O. (1969) The stony eteorite Krähenberg. Its chemical composition and the Rb-Sr age of the light and dark portions. Meteorite Research (Proceedings of a Symposium Held in Vienna, 7-13 Agosto, 1968) *Astrophysics and Space Science Library* **12**, 418-428.

Kinny, P.D., Compston, W., Williams, I.S. (1991) A reconnaissance ion-probe study of hafnium isotopes in zircons. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**(3), 849-859.

Kirk, J., Ruiz, J., Chesley, J., Titley, S., Walshe, J. (2001) A detrital model for the origin of gold and sulfides in the Witwatersrand basin based on Re-Os isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**(13), 2149-2159.

Kirk, J., Ruiz, J., Chesley, J., Titley, S. (2003) The origin of gold in South Africa. *American Scientist* **91**, 534-541

Kisch, H.J. (1991) Illite crystallinity: recommendations on sample preparation, X-ray diffraction settings, and interlaboratory samples. *Journal of Metamorphic Geology* **9**(6), 665-670.

Kober, B. (1987) Singel-zircon evaporation combined with Pb^+ emitter bedding for $^{207}Pb/^{206}Pb$-age investigations using thermal ion mass spectrometry, and implications to zirconology. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **96**(1), 63-71.

Koeberl, C., Poag, C.W., Reimold, W.U., Brandt, D. (1996) Impact origin of the Chesapeake Bay structure and the soruce of the North American tektites. *Science* **271**, 1263-1266.

Koenig, A.E., Rogers, R.R., and Trueman, C.N. (2009) Visualizing fossilization using laser ablation ICP-MS maps of trace elements in Late Cretaceous bones. *Geology* **37**, 511–514.

Koenig, A.E., Lucas, S.G., Neymark, L.A., Heckert, A.B., Sullivan, R.M., Jasinski, S.E., Fowler, D.W. (2012) Direct U-Pb dating of Cretaceous and Paleocen dinosaur bones, San Juan Basin, New Mexico: COMMENT. *Geology* **40**(4), e262.

Komura, K., Sakamoto, K., Tanaka, S. (1972) The half-life of long-lived ^{176}Lu. *Nuclear Physics A* **198**(1), 73-80.

Korotev, R.L. (2005) Lunar geochemistry as told by lunar meteorites. *Chemie der Erde* **65**, 297-346.

Kosler, J., Tubrett, M.N, Sylvester, P.J. (2001) Application of laser ablation ICP-MS to U-Th-Pb dating of monazite. *Geostandards Newsletter* **25**(2-3), 375-386.

Kossert, K. (2003) Half-life measurements of ^{87}Rb by liquid scintillation counting. *Applied Radiation Isotopes* **59**(5-6), 377-382.

Kossert, K. (2009) High-precision measurement of the half-life of ^{147}Sm. *Applied Radiation and Isotopes* **67**(9) 1702-1706.

Krabbenhöft, A., Eisenhauer, A., Böhm, F., Vollstaedt, H., Fietzke, J., Liebetrau, V., Augustin, N., Peucker-Ehrenbrink, B., Müller, M.,N., Horn, C., Hansen, B.T., Nolte, N., Wallman, K. (2010) Constraining the marine Sr budget from natural strontium isotope fractionation ($^{87}Sr/^{86}Sr^*/\delta^{88/86}Sr$) of carbonates, hydrothermal solutions and river waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**, 4097-4109.

Krogh, T.E. (1973) Low-contamination method for hydrothermal decomposition of zircon and extraction of U and Pb for isotopic age determinations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **37**(3), 485-494.

Krogh, T.E. (1981a) Improved accuracy of U-Pb zircon dating by selection of more concordant fractions using a high gradient magnetic separation technique. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **46**(4), 631-635.

Krogh, T.E. (1981b) Improved accuracy of U-Pb zircon ages by the creation of more concordant systems using an air abrasion technique. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **46**(4), 637-649.

Krogh, T.E., Davis, G.L. (1975) Alteration in zircons and differential dissolution of altered and metamict zircon. *Carnegie Institute Washington Year Book* **74**, 619-623.

Kröner, A., Stern, R.J., Dawaud, A.S., Compston, W., Reichmann (1987) The Pan-Afican continental in northeastern Africa: evidence from a geochronological study of granulites at Sabaloka, Sudan. *Earth and Planetary Science Letters* **85**, 91-104.

Kuiper, K.F., Hilgen, F.J., Steenbrink, J., Wijbrans, J.R. (2004) 40Ar/39Ar ages of tephras intercalated in astronomically tuned Neogene sedimentary sequences in the eastern Mediterranean. *Earth and Planetary Science Letters* **222**, 583-597.

Lancelot, J.R., Vitrac, A., Allegre, C.J. (1975) The Oklo natural reactor: Age and evolution studies of U-Pb and Rb-Sr systematics. *Earth and Planetary Science Letters* **25**(2), 189-196.

Lanphere, M.A. (1964) Geochronologic studies in the eastern Mojave Desert, California. *The Journal of Geology* **72**, 381-399.

Lanphere, M.A., Dalymple, G.B. (1971) A test of the $^{40}Ar/^{39}Ar$ age spectrum technique on some terrestrial meterials. *Earth and Planetary Science Letters* **12**, 359-372.

Lanphere, M.A., Champion, D.E., Clynne, M.A., Muffler, L.J.P. (1999) Revised age of the Rockland tephra, northern California. Implications for climate and stratigraphic reconstructions in the western United States. *Geology* **27**, 135-138.

Laul, J.C. (1986) The Shergotty consortium and SNC meteorites: An overview. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **50**, 875-887.

Laurenzi, M.A., Bigazzi, G., Balestrieri, M.L., Bouska, V. (2003) $^{40}Ar/^{39}Ar$ laser probe dating of the Central European tektite-producing impact event. *Meteoritics and Planetary Science* **38**(6), 887-893.

Layer, P.W. (2000) Argon-40/argon-39 age of the El'gygytgyn impact even, Chukotka, Russia. *Meteoritics and Planetary Science* **35**(3), 591-599.

Leakey, M.D. (1981) Discoveries at Laetoli in northern Tanzania. *Proceedings of the Geologists' Association* **92**(2), 81-86.

Leakey, M.D., Hay, R.L., Curtis, G.H. Drake, R.E., Jackes, M.K., White, T.D. (1976) Fossil hominids for the Laetolil Beds. *Nature* **262**, 460-466.

Lenoir, X., Feraud, G., Geoffroy, L. (2003) High rate flexure of the East Greenland volcanic margin: constraints from 40Ar/39Ar dating of basaltic dykes. *Earth and Planetary Science* **214**, 515-528.

Li, X.H., Sun, M., Wei, G.J., Liu, Y., Lee, C.Y, Malpas, J. (2000) Geochemical and Sm-Nd isotopic study of amphibolites in the Cathaysia Block, southeastern China: evidence for an extremely depleted mantle in the Paleoproterozoic. *Precambrian Resarch* **102**(3), 251-262.

Li, C.F., Chen, F., Li, X.H. (2007) Precise isotopic measurements of sub-nanogram Nd of standard reference material by thermal ionization mass spectrometry using the NdO^+ technique. *International Journal of Mass Spectrometry* **266**(1-3), 34-41.

Li, Q.L., Chen, F., Yang, J.H., Fan, H.R. (2008) Single grain pyrite Rb-Sr dating of the Linglong gold deposit, eastern China. *Ore Geology Reviews* **34**(3), 263-270.

Li, J., Zhong, L., Tu, X., Liang, X., Xu, J. (2010) Determination of rhenium content in molybdenite by ICP-MS after separation of the major matrix by solvent extraction with N-benzoyl-N-phenylhydroxyalamine. *Talanta* **81**(3), 954-958.

Liang, H., Xiuzhang, W., Jingping, C., Ping, X., Hu, Z., Quiang, S., Guoheng, Z. (2000) Rb-Sr dating and genesis of changkeng-Fuwan superlarge silver deposit in west Guangdong. Chinese Journal of Geology **35**(1), 47-54.

Lippolt, H.J., Fuhrmann, U., Hradezky, H. (1986) $^{40}Ar/^{39}Ar$ age determinations on sanidines of the Eifel volcanic field (Federal Republic of Germany): constraints on age and duration of a middle Pleistocene cold period. *Chemical Geology* **59**, 187-194.

Lips, A.L.W, Wijbrans, J.R., White, S.H. (1991) New insights from 40Ar/39Ar laserprobe dating of white mica fabrics from the Pelion Massif, Pelagonian Zone, Internal Hellenides, Greece: implications for the timing of metamorphic episodes and tectonic events in the Aegean region. *Geological Society, London, Special Publications* **156**, 457-474.

Longuepee, H., Cousineau, P.A. (2006) Constraints on the genesis of ferrian illite and aluminum-rich glauconite: potential impact on sedimentology and isotopic studies. *The Canadian Mineralogist* **44**(4), 967-980.

Luck, J.M., Allegre, C.J. (1982) The study of molybdenites through the ^{187}Re-^{187}Os chronometer. *Earth and Planetary Science Letters* **61**(2), 291-296.

Ludwig, K.R. (2003) User's manual for Isoplot 3.00, a geochronological toolkit for Microsoft Excel (Berkeley Geochronology Center, Special publication No. 4).

Luvizotto, G.L, Zack, T., Meyer, H.P., Ludwig, T., Triebold, S., Kronz, A., Münker, C., Stockli, D.F., Prowatke, S., Klemme, S., Jacob, D.E., von Eynatten, H. (2009) Rutile crystals as potential trace element and isotope mineral standards for microanalysis. *Chemical Geology* **261**(3-4), 346-369.

MacFarlane, R.D., Kohman, T.P. (1961) Natural alpha radioactivity in medium-heavy elements. *Physical Review* **121**, 1758-1769.

Malinovsky, D., Rodushkin, I., Baxter, D., Öhlander, B. (2002) Simplified method for the Re-Os dating of molybdenite using acid digestion and isotope dilution ICP-MS. *Analytica Chimica Acta* **463**(1), 111-124.

Malitch, K.N., Latypov, R.M. (2011) Re-Os and S isotope constraints on timing and source heterogeneity of PGE-Cu-Ni sulfide ores: a case study at the Talnakh ore junction, Noril'sk province, Russia. *The Canadian Mineralogist* **49**, 1653-1677.

Makishima, A., Nakamura, E. (1991) Precise measurement of cerium isotope composition in rock samples. *Chemical Geology* **94**(1), 1-11.

Makishima, A., Nakamura, E., Akimoto, S. Campbell, I.H., Hill, R.I. (1993) New constraints on the ^{138}La β-decay constant based on a geochronological study of granites from Yilgarn Block, Western Australia. *Chemical Geology* **104**(1-4), 293-300.

Marty, B., Dauphas, N. (2002) Formation and early evolution of the atmosphere. *Geological Society, Special Publications* **199**, 213-229.

Marwick, B. (2009) Biogeography of Middle Pleistocene hominids in mainland Southeast Asia: A review of current evidence. *Quaternary International* **202**, 51-58.

Mattauch, J. (1937) Das Paar Rb^{87}-Sr^{87} und die Isobarenregel. *Naturwissenschaften* **25**, 189-191.

Mattinson, J.M. (2005) Zircon U-Pb chemical abrasion ("CA-TIMS") method: combined annealing and multi-step partial dissolution analysis for improved precision and accuracy of zircon ages. *Chemical Geology* **220**(1-2), 47-66.

McCullonch, M.T., Compston, W. Froude, D. (1983) Sm-Nd and Rb-Dr dating of Archaean gneisses, eastern Yilgarn Block, Western Australia. *Journal of Geological Society of Australia* **30**(1-2), 149-153.

McDougall, I., Tarling, D.H. (1963) Dating of polarity zones in the Hawaiian Islands. *Nature* **200**, 54-56.

McDougall, I., Duncan, R.A. (1980) Linear volcanic chains-recording plate motions? *Tectonophysics* **63**, 275-295.

McElhinny, M.W. (1978) The magnetic polarity time scale: Prospects and possibilities in magnetostratigraphy (En: Contributions to the Geologic Time Scale, G.V. Cohee, H.D. Hedberg, Glaessner, M.F., Studies of Geology, No. 6, American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, Oklahoma).

McSween, H.Y. (1994) What we have learned about Mars from SNC meteorites. *Meteoritics* **29**(6), 757-779.

McSween, H.Y., Grove, T.L., Lentz, R.C.F., Dann, J.C., Holzheid, A.H., Riciputi, L.R., Ryand, J.G. (2001) Geochemical evidence for magmatic water within Mars from pyroxenes in the Shergotty meteorite. *Nature* **409**, 487-490.

Meija, J., Yang, L., Caruso, J.A. Mester, Z. (2006) Calculations of double spike isotope dilution results revisited. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **21**, 1294-1297.

Mertz, D.F., Lippolt, H.J., Mueller, G. (1990) Isotopic dating of adularia-bearing epigenetic mineralizations; 1, Saar-Nahe region, Southwest Germany. *European Journal of Mineralogy* **2**(1), 89-102.

Messager, E., Nomade, S., Voinchet, P., Ferring, R., Mgeladze, A., Guillou, H., Lordkipanidze, D. (2011) 40Ar/39Ar dating and phytolith analysis of the Early Pleistocene sequence of Kvemo-Orozmani (Republic of Georgia: chronological and palaeoecological implications for the hominin site of Dmanisi. *Quaternary Science Reviews* **30**(21-22), 3099-3108.

Metzger, C.A., Terry, D.O., Grandstaff, D.E. (2004) Effect of paleosol formation on rare earth element signatures in fossil bone. *Geology* **32**(6), 497-500.

Meyer, C., Williams, I.S., Compston, W. (1989) $^{207}Pb/^{206}Pb$ ages of zircon-containing rock fragments indicate continuous magmatism in the lunar crust from 4350 to 3900 million years. *Lunar and Planetary Science Conference XX*, 691-692.

Mezger, K., Essene, E.J., Halliday, A.N. (1997) Closure temperatures of the Sm-Nd system in metamorphic garnets. *Earth and Planetary Science Letters* **113**(3), 397-409.

Mingqin, H., Jiajun, L., Chaoyang, L., Zhiming, L., Yuping, L., Aiping, Y. Haiqing, S. (2004) 40Ar-39Ar dating of quartz from ore in the Bailyangping Cu-Co polymetallic ore-concentrated area, Lanping Basin, Yunnan. *Chinese Journal of Geochemistry* **23**(4),342-347.

Minster, J.F., Allegre, C.J. (1981) ^{87}Rb-^{87}Sr dating of LL chondrites. *Earth and Plantetary Science Letters* **56**, 89-106.

Minster, J.F., Birck, J.L., Allegre, C.J. (1982) Absolute age of formation of chondrites studied by the Rb-87-Sr-87 method. *Nature* **300**, 414-419.

Mondal, S.K. (2009) Chromite and PGE deposits of Mesoarchaean ultramafic-mafic suites within the Greenstone belts of the Singhbhum Craton, India: Implications for Mantle heterogeneity and tectonic setting. *Journal Geological Society of India* **73**, 36-51.

Montero, P., Bea, F. (1998) Accurate determination of $^{87}Rb/^{86}Sr$ and $^{147}Sm/^{144}Nd$ ratios by inductively-coupled-plasma mass spectrometry in isotope geoscience: an alternative to isotope dilution analysis. *Analytica Chimica Acta* **358**(3), 227-233.

Montero, P., Salman, K., Zinger, T., Bea, F. (1999) Rb-Sr and single -zircon grain $^{207}Pb/^{206}Pb$ chronology of the monesterio granodiorite and related migmatites. Evidence of a late Cambrian melting event in the Ossa-Morena zone, Iberian massif. *Estudios Geologicos* **55**, 3-8.

Morán-Zenteno, D., Monter-Ramírez, A., Centeno-García, E., Alba-Aldave, L.A. Solé, J. (2007) Stratigraphy of the Balsas Group in the Amacuzac area, southern Mexico: relationship with Eocene volcanism and deformation of the Tilzapotla-Taxco sector. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* **24**(1), 68-80.

Morgan, J.W., Lovering, J.F. (1967) Rhenium and osmium abundances in chondritic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **31**(10), 1893-1909.

Münker, C. Weyer, S., Scherer, E., Mezger, K. (2001) Separation of high field strength elements (Nb, Ta, Zr, Hf) and Lu from rock samples for MC-ICP-MS measurements. *Geochemistry Geophysics Geosystems* **2**(12), 1064-1068.

Nägler, T.F., Kreamers, J.D. (1997) Growth of subcontinental lithospheric mantle beneath Zimbabwe started at or before 3,8 Ga: Re-Os study on chromites. *Geology* **25**(11), 983-986.

Nakai, S. Halliday, A.N., Kesler, S.E., Jones, H.D. (1990) Rb-Sr dating of sphalerites from Mississippi Valley Type ore deposits. *Nature* **346**, 354-357.

Nakamura, N., Fujiwara, T., Nohda, S. (1990) Young asteroid melting event indicated by Rb-Sr dating of the Point of Rocks meteorite. *Nature* **345**, 51-52.

Ness, G.S., Levi, S., Couch, R. (1980) Marine magnetic anomaly timescales for the Cenozoic and late Cretaceous: A precis, critique and synthesis. *Reviews of Geophysics and Space Physics* **18**, 753-770.

Neumann, W., Huster, H. (1974) The half-life of ^{87}Rb measured as a difference between the isotopes ^{87}Rb y ^{85}Sr. *Zeitschrift für Physik* **270**, 121-127.

Nilsson, M.K.M., Söderlund, U., Ernst, R.E., Hamilton M.A., Scherstén, A., Armitage, P.E.B. (2010) Precise U-Pb baddeleyite ages of mafic dykes and intrusions in southern West Greenland and implications for possible recontruction with the Superior craton. *Precambrian Research* **183**(3), 399-415.

Nir-El, Y., Lavi, N. (1998) Measurement of the half-life of 176Lu. *Applied Radiation and Isotopes* **49**(12), 1653-1655.

Nishizawa, K., Satoyama, T., Miki, T., Yamamoto, T., Hosoe, M. (1995) Strontium isotope effect in liquid-liquid extraction of strontium chloride using a crown ether. *Journal of Nuclear Science and Technology* **32**(12), 1230-1235.

Norman, E.B., Nelson, M.A. (1983a) Half-life and decay scheme of ^{138}La. *Physical Review C* **27**, 1321-1324.

Norman, E.B., Nelson, M.A. (1983b) On the half-life of ^{138}La. *Nature* **306**, 503-504.

Norman, E.B., Browne, E., Goldman, I.D., Renne, P.R. (2004) Improved limit on the electron capture decay branch of ^{176}Lu. *Applied Radiation and Isotopes* **60**(5), 767-770.

Nowell, G.M., Luguet, A., Pearson, D.G., Horstwood, M.S.A. (2008a) Precise and accurate ^{186}Os/^{188}Os and ^{187}Os/^{188}Os measurements by Multi-Collector Plasma Ionisation Mass Spectrometry (MC-ICP-MS) part I: Solution analyses. *Chemical Geology* **248**(3-4), 363-393.

Nowell, G.M., Pearson, D.G., Parman, S.W., Luguet, A., Hanski, E. (2008b) Precise and accurate ^{186}Os/^{188}Os and ^{187}Os/^{188}Os measurements by Multi-Collector Plasma Ionisation Mass Spectrometry, part II: Laser ablation and its application to single-grain Pt-Os and Re-Os geochronology. *Chemical Geology* **248**(3-4), 394-426.

Oliveros, V., Tristá, D., Feraud, G. Morata, D., Aguirre, L., Kijima, S. (2008) Time-relationships between volcanism-plutonism-alteration in Cu-stratabound ore deposits: the Michilla district, northern Chile. A 40Ar/39Ar geochronological approach. *Minerailum Deposita* **43**, 61-78.

Odin, G.S., Gale, N.H. (1982) Some fundamental considerations in the dating of glauconies: a comment on "A test of reliability of Rb-Sr dates for selected glauconite morphologies of the Upper Cretaceous (Navesink Formation) of New Jersey", by R.L. Montag and D.E. Seidemann. *Earth and Planetary Science Letters* **58**, 443-445.

Ohno, T., Komiya, T., Ueno, Y., Hirata, T., Maruyama, S. (2008) Determnation of ^{88}Sr/^{86}Sr mass-dependent isotopic fractionation and radiogenic isotope variation of ^{87}Sr/^{86}Sr in the Neoproterozoic Doushantuo Formation. *Gondwana Research* **14**(1-2), 126-133.

Oi, T., Ogino, H., Hosoe, M., Kakihana, H. (1992) Fractionation of strontium isotopes in cation exchange chromatography. *Separation Science and Technology* **27**(5), 631-643.

Ozima, M, Pedosek, F.A. (1975) Ar isotopes and Earth atmosphere evolution models. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **39**(8),1127-1134.

Papanastassiou, D.A., Wasserburg, G.J. (1974) Evidence for late formation and young metamorphism in the achondrite Nakhla. *Geophysical Research Letters* **1**, 23-26.

Patchett, P.J., Tatsumoto, M. (1980) Lu-Hf total-rock isochron for the eucrite meteorites. *Nature* **288**, 571-574.

Patchett, P.J., Kouvo, O., Hedge, C.E., Tatsumoto, M. (1981) Evolution of continental crust and mantle heterogeneity: evidence from Hf isotopes. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **78**, 279-297.

Patterson, C.C. (1956) Age of meteorites and the earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **10**(4), 230-237.

Peterman, Z.E. (1966) Rb-Sr dating of middle precambrian metasedimentary rocks of Minnesota. *The Geological Society of America Bulletin* **77**(10), 1031-1044.

Petrzhak, K.A., Yakunin, M.I. (1962) Investigation of the alpha radioactivity of natural platinum. *Soviet Physics JETP* **14**, 1256-1266.

Phillips, D., Miller, J.M. (2006) 40Ar/39Ar dating of mica-bearing pyrite from thermally overprinted Archean gold deposits. *Geology* **34**(5), 387-400.

Pickering, R., Kramers, J.D., Partridge, T., Kodolanyi, J., Pettke, T. (2010) U-Pb dating of calcite-aragonite layers in speleothems from hominid sites in South Africa by MC-ICP-MS. Quaternary Geochronology 5, 544-558

Pin, C., Briot, D., Bassin, C., Poitrasson, F. (1994) Concomitant separation of strontium and samarium-neodymium for isotopic analysis in silicate samples, based on specific extraction chromatography. *Analytica Chimica Acta* **298**(2), 209-217.

Pin, C., Santos Zalduegui, J.F. Sequential separation of light rare-earth elements, thorium and uranium by miniaturized extraction chromatography.: Application to isotopic analyses of silicate rocks. *Analytica Chimica Acta* **339**(1-2), 79-89.

Poag, C.W., Powars, D.S., Poppe, L.J., Mixon, R.B. (1994) Meteoroid mayhem in Ole Virginny: Source of the North American tektite strewn field. *Geology* **22**(8), 691-694.

Powell, R., Hergt, J., Woodhead, J. (2002) Improving isochron calculations with robust statistics and the bootstrap. *Chemical Geology* **185** (3-4), 191-204.

Quiu H.N., Zhu, B.Q. Sun, D. (2002) Age significance interpreted from 40Ar-39Ar dating of quartz samples from the Dongchuan copper deposits, Yunnan, SW China, by crushing and heating. *Geochemical Journal* **36**, 475-491.

Quidelleur, X., Gillot, P.Y., Soler, V., Lefevre, J.C. (2001) K/Ardating extended into the last millennium: application to the youngest effusive episode of the Teide volcano (Canary Islands, Spain). *Geophysical Research Letters* **28**, 3067– 3070.

Ramezani, J., Bowring, S.A., Pringle, M.S. Winslow, F.D. III, Rasbury, E.T. (2005) The Manicouagan impact melt rock: A proposed standard for the intercalibration of U-Pb and ^{40}Ar/^{39}Ar isotopic systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta Supplement* **69**(10), A321.

Reimold, W.U., Kelley, S.P., Sherlock, S.C., Henkel, H., Koeberl, C. (2005) Laser argon dating of melt breccias from the Siljan impact structure, Sweden: Implications for a possible relationship to Late Devonian extinction events. *Meteoritics and Planetary Science* **40**(4), 591-607.

Renne, P.R., Knight, K.B., Nomade, S., Leung, K.N., Lou, T.P. (2005) Application of deuteron-deuteron (D-D) fusion neutrons to 40Ar/39Ar geochronology. *Applied Radiation and Isotopes* **62**(1), 25-32.

Richter, F.M., Liang, Y., Davis, A.M. (1999) Isotope fractionation by diffusion in molten oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**(18), 2853-2861.

Richter, F.M., Davis, A.M., DePaolo, D.J., Watson, E.B. (2003) Isotope fractionation by chemical diffusion between molten basalt and rhyolite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**(20), 3905-3923.

Rodrigues Andrade Da Silva, D., Pimentel Mizusaki, A.M., Couto Dos Anjos, S.M., Koester, E., Weissheimer de Borba, A. (2006) Proveance of fine-grained sedimentary rocks derived from Rb-Sr and Sm-Nd analyses: the example of the Santa Maria formation (Triassic, Parana Basin, Southern Brazil). *Latin American Journal of Sedimentology and Basin Analysis* **13**(2), 135-149.

Russell, R.D., Ahrens, L.H. (1957) Additional regularities among discordant lead-uranium ages. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **11**(4), 213-218.

Russell, W.A., Papanastassiou, D.A., Tombrello, T.A. (1978) Ca isotope fractionation on the Earth and other solar system materials. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **42**(8), 1075-1090.

Rollinson, H., Appel, P.W.U., Frei, R. (2002) A metamorphosed, early Archaean chromitite from west Greenland: Implications for the Genesis of Archaean anorthositic chromitites. *Journal of Petrology* **43**(11), 2143-2170.

Rosenberg, B. (2011) K-Ar dating and mineralogical analysis of illite-rich rocks in the Champlain Valley: and investigation of post-Taconian fluid-driven alteration (Ph.D., Middlebury College, Vermont).

Ross, D.A. (1970) Introduction to Oceanography (Meredith, Nueva York).

Ruf, M. (1966) Accumulation of fission products by fresh water fish. *Bulletin Office International des Epizooties* **65**, 707-713.

Rybczynski, W., Schulte, M., Seidel, W. (1991) Emission of secondary ions from osmium under oxygen and nitrogen oxides N_2O, NO and NO_2. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **340**(7), 399-402.

Sandström, B. (2006) Low temperature evolution in Forsmark, Central Sweden. (Ph.D., Göteborg University).

Sano, Y., Terada, K., Ly, C.V., Park, E.J. (2006) Ion microprobe U-Pb dating of a dinosaur tooth. *Geochemical Journal* **40**, 171-179.

Sato, J., Hirose, T. (1981) Half-life of ^{138}La. Radiochemical and Radioanalytical Letters 46, 145-152.

Scaillet, S., Feraud, G., Lagabrielle, Y, Ballevre, M., Ruffet, G. (1990) 40Ar/39Ar laser-probe dating by step heating and spot fusion of phengites from the Dora Maira nappe of the western Alps, Italy. *Geology* **18**(8), 741-744.

Schmidt, P.W., Williams, G.E. (1996) Palaeomagnetism of the eject-bearing Bunyeroo formation, late Neoproterozoic, Adelaide fold belt, and the age of the Acraman impact. *Earth and Planetary Science Letters* **144**, 347-357.

Selby, D., Creaser, R.A. (2004) Macroscale NTIMS and microscale LA-MC-ICP-MS Re-Os isotopic analysis of molybdenite: Testing spatial restrictions for reliable Re-Os age determinations, and implications for the decoupling of Re and Os within molybdenite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**(19), 3897-3908.

Shen, J.J., Papanastassiou, D.A., Wasserburg, G.J. (1998) Re-Os systematics in pallasite and mesosiderite metal. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**(15), 2715-2723.

Shih, C.Y., Nyquist, L.E., Bogard, D.D., McKay, G.A., Wooden, J.L., Bansall, B.M., Wiesmann, H. (1982) Chronology and petrogenesis of young achondrites, Shergotty, Zagami, and ALHA77005: Late magnetism on a geologically active planet. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **46**(11), 2323-2344.

Shih, C.Y., Nyquist, L.E., Weismann, H. (1994) K-Ca and Rb-Sr dating of two lunar granites: Relative chronometer resetting. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 3101-3116.

Shih, C.Y., Nyquist, L.E., Weismann, H., Reese, Y., Misawa, K. (2005) Rb-Sr and Sm-Nd dating of olivine-phyric shergottite Yamato 980459: Petrogenesis of depleted shergottites. *Antarctic Meteorite Research* **18**, 46-65.

Shirey, S.B., Walker, R.J. (1995) Carius tube digestion for low-blank rhenium-osmium analysis. *Analytical Chemistry* **67**(13), 2136-2141.

Siebel, W., Henjes-Kunst, F. Rhede, D. (1998) High-temperature memory in calcic amphiboles and constraints on compositional control of their 40Ar/39Ar ages. *Geology* **26**(1), 31-34.

Silveira, E.M., Söderlund, U., Oliveira, E.P., Ernst, R.E. Menezes Leal, A.B. (2012) First precise U-Pb baddeleyite ages of 1500 Ma mafic dykes from the Sao Francisco Craton, Brazil, and tectonic implications. Lithos

Silver, L.T., Deutsch, S. (1963) Uranium-lead isotopic variations in zircons: a case study. *The Journal of Geology* **71**(6), 721-758.

Singer, B., Brown, L.L. (2002) The Santa Rosa Event: 40Ar/39Ar and paleomagnetic results from the Valles rhyolite near Jaramillo Creek, Jemez Mountains, New Mexico. *Earth and Planetary Science Letters* **197**, 51-64.

Skulan, J., DePaolo, D.J., Owens, T.L. (1997) Biological control of calcium isotopic abundance in the global calcium cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**(12), 2505-2510.

Slama, J., Kosler, J, Condon, D.J., Crowley, J.L., Gerdes, A., Hanchar, J.M., Horstwood, S.A., Morris, G.A., Nsdala, L., Norberg, N., Schaltegger, U., Schoene, B., Tubrett, M.N., Whitehouse, M.J. (2008) Plesovice zircon- A new natural reference material for U-Pb and Hf isotopic microanalysis. *Chemical Geology* **249**(1-2), 1-35.

Smith, P.E., Evensen N.M., York, D. (1993) First successful 40Ar-39Ar ages of glauconies: argon recoil in single grains of cryptocrystalline material. *Geology* **21**, 41-44.

Smith, P.E., Evensen N.M., York, D., Odin, S.G. (1998) Somgne-grain ^{40}Ar-^{39}Ar ages of glauconies: implications for the geologic time scale and global sea level variations. *Science* **279**, 1517-1518.

Spray, J.G., Kelley, S.P., Rowley, D. B. (1998) Evidence for late Triassic multiple impact event on Earth. *Nature* **392**, 171-173.

Stacey, J.S., Kramers, J.D. (1975) Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two stage model. *Earth and Planetary Science Letters* **26**(2), 207-221.

Steenbrink, J., Vugt, N., Hilgen, F.J., Wijbrans, J.R., Meulenkamp, J.E. (2001) Sedimentary cycles and volcanic ash beds in the lower Pliocene lacustrine succession of Ptolemais (NW Greece): discrepancy between 40Ar/39Ar and astronomical ages. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Plaeoecology* **152**, 283-303.

Steiger, R.H., Jäger, E. (1977) Subcommission on Geochronology: Convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology. *Earth and Planetary Science Letters* **36** (3), 349-362.

Stein, H., Schersten, A., Hannah, J., Markey, R. (2003) Subgrain-scale decoupling of Re and 187Os and assessment of laser ablation ICP-MS spot dating in molybdenite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**(19), 3673-3686.

Sun, X., Wang, S., Sun, W., Shi, G., Sun, Y., Xiong, D., Qu, W., Du, A. (2008) PGE geochemistry and Re-Os dating of massive sulfide ores from the Baimazhai Cu-Ni deposit, Yunnan province, China. *Lithos* **105**(1-2), 12-24.

Suzuki, K., Miyata, Y., Kanazawa, N. (2004) Precise Re isotope ratio measurements by negative thermal ionization mass spectrometry (NTI-MS) using total evaporation technique. *International Journal of Mass Spectrometry* **235**(1), 97-101.

Swindle, T.D., Grier, J.A., Li, B., Olson, E., Lindstrom, D.J., Treiman, A.H. (1997) K-Ar ages of Lafayette weather products- Evidence of near-surface liquid water on Mars in the last few hundred million years. (Conference Paper, 28th Annual Lunar and Planetary Science Conference, p. 403). 1527.pdf

Swisher III, C.C., Grajales-Nishimura, J.M., Montanari, A., Margolis, S.V., Claeys, P., Alvarez, W., Renne, P., Cedillo-Pardoa, E. Maurrasse, F.J.M.R., Curtis, G.H., Smit, J., McWilliams, M.O. (1992) Coeval 40Ar/39Ar ages of 65.0 million years ago from Chicxulub crater melt rock and Cretaceous-Terciary boundary tektites. *Science* **257**, 954-958.

Takahashi, K, Masuda, A. (1994) REE abundances and Rb-Sr systematics for lunar meteorites: chemical and isotopic charateristics and their genetic implications. *Geochemical Journal* **28**, 99-113.

Tanaka, T., Shimizu, H., Kawata, Y., Masuda, A. (1987) Combined La-Ce and Sm-Nd isotope systematics in petogenetic studies. *Nature* **327**, 113-117.

Tassinari, C.C.G., Munizaga, F., Ramirez, R. (1992) Edad y geoquímica isotópica Rb-Sr del yacimiento de cobre Mantos Blancos: relación temporal con el magmatismo jurásico. *Revista Geológica de Chile* **20**(2), 193-205.

Tatsumoto, M., Knight, R.J., Allegre, C.J. (1973) Time differences in the formation of meteorites as determined from the ratio of lead-207 to lead-206. *Science* **180**, 1279-1283.

Tetley, N., McDougall, I., Heydegger, H.R. (1980) Thermal neutron interferences in the ^{40}Ar/^{39}Ar dating technique. *Journal of Geophyiscal Research* **85**(B12), 7201-7205.

Toulkeridis, T., Clauer, N., Chaudhuri, S., Goldstein, S.L. (1998) Multimethod (K-Ar, Rb-Sr, Sm-Nd) dating of bentonite minerals from the eastern United States. *Basin Research* **10**(2), 261-270.

Tretbar, D.R., Arehart, G.B., Christensen, J.N. (2000) Dating gold deposition in a Carlin-type gold deposit using Rb/Sr methods on the mineral galkhaite. *Geology* **28**(10), 947-950.

Tsunakawa, H., Yanagisawa, M. (1981) Rb-Sr and ^{40}Ar-^{39}Ar geochronological studies on the Precambrian rocks in the Minnesota River Valley. *Geochemical Journal* **15**, 17-23.

Turekian, K.K., Wedepohl, K.H. (1961) Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Geological Society of America Bulletin* **72**, 175-182.

Turner, G., Knott, S.F., Ash, R.D., Gilmour, J.D. (1997) Ar-Ar chronology of the Martian meteorite ALH84001: Evidence for the timing of the early bombardment of Mars. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 3835-3850.

Tütken, T., Vennemann, T.W. (2011a) Fossil bones and teeth: Preservation or alteration of biogenic compositions? Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology **310**(1-2), 1-8.

Tütken, T., Vennemann, T.W., Pfretzschner, H.U. (2011) Nd and Sr isotope compositions in modern and fossil bones-proxies for vertebrate provenance and taphonomy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75**(20), 5951-5970.

Tyrrell, S., Souders, A.K., Haughton, P.D.W., Daly, J.S., Shannon, P.M. (2010) Sedimentology, sandstone provenance and palaeodrainage on the eastern Rockall Basin margin: evidence from the Pb isotopic composition of detrital K-feldspar. *Petroleum Geology Conference Series* **7**, 937-952.

Ueda, M., Yamashita, S., Hayakawa, T. (1981) Mass spectrometric trace analysis of Rb and Sr by isotope dilution method. *Bulletin of University of Osaka Prefecture A* **30**(1), 55-61.

Uysal, I.T., Golding, S.D., Thiede, D.S. (2001) K-Ar and Rb-Sr dating of authigenic illite-smectite in Late Perminan coal measures, Queensland, Australia: implication for thermal history. *Chemical Geology* **171**(3-4), 195-211.

Valencia, V.A., Noguez-Alcantara, B., Barra, F., Ruiz, J., Gehrels, G. Quintanar, F., Valencia-Moreno, M. (2006) Re-Os molybdenite and LA-ICPMS-MC U-Pb zircon geochronology for the Milpillas porphyry copper deposit: insights for the timing of mineralization in the Cananea District, Sonora, Mexico. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* **23**(1), 39-53.

van den Bogaard, P., Hall, C.M., Schmincke, H.U., York, D. (1987) 40Ar/39Ar laser dating of single grains: ages of quaternary tephra from the east Eifel volcanic field, FRG. *Geophysical Research Letters* **14**(12), 1211-1214.

van den Bogaard, P. (1995) 40Ar/39Ar ages of sanidine phenocrysts form Laacher See tephra (12.900 yr BP): Chronostratigraphic and petrologic significance. Earth and Planetary Science Letters 133, 163-174.

van Schmus, R. (1965) The geochronology of the Blind River-Bruce Mines area, Ontario, Canada. *The Journal of Geology* **73**, 755-780.

Vervoort, J.D., Patchett, P.J., Blichert-Toft, J., Albarede, F. (1999) Relationsships beween Lu-Hf and Sm-Nd isotopic systems in the global sedimentary system. *Earth and Planetary Science Letters* **168**(1-2), 79-99.

Vine, F.J., Matthews, D.H. (1963) Magnetic anomalies over oceanic ridges. *Nature* **199**, 947-949.

Vishnevsky, S., Montanari, A. (1999) Popigai impact structure (Artic Siberia, Russia): Geology, petrology, geochemistry, and geochronology of glass-bearing impactites. *The Geological Society of America Special Papers* **339**, 19-59.

Völkening, J., Walczyk, T., Heumann, K.G. (1991) Osmium isotope ratio determinations by negative themal ionization mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **105**(2), 147-159.

Waight, T., Baker, J., Willigers, B. (2002) Rb isotope dilution analyses by MC-ICPMS using Zr to correct for mass fractionation: towards improved Rb-Sr geochronology? *Chemical Geology* **186**(1-2), 99-116.

Walczyk, T., Hedeba, E.H., Heumann, K.G. (1991) Osmium isotope ratio measurements by negative thermal ionization mass spectrometry (NTI-MS). *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **341**(9), 537-541.

Walder, A.J., Platzner, I., Freedman, P.A. (1993) Isotope ratio measurement of lead, neodymium and neodymium-samarium mixtures, hafnium and hafnium-lutetium mixtures with double focusing multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometer. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **8**, 19-23.

Walker, R.J., Morgan, J.W., Smoliar, M.I., Beary, E., Czamanske (1997) Application of the 190Pt-186Os isotope system to geochemistry and cosmochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**(22), 4799-4808.

Walker, R.J., Fassett, J.D. (1986) Isotopic measurement of subnanogram quantities of rhenium and osmium by resonance ionization mass spectrometry. *Analytical Chemistry* **58**(14), 2923-2927.

Walker, R.J. (1988) Low-blank chemical separation of rhenium and osmium from gram quantities of silicate rock for measurement by resonance ionization mass spectromety. *Analytical Chemistry* **60**, 1231-1234.

Wallace, M.W., Gostin, V.A., Keays, R.R. (1990) Acraman impact ejecta and hst shale's: Evidence for low-temperature mobilization of iridium and other platinoids. *Geology* **18**, 132-135.

Wan, B., Zhang, L., Xiao, W. (2010) Geological and geochemical characteristics and ore genesis of the Keketale VMS Pb-Zn deposit, Southern Altai Metallogenic Belt, NW China. Ore Geology Reviews 37, 114-126.

Weitz, M. (1977) Explosive volcanic eruptions on the Moon. http://www.psrd.hawaii.edu/Feb97/PSRD-MoonVolcanics.pdf.

Weitz, C. M., Head III, J. W., Pieters, C. M. (1998) Lunar Regional Dark Mantle Deposits: Geologic, Multispectral, and Modeling Studies, *Journal of Geophysical Research* **103**, 22725-22759.

Wetherill, G.W. (1956) Discordant uranium-lead ages, I. *Transactions, American Geophysical Union* **37**(3), 320-327

Wetherill, G.W., Davis, G.L., Lee-Hu, C. (1968) Rb-Sr measurements on whole rocks and separated minerals from the Baltimore Gneiss, Maryland. *Geological Society of America Bulletin* **79**(6), 757-762.

Whillliams, I.M., Cassidy, W.A. (1983) Catch a falling star: meteorites and old ice. *Science* **222**, 55-57.

Wilde, P., Quinby-Hunt, M.S., Erdtmann, B.D. (1996) The whole-rock cerium anomaly: a potential of eustatic sea-level changes in shales of the anoxic facies. *Sedimentary Geology* **101**, 43-53.

Williams, G.E. (1986) The Acraman impact structure: source of ejecta in late Precambrian shales. *Science* **233**, 200-203.

Willigers, B.J.A., Baker, J.A. Krogstad, E.J., Peate, D.W. (2002) Precise and accurate in situ Pb-Pb dating of apatite, monazite y sphene by laser ablation multiple-collector ICP-MS. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**(6), 1051-1066.

Wills, J.D., Hamester, M., Hinrichs, J., Lindemann, T. Raubenheimer, E.J. (2012) Fast scanning secto field ICP-MS with laser ablation for the multi-element analysis of elephant tusk. (Application Note: 30006, Thermo Scientific).

WoldeGabriel, G., Goff, F., Aronson, J. (2001) Mineralogy and K-Ar geochronology of mixed-layered illite/smectite from the Geysers coring project, California, USA. *Geothermics* **30**(2-3), 193-210.

Wolfe, S.H. (1971) Potassium-argon ages of the Manicouagan-Mushalagan lakes structure. *Journal of Geophysical Research* **76** (23), 5424-5436.

Yang, J., Zhou, X. (2000) The Rb-Sr isochron of ore and pyrite sub-samples from Linglong gold deposit, Jiaodong Peninsula, eastern China and their geological significance. *Chinese Science Bulletin* **45**(24), 2272-2277.

Yang, W., Li, S., Jiang, B. (2007) New evidence for Cretaceous age of the feathered dinosaurs of Liaoning: zircon U-Pb SHRIMP dating of the Yixian Formation in Sihetun, northeast China. *Cretaceous Research* **28**(2), 177-182.

Yang, Y, Zhang, H. Chu, Zhu, Xie, L, Fu, Wu, F. (2010a) Combined chemical separation of Lu, Hf, Rb, Sr, Sm and Nd from a single rock digest and precise and accurate isotope determinations of Lu-Hf, Rb-Sr and Sm-Nd isotope systems using Multi-Collector ICP-MS and TIMS. *International Journal of Mass Spectrometry* **290**(2-3), 120-126.

Yang, Y., Wu, F., Xie, L., Zhang, Y. (2010b) High-precision measurements of the 143Nd/144Nd isotope ratio in certified reference materials without Nd and Sm separation by multiple collector inductively coupled plasma mass spectromety. *Analytical Letters* **43**, 142-150.

York, D. (1967) The best isochron. *Earth and Planetary Science Letters* **2** (5), 479-482.

York, D. (1968) Least squares fitting of a straight line with correlated errors. *Earth and Planetary Science Letters* **5**, 320-324.

York, D., Hall, C.M., Yanase, Y., Hanes, J.A., Kenyon, W.J. (1981) $^{40}Ar/^{39}Ar$ dating of terrestrial minerals with a continuous laser. *Geophysical Research Letters* **8** (11), 1136-1138.

York, D., Masliwec, A., Kuylida, P., Hanes, J.A., Hall, C.M., Kenyon W.J., Spooner, E.T.C., Scott, S.D. $^{40}Ar/^{39}Ar$ dating of pyrite. *Nature* **300**, 52-53.

Zaitseva, T.S., Gorokhov, I.M., Ivanovskaya, T.A., Semikhatov, M.A., Kuznetsov, A.B., Mel'nikov, N.N., Arakelyants, M.M., Yakovleva, O.V. (2008) Mössbauer characteristics, mineralogy and isotopic age (Rb-Sr, K-Ar) of Upper Riphean glauconites from the UK formation, the southern Urals. *Stratigraphy and Geological Correlation* **16**(3), 227-247.

Zimmerer, M.J., McIntosh, W.C. (2012) The geochronology of volcanic and plutonic rocks at the Questa caldera: Constraints on the origin of caldera-related silicic magmas. *The Geological Society of America Bulletin* **124**(7-8), 1394-1408.

Zou, H. (2007) Quantitative Geochemistry (Imperial College Press, London).

PROBLEMAS

2.1. Se pretende determinar la edad de una roca de granito a partir de una muestra de biotita. Las medidas de las proporciones de [^{87}Rb] y [^{87}Sr] son 4,2 y 0,740, respectivamente. Calcular la edad sabiendo que el ^{87}Sr es puramente radiogénico ¿Cual es la edad si $[^{87}Sr]_0$=0,716?

2.2. Para datar la roca lunar 12002 del Apollo 12 se ha construido una isocrona con los distintos minerales que la componen. Los valores de [^{87}Rb] y [^{87}Sr] se muestran en la Tabla siguiente:

Mineral	^{87}Rb/^{86}Sr	^{87}Sr/^{86}Sr
***	0,07197	0,69995
Plagioclasa	0,11303	0,70000
Piroxeno	0,27297	0,70065
Toda la Roca	0,32687	0,70107
Olivino	0,64043	0,70250
Ilmenita	0,97414	0,70375
***	0,99885	0,70432

Obtener la edad de la roca lunar y $[^{87}Sr]_0$.

2.3. Suponiendo que la eficiencia de recuento de un contador de centelleo líquido es del 100% para el ^{87}Rb, obtener la tasa de recuento resultante de añadir 1 g de RbCl disuelto en agua en un cóctel centelleador.

2.4. El lago Superior en Norteamerica comunica con el lago Huron a través del rio St. Mary's, comunicándose este último también con el North Channel al norte del lago Huron. Se han realizado medidas de la mezcla de calcio y estroncio a lo largo del North Channel para conocer la proporción de agua procedente del lago Superior. Hart y Tilton (1966) han medido para el lago Superior C_A(Sr)= 21,8 μg L^{-1} y C_A(Ca)= 14,4 μg mL^{-1}, mientras que (Faure y col., 1967) han obtenido para el lago Huron C_B(Sr)= 98,2 μg L^{-1} y C_B(Ca)= 26,9 μg mL^{-1}. Si en la muestra tomada en el North Channel la concentración de estroncio es C_M(Sr)= 50 μg L^{-1}. Obtener la proporción de agua procedente del lago Superior y la concentración que se puede medir C_M(Ca) en el North Channel. Verificar que con el calcio se obtiene la misma proporción de agua procedente del lago Superior.

2.5. Obtener la proporción de agua procedente del lago Superior si en la muestra tomada en el North Channel se tiene que $[^{87}Sr]_M$= 0,7275 y se conocen C_A(Sr)=10 ppm, C_B(Sr)=100 ppm, C_M(Sr)=37 ppm, $[^{87}Sr]_A$=0,800 y $[^{87}Sr]_B$=0,710 (Faure y Mensing, 2005).

2.6. Suponiendo que la eficiencia de recuento de un contador de centelleo líquido es del 89,52% para el ^{40}K, obtener la tasa de recuento resultante de añadir 1 g de KCl disuelto en agua en un cóctel centelleador.

2.7. Con objeto de datar rocas volcánicas de Olduvai Gorge (Tanzania) se ha construido una isocrona con un conjunto de rocas. Los valores de [^{40}K] y [^{40}Ar] se muestran en la Tabla siguiente:

$^{40}K/^{36}Ar$	$^{40}Ar/^{36}Ar$
$0{,}4929\times10^7$	823
$0{,}8415\times10^7$	1208
$0{,}9286\times10^7$	1302
$1{,}341\times10^7$	1727
$1{,}458\times10^7$	1841
$2{,}318\times10^7$	2647
$2{,}608\times10^7$	2959
$2{,}793\times10^7$	3287
$3{,}699\times10^7$	4231

Obtener la edad de las rocas volcánicas $[^{40}Ar]_0$.

2.8. Datar el momento en que una roca abandonó el Manto aplicando la Ecuación (2.61), la cual tiene en cuenta el CHUR de la roca. Tener en cuenta que la relación Sm/Nd en el presente es 0,110 y que $[^{143}Nd]=0{,}510485$.

2.9. Luck y Allegre (1982), en su análisis de la molibdenita de Godthaaab (Groenlandia) han obtenido las concentraciones C(Re)=55,2 ppm y $C(^{187}Os)=0{,}98$ ppm. Datar la molibdenita.

2.10. Makisima y Nakamua (1991) en su estudio del Complejo de Bushveld en Sudáfrica, obtuvieron para la isocrona de $[^{138}Ce]$ frente $[^{138}La]$ una pendiente $m = 0{,}0062779$. Determinar la edad de la roca objeto de estudio.

2.11. Demostrar por la regla de l'Hopital que:

$$\lim_{t\to 0} \frac{1}{137{,}88}\frac{\left(e^{\lambda_{235}t}-1\right)}{\left(e^{\lambda_{238}t}-1\right)}=0{,}04604$$

2.12. Dados los resultados de tres muestras de zircón de gneis de Morton (Minnesota) (Catanzaro, 1963) de la Tabla siguiente:

$^{206}Pb/^{238}U$	$^{207}Pb/^{235}U$
0,5002	15,93
0,5434	18,77
0,5645	20,00

Encontrar los puntos de intersección de la recta de discordia con la curva de concordia.

2.13. La proporción $^{207}Pb/^{206}Pb$ de una mena de uranio es de 0,06. Valiéndose de la Tabla 2.17 y de la Ecuación (2.92), determinar la edad aproximada de la mena, si cristalizó como un sistema cerrado y el plomo inherente puede considerarse despreciable. Calcular un valor más exacto resolviendo la ecuación trascendente con Mathematica.

Capítulo 3

MÉTODOS DE DATACIÓN BASADOS EN EL DESEQUILIBRIO DE LAS SERIES DEL URANIO Y EL TORIO

Dentro de las cadenas radiactivas que constituyen las series del uranio y el torio existen isótopos de muy distintos periodos de semidesintegración. La mayoría de ellos se desintegran rápidamente y no son de interés en dataciones. Sin embargo, existen unos pocos radioisótopos cuyo desequilibrio permite realizar dataciones desde unos pocos años hasta el millón de años. Son muchos los factores que pueden producir un desequilibrio en la cadena, entre ellos los más importantes son: la precipitación de uno de los componentes debido a un proceso bien inorgánico o bien biológico, la absorción por el medio de iones de un determinado componente, la fusión de la roca que contiene la cadena en la profundidad de Tierra y la cristalización del magma o lava portador de la serie. Como resultado directo de este desequilibrio, uno o varios componentes de la serie pueden ser eliminados, de forma que la desintegración radiactiva de los padres directos regenera la cadena en un tiempo cero determinado hasta alcanzar el equilibrio secular. Otra consecuencia puede ser el aislamiento de alguno de los miembros de los miembros de la cadena, el cual a partir de un tiempo cero dado comienza a desintegrarse, siguiendo las leyes de desintegración radiactiva. La Tabla 3.1 muestra los isótopos radiactivos especialmente indicados para realizar dataciones de este tipo, debido a su periodo de semidesintegración suficientemente largo, como para realizar aplicaciones prácticas.

Tabla 3.1. Radioisótopos de las cadenas radiactivas naturales del torio y uranio aplicados en dataciones basadas en el desequilibrio de las series (Faure y Mensing, 2005).

Tipo de serie	Isótopo	Periodo de semidesintegración $T_{1/2}$ (a)
Serie ^{238}U	^{234}U	$2{,}45\times10^{5}$
	^{230}Th	$7{,}54\times10^{4}$
	^{226}Ra	1599
	^{210}Pb	22,6
Serie ^{235}U	^{231}Pa	$3{,}25\times10^{4}$
	^{227}Ac	21,77
Serie ^{232}Th	^{228}Ra	5,76
	^{228}Th	1,91

3.1. LA DATACIÓN POR EL MÉTODO $^{230}Th/^{232}Th$

En este método se comparan las proporciones de isótopos de dos cadenas radiactivas distintas: el ^{230}Th (perteneciente a la cadena del ^{238}U) y el ^{232}Th (perteneciente a la cadena del ^{232}Th). En este caso el proceso químico que rompe la cadena es el hecho de que el uranilo $(UO_2)^{2+}$ es soluble en

agua, mientras que el torio es fuertemente adsorbido por superficies de partículas minerales y en particular por precipitados de oxihidróxido de ferro-manganeso. Esto quiere decir, que el uranio se encuentra en el mar en forma de disolución, mientras que el torio se acumula en los sedimentos.

3.1.1. Esquema de desintegración del ^{230}Th

El ^{230}Th se desintegra emitiendo una partícula α, a veces seguida de emisión γ (Fig. 3.1). Los rayos α más abundantes (de energía menor que las transiciones α) son: 4,687 MeV (76,3%) y 4,620 MeV (23,4%).

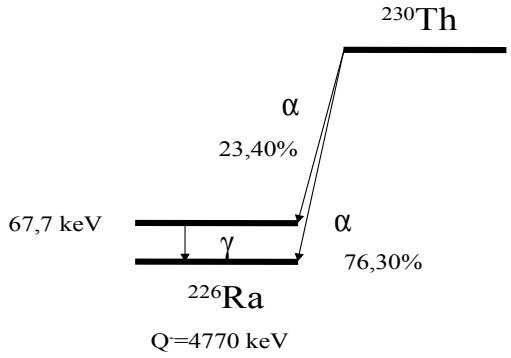


Fig.3.1. Esquema de desintegración simplificado del ^{230}Th.

3.1.2. Datación por el método del ^{230}Th/^{232}Th

En este caso el torio es el elemento que ha quedado aislado en el sedimento. Por ello, podemos afirmar que:

$$[^{230}\mathrm{Th}]=[^{230}\mathrm{Th}]_0\,\mathrm{e}^{-\lambda_{230}t} \tag{3.1}$$

siempre que en el sedimento no interfiera la presencia de ^{234}U, puesto que en caso de interferencia la Ecuación (3.1) no sería estrictamente válida. En la Ecuación (3.1) hemos empleado la notación [X] para indicar la proporción entre el isótopo X y ^{232}Th. Como en ocasiones anteriores podemos linealizar (3.1), con objeto de ajustar los valores experimentales a una recta. En este caso lo que hacemos es hallar el logaritmo neperiano de ambos lados de la igualdad. Es decir,

$$\ln[^{230}\mathrm{Th}]=\ln[^{230}\mathrm{Th}]_0-\lambda_{230}t \tag{3.2}$$

Si el sedimento se ha depositado uniformemente, podemos definir la velocidad de sedimentación v como:

$$v=h/t \tag{3.3}$$

en el que t es el tiempo necesario para que se haya depositado una profundidad h de sedimento o corteza ferromagnésica desde la parte superior del testigo hasta el extremo inferior de éste. Con ello obtenemos la forma más adecuada de representación experimental:

$$\ln[^{230}\mathrm{Th}]=\ln[^{230}\mathrm{Th}]_0-\frac{\lambda_{230}h}{v} \tag{3.4}$$

en la que la pendiente de la recta es $m=\lambda_{230}/v$ y el corte con el eje de abscisas es $\ln[^{230}\mathrm{Th}]_0$. Con ello, a partir de la pendiente m ajustada a la recta es fácil obtener la velocidad de sedimentación $v=\lambda_{230}/h$, y el tiempo transcurrido para cada profundidad h, $t=h/v$.

Puede ocurrir que los puntos experimentales no correspondan a la Ecuación (3.4). Según señala Faure and Mensing (2005), la pendiente de la supuesta recta puede incluso ser una curva creciente. En estos casos, el crecimiento del ^{230}Th debe atribuirse a la presencia de ^{234}U en los sedimentos, lo que rompe la condiciones de aislamiento del torio para la correcta aplicación del método.

3.2. LA DATACIÓN POR EL MÉTODO ^{230}Th/^{238}U

A continuación analizaremos el caso en que el uranio ^{238}U queda completamente aislado, como es el caso de los espeleotemas, los corales o las dentinas y esmaltes de dentaduras enterradas en un medio adecuado. En ese caso para que se alcance el equilibrio con sus hijos debe transcurrir en torno al millón de años. Por tanto, el desequilibrio de la serie puede aprovecharse para realizar dataciones. Uno de los inconvenientes principales es que el ^{238}U y el ^{234}U suelen encontrarse fuera del equilibrio, en el medio acuoso antes de quedar aislados. Esto requerirá conocer la relación ^{234}U/^{238}U una vez aislados.

3.2.1. Datación por el método de la relación ^{230}Th/^{238}U

En el caso de que lo que quede completamente aislado sea el uranio, detectándose la presencia de ^{234}U, la Ecuación (3.1) no es válida. Según el Apéndice A, el número de átomos de ^{230}Th correspondiente a la tripe cadena $^{234}\mathrm{U}\rightarrow{}^{230}\mathrm{Th}\rightarrow{}^{226}\mathrm{Ra}$ en equilibrio secular es:

$$N_{230}=\frac{\lambda_{234}N_{234}^0}{\lambda_{230}-\lambda_{234}}\left(\mathrm{e}^{-\lambda_{234}t}-\mathrm{e}^{-\lambda_{230}t}\right) \tag{3.5}$$

Una primera aproximación consideraría suponer que ^{234}U se encuentra en equilibrio con el ^{238}U, en el medio que proporciona el uranio a la muestra (por ejemplo, agua del mar o agua subterranea), lo que, como veremos después, es más bien poco probable. En ese caso:

$$\lambda_{234}N_{234}^0=\lambda_{238}N_{238}=A_{238} \tag{3.6a}$$

$$\lambda_{230}-\lambda_{234}\simeq\lambda_{230} \tag{3.6b}$$

$$\mathrm{e}^{-\lambda_{234}t}\simeq 1 \tag{3.6c}$$

de donde la contribución a la actividad del ^{230}Th como consecuencia de la presencia del ^{234}U viene dada por:

$$A_{230}=A_{238}\left(1-\mathrm{e}^{-\lambda_{230}t}\right) \tag{3.7}$$

Si juntamos esta ecuación con lo obtenido en la Ecuación (3.1) tenemos el caso cuando el uranio no se encuentra completamente aislado y presenta algo de ^{230}Th extra:

$$A_{230} = A_{230}^{0} e^{-\lambda_{230} t} + A_{238}\left(1 - e^{-\lambda_{230} t}\right) \tag{3.8}$$

No obstante, como ya hemos mencionado, el equilibrio $A_{234}=A_{238}$ es difícil que se produzca en el medio que proporciona el uranio a la muestra, ya que la radiación α de la serie incrementa la solubilidad del ^{234}U, debido fundamentalmente al retroceso del radionucleido hijo del ^{238}U. Dicho retroceso provoca la salida del ^{234}Th de la partícula en disolución acuosa más fácilmente. De esta forma, es bastante común la relación

$$A_{234} > A_{238} \tag{3.9}$$

Podemos afirmar entonces que la actividad del ^{234}U tiene dos contribuciones. Una procedente del equilibrio secular con el ^{238}U, y otra extra que no tiene que ver con el equilibrio secular

$$A_{234} = (A_{234})_{\text{sec}} + (A_{234})_{\text{ext}} \tag{3.10}$$

en la que el subídice 'sec' indica que existe equilibrio secular con el ^{238}U y 'ext' que no tiene que ver con dicho equilibrio. La componente 'ext' decrece según la ley de desintegración radiactiva:

$$(A_{234})_{\text{ext}} = (A_{234}^{0})_{\text{ext}}\, e^{-\lambda_{234} t} \tag{3.11}$$

Por otra parte, la componente inicial de la actividad del ^{234}U fuera del equilibrio secular, viene dada por:

$$(A_{234}^{0})_{ext} = A_{234}^{0} - (A_{234}^{0})_{\text{sec}} = A_{234}^{0} - (A_{234})_{\text{sec}} \tag{3.12}$$

Por tanto, la Ecuación (3.10) quedará de la forma

$$A_{234} = (A_{234}^{0} - (A_{234})_{\text{sec}})\, e^{-\lambda_{234} t} + (A_{234})_{\text{sec}} \tag{3.13}$$

Teniendo en cuenta que $(A_{234})_{\text{sec}}=A_{238}$, si dividimos ambos miembros de la igualdad (3.13) entre A_{238}, obtenemos:

$$\frac{A_{234}}{A_{238}} = 1 + \left(\frac{A_{234}^{0}}{A_{238}} - 1\right) e^{-\lambda_{234} t} = 1 + (\gamma_0 - 1) e^{-\lambda_{234} t} \tag{3.14}$$

en donde se ha supuesto que $A_{238}^{0} = A_{238}$ y que $\gamma_0 = A_{234}^{0} / A_{238}^{0}$. Según Miyake y col. (1966) puede asumirse que el valor de γ_0 del agua del mar no ha variado en muchos años del valor 1,15. Sin embargo, esta suposición no es cierta para carbonatos en lagos y espeleotemas, los cuales exigen la utilización de cálculos adicionales.

El ^{230}Th resultante del exceso inicial de ^{234}U, cuando éste último no se encuentra en equilibrio con el ^{238}U, puede obtenerse como dijimos de la ecuación (2.5). Si multiplicamos ambos miembros de la ecuación por (2.5) por λ_{230}, obtenemos una ecuación expresada en actividades:

$$(A_{230})_{\text{ext}} = \frac{\lambda_{230}(A_{234}^{0})_{\text{ext}}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}}\left(e^{-\lambda_{234} t} - e^{-\lambda_{230} t}\right) \tag{3.15}$$

Según (3.12), y teniendo en cuenta que $(A_{234})_{sec}=A_{238}$, si dividimos ambos lados de la igualdad (3.15) entre $(A_{238})_{ext}$, obtenemos:

$$\left(\frac{A_{230}}{A_{238}}\right)_{ext}=\frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230}-\lambda_{234}}(\gamma_0-1)\left(e^{-\lambda_{234}t}-e^{-\lambda_{230}t}\right) \tag{3.16}$$

la cual, combinada con (3.7), proporciona para A_{230}/A_{238} el siguiente resultado:

$$\frac{A_{230}}{A_{238}}=\left(1-e^{-\lambda_{230}t}\right)+\frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230}-\lambda_{234}}(\gamma_0-1)\left(e^{-\lambda_{234}t}-e^{-\lambda_{230}t}\right) \tag{3.17}$$

En la que sustituyendo los datos numéricos tenemos:

$$\frac{A_{230}}{A_{238}}=\left(1-e^{-9,19t}\right)+1,445(\gamma_0-1)\left(e^{-2,83t}-e^{-9,19t}\right) \tag{3.18}$$

La Ecuación (3.18) la dedujo Broecker (1963) para aplicarla posteriormente en la datación de las terrazas de coral en las islas de Barbados (Broecker y col., 1968).

3.2.2. Observación del efecto de Miliankovitch en las terrazas de coral de las islas Barbados

Como ejemplo de lo anteriormente visto, vamos a datar una de las terrazas de coral de las islas Barbados, según realizaron Broecker y col. (1868). Como queda perfectamente de manifiesto en el libro de Faure y Mensing (2005), el método se basa en que el coral en vida ha absorbido uranio ^{238}U y ^{234}U del agua del mar en desequilibrio, aislándolo. Una vez incorporado el uranio al coral, los hijos del uranio comienzan a crecer, aunque no lo suficientemente rápido como para alcanzar el equilibrio, en las edades en torno a los 100 ka que se están datando. Del análisis de la Terraza I se han podido extraer las siguientes relaciones de actividades:

$$\frac{A_{234}}{A_{238}}=1,12$$

$$\frac{A_{230}}{A_{234}}=0,53$$

de donde:

$$\frac{A_{230}}{A_{238}}=0,593$$

Puesto que conocemos A_{230}/A_{238}, podríamos aplicar directamente (3.17). Suponiendo el valor γ_0=1,15 del agua del mar. La Ecuación (3.17) queda de la forma.

$$\frac{A_{230}}{A_{238}}=\left(1-e^{-9,19t}\right)+0,2167\left(e^{-2,83t}-e^{-9,19t}\right)$$

Empleando el 'WolframAlpha Computational Knowledge Engine' (Mathematica)[434] obtenemos una edad para la Terraza I de t = 80,7 ka.[435] En el trabajo de Broecker y col. (1968) se han datado tres terrazas de coral aplicando la Ecuación (3.19), obteniendo los valores 0,082, 0,103 y 0,122 Ma, los cuales coinciden con los períodos predichos por Milankovitch de máxima insolación en verano, teniendo en cuenta la excentricidad de la órbita de la Tierra y la precesión de su eje.

3.2.3. Datación de dentaduras de Homo neanderthalensis y Homo sapiens de lugares y épocas próximas

Los fragmentos de huesos y dentaduras de H.neanderthalensis encontrados en la cueva de Tabun y Kebara (Israel) parecen ser de edad muy similar a los de H.sapiens de las localidades próximas de Qafzeh y Skhul. La datación por el método del $^{230}Th/^{238}U$ realizada por McDermott y col. (1993) ha demostrado que son prácticamente coetáneos. El método de datación se basa en el hecho de que la dentina y el esmalte de los dientes, una vez enterrados, absorben el uranio ^{238}U y el ^{234}U en desequilibrio del agua del subsuelo. Puesto que en Tabun no se encontraron exactamente dentaduras de H.neanderthalensis, sino dentaduras de un bóvido en el mismo estrato que los huesos de H.neanderthalensis. Faure y Mensing (2005) describen en detalle el procedimiento realizado para datarlos. Los datos con los que contamos sobre la dentina de bóvido son los siguientes:

$$\frac{A_{230}}{A_{238}} = 0{,}637$$

$$\frac{A_{234}}{A_{238}} = 1{,}023$$

Como no conocemos con precisión γ_0, tenemos que estimarlo a partir de la Ecuación (3.14).[436] Sin embargo no conocemos t, por lo que realizaremos una aproximación suponiendo el equilibrio entre el ^{234}U y el ^{238}U en el agua subterránea. Para ello aplicamos la Ecuación (3.7), de donde:

$$t = -\frac{1}{\lambda_{230}} \ln\left(1 - \frac{A_{230}}{A_{238}}\right) = 110 \text{ ka}$$

Esta edad, aunque sobrestimada por suponer ^{234}U y ^{238}U en equilibrio, puede valer para determinar γ_0. Sustituyendo ahora el valor de t en (3.14) y despejando γ_0, obtenemos:

$$\gamma_0 = \frac{A_{234}/A_{238} - 1}{e^{-\lambda_{234} t}} + 1 = \frac{1{,}023 - 1}{0{,}7322} + 1 = 1{,}031$$

Ahora resolviendo numéricamente (3.18). Es decir,[437]

$$\frac{A_{230}}{A_{238}} = \left(1 - e^{-9{,}19t}\right) + 0{,}0454\left(e^{-2{,}83t} - e^{-9{,}19t}\right)$$

[434] http://www.wolframalpha.com/
[435] FindRoot[(1-Exp[-9.19*x])+0.2167*(Exp[-2.83*x]-Exp[-9.19*x])-0.593==0,{x,0}]
[436] La forma correcta de resolver el problema es buscar numéricamente soluciones t y γ_0 para el sistema de ecuaciones no lineales formado por las Ecuaciones (3.14) y (3.17). La forma de proceder mostrada en el texto es aproximada y ha sido desarrollada por Faure y Mensing (2005).
[437] FindRoot[(1-Exp[-9.19*x])+0.0454*(Exp[-2.83*x]-Exp[-9.19*x])-0.6367==0,{x,0}]

Llegamos a que t=105 ka.

3.2.4. Datación de espeleotemas

La datación por el método del $^{230}Th/^{238}U$ realizada por Pike y col. (2012) de algunas de las estalactitas que se han desarrollado sobre las pinturas de las cuevas de Altamira, El Castillo y Tito Bustillo parecen demostrar que algunas de las pinturas son mucho más antiguas de lo que se pensaba. En la datación de espeleotemas, ocurre como en los ejemplos anteriores. El uranilo de los isótopos ^{238}U y ^{234}U en desequilibrio en el agua del subsuelo se combina con la calcita depositándose aisladamente en el extremo de la estalactita o estalagmita. De la muestra O-53 de Altamira se han obtenido la siguiente relación de actividades:

$$\frac{A_{230}}{A_{238}}=0{,}2884$$

$$\frac{A_{234}}{A_{238}}=1{,}5471$$

Como no conocemos con precisión γ_0, tenemos que estimarlo a partir de la Ecuación (3.14). Sin embargo, no conocemos t, por lo que realizaremos una aproximación suponiendo el equilibrio entre el ^{234}U y el ^{238}U en el agua subterránea. Si aplicamos la Ecuación (3.7), tenemos:

$$t=-\frac{1}{\lambda_{230}}\ln\left(1-\frac{A_{230}}{A_{238}}\right)=37\ \text{ka}$$

Esta edad, aunque sobrestimada por suponer ^{234}U y ^{238}U en equilibrio, es válida para determinar γ_0. Sustituyendo ahora el valor de t en (3.14) y despejando γ_0, obtenemos:

$$\gamma_0=\frac{A_{234}/A_{238}-1}{e^{-\lambda_{234}t}}+1=\frac{1{,}5471-1}{0{,}9006}+1=1{,}607$$

Ahora resolviendo numéricamente (3.18). Es decir,[438]

$$\frac{A_{230}}{A_{238}}=\left(1-e^{-9{,}19t}\right)+0{,}877\left(e^{-2{,}83t}-e^{-9{,}19t}\right)$$

Con lo que obtenemos una edad mínima para la pintura de t= 21,8 ka.

3.2.5. Datación de turbas

Kuznetsov y col. (2002) han conseguido datar muestras de turba del 'Fili Park' cerca de Moscú (Rusia) aplicando una metodología similar a la de los ejemplos anteriores. La turba, al igual que sucedía con la dentina, es capaz de aislar el ^{238}U y el ^{234}U en desequilibrio en el agua subterránea. Por ejemplo, la muestra LU-4343 tiene la siguiente relación de actividades:

[438] FindRoot[(1-Exp[-9.19*x])+0.877*(Exp[-2.83*x]-Exp[-9.19*x])-0.2884==0,{x,0}]

$$\frac{A_{230}}{A_{238}}=0{,}6832$$

$$\frac{A_{234}}{A_{238}}=1{,}22$$

Como no conocemos con precisión γ_0, tenemos que estimarlo a partir de la Ecuación (3.14). Sin embargo, no conocemos *t*, por lo que realizaremos una aproximación suponiendo el equilibrio entre el ^{234}U y el ^{238}U en el agua subterránea. Si aplicamos la Ecuación (3.7), tenemos:

$$t=-\frac{1}{\lambda_{230}}\ln\left(1-\frac{A_{230}}{A_{238}}\right)=125\ \text{ka}$$

Esta edad, aunque sobrestimada, por suponer ^{234}U y ^{238}U en equilibrio, es válida para determinar γ_0. Sustituyendo ahora el valor de *t* en (3.14) y despejando γ_0, obtenemos:

$$\gamma_0=\frac{A_{234}/A_{238}-1}{\mathrm{e}^{-\lambda_{234}t}}+1=\frac{1{,}22-1}{0{,}702}+1=1{,}31$$

Ahora resolviendo numéricamente (3.18). Es decir,[439]

$$\frac{A_{230}}{A_{238}}=\left(1-\mathrm{e}^{-9{,}19t}\right)+0{,}448\left(\mathrm{e}^{-2{,}83t}-\mathrm{e}^{-9{,}19t}\right)$$

Con lo que obtenemos una edad para la muestra de turba de *t*= 83,8 ka.

3.2.6. Datación más precisa mediante la resolución numérica de un sistema de ecuaciones no lineales

Las dos ecuaciones que tenemos que resolver son (3.18):

$$\frac{A_{230}}{A_{238}}=\left(1-\mathrm{e}^{-9{,}19t}\right)+1{,}445\left(\gamma_0-1\right)\left(\mathrm{e}^{-2{,}83t}-\mathrm{e}^{-9{,}19t}\right) \tag{3.19}$$

y (3.14):

$$\frac{A_{234}}{A_{238}}=1+\left(\gamma_0-1\right)\mathrm{e}^{-2{,}83t} \tag{3.20}$$

Despejando ahora γ_0 en (3.20):

$$\gamma_0=\frac{A_{234}/A_{238}-1}{\mathrm{e}^{-2{,}83t}}+1 \tag{3.21}$$

e introduciendo el resultado en (3.19), obtenemos:

[439] FindRoot[(1-Exp[-9.19*x])+0.448*(Exp[-2.83*x]-Exp[-9.19*x])-0.6832==0,{x,0}]

$$\frac{A_{230}}{A_{238}}=\left(1-e^{-9,19t}\right)+1,445\left(A_{234}/A_{238}-1\right)\left(1-e^{-6,36t}\right) \qquad (3.22)$$

Vamos a tratar ahora de resolver los ejemplos anteriores.

(i) Para la dentina del bóvido, la Ecuación (3.22) puede simplificarse en:

$$0,637=\left(1-e^{-9,19t}\right)+0,0332\left(1-e^{-6,36t}\right)$$

Recurriendo al 'WolframAlpha Computational Knowledge Engine' (Mathematica), obtenemos[440]: *t*=105 ka, resultado idéntico al cálculo aproximado basado en el método de Faure y Mensing (2005).

(ii) Para la estalactita de la cueva de Altamira, la Ecuación (3.22) puede simplificarse quedando como[441]:

$$0,2884=\left(1-e^{-9,19t}\right)+0,7905\left(1-e^{-6,36t}\right)$$

cuyo resultado es t=22,2 ka, que difiere sensiblemente del método de Faure y Mensing (2005), y se aproxima más al proporcionado por Pike y col. (2012) en su artículo, de *t*=22,1 ka.

(iii) Para la turba de 'Fili Park', la Ecuación (3.22) puede simplificarse de forma que[442]:

$$0,6832=\left(1-e^{-9,19t}\right)+0,3179\left(1-e^{-6,36t}\right)$$

obteniendose t=86,5 ka, que difiere sensiblemente de resultado obtenido aplicando el método de Faure y Mensing, pero se acerca más al de los autores Kuznetsov y col. (2002) de *t*=88,7 ka.

3.2.7. El caso especial de la datación de huesos

Según Bishoff y col. (1995) los huesos fósiles no son sistemas cerrados, en los que, como implica la Ecuación (3.22), el uranio se incorpora al hueso poco después de su enterramiento, para después permanecer como un sistema cerrado a cualquier incorporación posterior de uranio (Early Uptake, EU). Lo que parece más bien ocurrir es que el uranio se incorpora de forma lineal a lo largo de la historia del hueso fósil (Linear Uptake, LU). Bishoff y col. (1995) han propuesto dos modelos de incorporación lineal. El primer modelo supone que el hueso asimila una cantidad inicial nula de ^{238}U, ^{234}U y ^{230}Th, para posteriormente incorporar linealmente ^{238}U, ^{234}U, seguido por la desintegración temporal a ^{230}Th. A este modelo lo denominaremos LU84. En el segundo modelo, denominado LU4, se considera una incorporación inicial de ^{238}U y ^{234}U en un momento próximo al enterramiento (EU) para posteriormente seguir absorbiendo linealmente ^{234}U en exceso comparativamente con ^{238}U. Como veremos, el primer modelo (LU84) supone dataciones que son aproximadamente dos veces y media la edad de las obtenidas por el modelo de incorporación temprana únicamente (EU), las cuales se calculan con la Ecuación (3.22), siempre que la edad de los fósiles sea mayor que los 50 ka. El segundo modelo (LU4) será válido en aquellos casos en los que el hueso fósil contenga relaciones $^{234}U/^{238}U$ mucho mayores que las aguas del entorno. Este último modelo supone un incremento de aproximadamente un 10% respecto al de incorporación temprana únicamente (EU).

---

[440] FindRoot[(1-Exp[-9.19*x])+0.0332*(1-Exp[-6.36*x])-0.637==0,{x,0}]
[441] FindRoot[(1-Exp[-9.19*x])+0.7905*(1-Exp[-6.36*x])-0.2884==0,{x,0}]
[442] FindRoot[(1-Exp[-9.19*x])+0.3179*(1-Exp[-6.36*x])-0.6832==0,{x,0}]

Según Bisshoff y col. (1995) la ecuación del primer modelo (LU84) puede expresarse en su forma general como:

$$\frac{A_{230}}{A_{234}}=\frac{1}{1-\mathrm{e}^{-\lambda_4 t}}\left[1-\frac{A_{238}/A_{234}}{1-\mathrm{e}^{-\lambda_8 t}}\frac{\lambda_4-\lambda_8-\lambda_8\mathrm{e}^{-\lambda_4 t}-\lambda_4\mathrm{e}^{-\lambda_8 t}}{\lambda_4-\lambda_8}\right]\left[\frac{\lambda_4-\lambda_0-\lambda_0\mathrm{e}^{-\lambda_4 t}-\lambda_4\mathrm{e}^{-\lambda_0 t}}{\lambda_4-\lambda_0}\right]$$

$$+\lambda_8\lambda_4\lambda_0\frac{A_{238}}{A_{234}}\frac{1}{1-\mathrm{e}^{-\lambda_8 t}}$$

$$\times\left[\frac{1}{\lambda_8\lambda_4\lambda_0}-\frac{\mathrm{e}^{-\lambda_8 t}}{\lambda_8(\lambda_4-\lambda_8)(\lambda_0-\lambda_8)}+\frac{\mathrm{e}^{-\lambda_4 t}}{\lambda_4(\lambda_4-\lambda_8)(\lambda_0-\lambda_4)}-\frac{\mathrm{e}^{-\lambda_0 t}}{\lambda_0(\lambda_0-\lambda_8)(\lambda_0-\lambda_4)}\right] \tag{3.23}$$

En su artículo, Bisshoff y col. (1995) han proporcionado un programa en FORTRAN77 para el cálculo de t. No obstante, también puede aplicarse Mathematica, como hicimos anteriormente. Para ello, es suficiente con sustituir λ_0, λ_4 y λ_8 por sus valores numéricos $\lambda_0=\lambda_{230}=9{,}19$ Ma^{-1}, $\lambda_4=\lambda_{234}=2{,}83$ Ma^{-1} y $\lambda_8=\lambda_{238}=0{,}000155$ Ma^{-1} y realizar las simplificaciones $\lambda_0-\lambda_8\approx\lambda_0$, $\lambda_4-\lambda_8\approx\lambda_4$ y $1-\exp(-\lambda_8 t)\approx\lambda_8 t$. De todo ello, obtenemos:

$$\frac{A_{230}}{A_{234}}=\frac{1}{1-\mathrm{e}^{-2{,}83t}}\left[1-\frac{A_{238}}{A_{234}}\left(1+\frac{\mathrm{e}^{-2{,}83t}}{2{,}83t}\right)\right]\left[1-1{,}44\,\mathrm{e}^{-2{,}83t}+0{,}445\,\mathrm{e}^{-9{,}19t}\right]$$

$$+\frac{A_{238}}{A_{234}}\times\left[1+\frac{\mathrm{e}^{-2{,}83t}}{1{,}958t}-\frac{\mathrm{e}^{-9{,}19t}}{20{,}65t}\right] \tag{3.24}$$

Por ejemplo, para la primera de las muestras, MA0506-1, de Cortés-Sánchez (2011) se obtiene mediante Mathematica 42,0 ka.[443]

3.2.8. Equipos de medida y preparación de muestras para dataciones por el método ^{230}Th/^{238}U

Eggins y col. (2005) han demostrado en su artículo que es posible emplear LA-MC-ICP-MS para determinar de forma precisa las relaciones de actividades de partida A_{234}/A_{238} y A_{230}/A_{234}, aún en el caso de que las muestras contengan uranio en concentraciones menores que 1 ppm. Aunque los mismos autores reconocen que todavía el método es menos preciso que TIMS y MC-ICP-MS para muestras en disolución, el LA-MC-ICP-MS ofrece la ventaja de no tener que realizar preparación de muestras. Eggins y col. (2005) mencionan la utilización de un sistema de ablación láser de excímeros[444] HelEx ArF acoplado a un espectrómetro de masas Finnigan MAT Neptune. La ablación se produce en una atmósfera de helio, para evitar la deposición del condensado de la superficie alrededor de la zona de ablación. La producción de plasma por acoplamiento inductivo

[443] FindRoot[(1/(1-Exp[-2.83*x]))*(1-0.900*(1+Exp[-2.83*x]/(2.83*x)))(1-1.44*Exp[-2.83*x]+0.445*Exp[-9.19*x]) +0.900*(1+Exp[-2.83*x]/(1.958*x)-Exp[-9.19*x])/(20.65*x))-0.1696==0,{x,0.1}]

[444] El láser de excimeros (de complejo excitado) hace referencia a un láser de luz ultravioleta. Este tipo de láser emplea una combinación de un gas noble (argón, xenón) con un gas reactivo (un halógeno). También recibe el nombre de láser exciplex o láser excimer. El término ArF hace referencia al eximero ArF (de argón y flúor).

(ICP) se realiza con un electrodo de platino en una atmósfera inerte de argón. Como detectores posee nueve copas de Faraday y un multiplicador de electrones secundarios (Secondary Electron Multiplier, SEM) que se emplea específicamente para la detección de iones de ^{230}Th y ^{234}U.

Kuznetsov y col. (2002) han empleado una metodología completamente distinta para datar las turbas de 'Fili Park'. En este caso, se ha realizado una separación química previa de los componentes y se ha medido radiométricamente empleando espectrometría α (Apéndice B). Para realizar la separación se emplearon muestras de 3-5 g. La determinación del uranio y el torio se llevó a cabo únicamente en la fracción orgánica de las muestras. La muestra primeramente se incineró a 600ºC durante 24 h. El residuo se incorporó a una solución de ácido nítrico 7N. A continuación, se añadieron los patrones (spikes) de ^{232}U y ^{234}Th. Después de centrifugar, la parte mineral del residuo se descartó, y el uranio y el torio se purificaron y separaron empleando columnas de intercambio iónico. El patrón de ^{234}Th, un emisor β^- de $T_{1/2}$=24,1 d, se empleó para obtener el rendimiento químico de separación del torio.

En medidas por espectrometría α no es complicado distinguir espectralmente el ^{238}U del ^{234}U. El ^{238}U emite partículas α de energías 4,189 MeV (77,54%), 4,151 MeV (22,33%), mientras que el ^{234}U emite partículas α de energías algo superiores 4,774 MeV (71,37%), 4,722 MeV (26,42%). Para facilitar su diferenciación, también puede emplearse espectrometría γ. Sin embargo, los rayos γ se encuentran muy convertidos[445], 53,20 keV (0,125%) para el ^{234}U y 49,55 (0,0697%), lo que dificulta su detección.

3.2.9. Datación de rocas volcánicas

En las rocas volcánicas se produce un equilibrio entre el ^{234}U y el ^{238}U, por lo que la Ecuación (3.8) puede aplicarse sin problemas. Si dividimos ambos miembros de la igualdad entre la actividad del ^{232}Th, es decir, A_{232}, obtenemos:

$$\frac{A_{230}}{A_{232}}=\left(\frac{A_{230}}{A_{232}}\right)_{\text{ext}}^{0}\mathrm{e}^{-\lambda_{230}t}+\frac{A_{238}}{A_{232}}\left(1-\mathrm{e}^{-\lambda_{230}t}\right) \tag{3.25}$$

Esta ecuación puede convertirse en una isocrona linealizándola, haciendo la pendiente

$$m=1-\mathrm{e}^{-\lambda_{230}t} \tag{3.26}$$

y el corte con el eje de abscisas $\left(A_{230}/A_{232}\right)_{\text{ext}}^{0}\mathrm{e}^{-\lambda_{230}t}$, para el que, el valor de $\left(A_{230}/A_{232}\right)_{\text{ext}}^{0}$ se obtiene aprovechando el tiempo t hallado a partir de la pendiente.

Por ejemplo, Condomines (1978) ha construido la siguiente isocrona a partir de una muestra de rocas volcánicas de Chaine des Puys (Francia):

$$\frac{A_{230}}{A_{232}}=0{,}5754+0{,}290\frac{A_{238}}{A_{232}}$$

Su objetivo era tratar de comprobar si el suceso geomagnético denominado Olby-Laschamp, datado previamente en 30 ka, estaba correctamente datado. Despejando t de (3.26) se obtiene:

[445] La expresión convertidos hace referencia a la conversión electrónica. Es decir, el hecho de que un rayo γ no salga limpiamente del átomo, sino que interaccione con los electrones del átomo provocando la salida de uno de ellos y la posterior reestructuración del átomo.

$$t = -\frac{\ln(1-m)}{\lambda_{230}} = 37 \text{ ka}$$

3.3. LA DATACIÓN EMPLEANDO ISÓTOPOS DEL RADIO

El radio pertenece al grupo de las tierras alcalinas junto con el calcio, el estroncio y el bario. Por ello, posee similaridad química con estos elementos, y sus iones puede sustituir a elementos tan abundantes como el calcio, allí donde éste se presente, pudiendo, por ejemplo, sustituir al calcio para formar carbonatos o sulfatos. Dentro de las series naturales del uranio y el torio, se manifiesta la presencia de algún radioisótopo del radio. Por ejemplo, dentro la serie del ^{238}U tenemos el ^{226}Ra ($T_{1/2}$=1600 a). La serie ^{235}U posee al ^{223}Ra ($T_{1/2}$=11,4 d) y la serie del ^{232}Th incluye entre sus componentes a dos radios: el ^{224}Ra ($T_{1/2}$=3,63 d) y el ^{228}Ra ($T_{1/2}$=5,75 a).

Cuando el ^{226}Ra se encuentra en equilibrio secular con el ^{238}U, puede calcularse su actividad específica a partir de las ppm de ^{238}U según la expresión (Tabla III, Apéndices):

$$A_{226} = \frac{C(\mathrm{U}) \times 0{,}992743 \times 6{,}022 \times 10^{23} \times 1{,}5512 \times 10^{-10}}{238{,}03 \times 3{,}155 \times 10^{7} \times 10^{6}} = 0{,}01235 \times C(\mathrm{U}) \text{ Bq g}^{-1}$$

Cuando el ^{228}Ra se encuentra en equilibrio secular con el ^{232}Th tenemos que:

$$A_{228} = \frac{C(\mathrm{Th}) \times 6{,}022 \times 10^{23} \times 4{,}947 \times 10^{-11}}{232{,}038 \times 3{,}155 \times 10^{7} \times 10^{6}} = 0{,}004069 \times C(\mathrm{Th}) \text{ Bq g}^{-1}$$

de donde:

$$\frac{A_{228}}{A_{226}} = 0{,}329 \times \frac{C(\mathrm{Th})}{C(\mathrm{U})}$$

en la que C(Th) y C(U) son las concentraciones de cada uno de los elementos en ppm. Cuando el ^{223}Ra se encuentra en equilibrio secular con el ^{235}U tenemos la expresión:

$$A_{223} = \frac{C(\mathrm{U}) \times 0{,}0072 \times 6{,}022 \times 10^{23} \times 9{,}848 \times 10^{-10}}{238{,}03 \times 3{,}155 \times 10^{7} \times 10^{6}} = 5{,}686 \times 10^{-4}\, C(\mathrm{U}) \text{ Bq g}^{-1}$$

Cuando, por su parte, el ^{224}Ra se encuentra en equilibrio secular con el ^{232}Th, tenemos:

$$A_{224} = \frac{C(\mathrm{Th}) \times 6{,}022 \times 10^{23} \times 4{,}947 \times 10^{-11}}{232{,}038 \times 3{,}155 \times 10^{7} \times 10^{6}} = 0{,}004069 \times C(\mathrm{Th}) \text{ Bq g}^{-1}$$

de donde llegamos a:

$$\frac{A_{224}}{A_{223}} = 7{,}16 \times \frac{C(\mathrm{Th})}{C(\mathrm{U})}$$

siendo C(Th) y C(U) las concentraciones de cada uno de los elementos en ppm. La Tabla 3.2 muestra las concentraciones (ppm) del uranio y torio y su proporción en algunos tipos de rocas. La

proporción $^{228}Ra/^{226}Ra$ del agua de río que desemboca en el mar, depende de la roca de origen. Si se trata de silicatos (pizarra, granito) la proporción es alta, sin embargo, si las rocas de origen son calizas la proporción es baja. Una vez en el mar la actividad específica de tanto el ^{228}Ra como el ^{226}Ra decrecen con la salininidad, reduciéndose de forma más rápida la actividad específica del ^{226}Ra. También decrece la actividad específica del ^{228}Ra con la profundidad marina, al contrario de lo que ocurre con el ^{226}Ra, que aumenta ligeramente. Las variaciones regionales de los isótopos de radio se han empleado para caracterizar las corrientes marinas (Moore y col., 1985).

Tabla 3.2. Concentraciones de uranio y torio según el tipo de roca (Faure y Mensing, 2005).

Tipo de roca	Concentración U (ppm)	Cocentración Th (ppm)	Proporción de concentraciones (Th/U)
Ultramafica	0,002	0,0045	2,25
Basalto	0,75	3,5	4,67
Granito de bajo contenido en Ca	3	8,5	2,83
Granito de alto contenido en Ca	3	17	5,67
Pizarra	3,7	12	3,24
Arenisca	0,45	1,7	3,78
Carbonato	2,2	1,7	0,77
Sedimento fondo marino	1,3	7	5,38

3.3.1. Esquemas de desintegración del ^{226}Ra, ^{223}Ra, ^{224}Ra y ^{228}Ra

El ^{223}Ra presenta en la mayor parte de sus desintegraciones la emisión de una partícula α junto a un rayo γ. Las energías de las partículas α predominantes son: 5,539 MeV (10,6%), 5,607 MeV (25,8%), 5,715 MeV (49,6%), 5,747 MeV (10,0%). El periodo de semidesintegración es de 11,4 d. El radioisótopo puede identificarse por espectrometría γ, gracias a los picos de 154,2 keV (5,84%), 269,4 keV (14,13%) y 323,87 (4,06%).

El ^{224}Ra también emite al desintegrarse una partícula α que puede venir acompañada por un rayo γ. Las energías de las partículas α más frecuentes son: 5,448 MeV (5,25%), 5,685 MeV (94,73%). El periodo de semidesintegración es de 3,63 d. El ^{224}Ra puede identificarse por espectrometría γ, gracias al pico de 241,0 keV (4,12%).

El ^{226}Ra tiene un esquema de desintegración similar al ^{224}Ra. Las energías los rayos α más frecuentes son: 4,601 MeV (5,95 %) y 4,784 MeV (94,04%). El periodo de semidesintegración es de 1600 años. El ^{226}Ra puede identificarse por espectrometría γ, gracias al pico de 186,2 keV (3,55%).

El ^{228}Ra sufre desintegración β^- según el esquema de la Fig.3.2. Tiene un periodo de semidesintegración de 5,75 años.

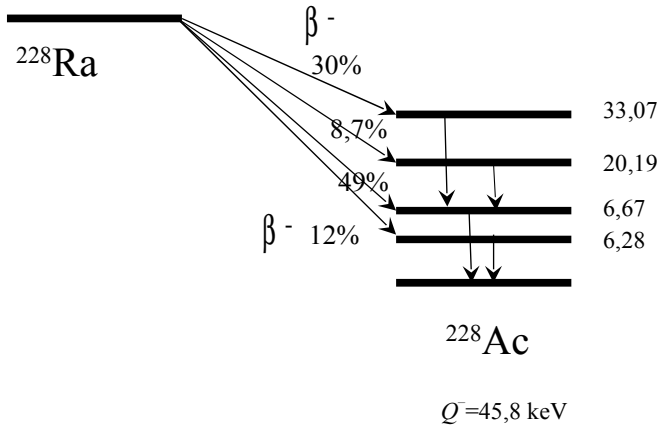


Fig.3.2. Esquema de desintegración del ^{228}Ra

3.3.2. La datación por el método ^{226}Ra/Ba

El método de datación del ^{226}Ra/Ba se basa en el hecho que el ^{230}Th, el radioisótopo padre del ^{226}Ra, queda excluido cuando precipita en forma de calcita o aragonito. Lo contrario ocurre con los iones Ra^{2+} que se comportan sustituyendo al Ca^{2+} y el Ba^{2+}. Por ejemplo, Staubwasser y col. (2004) han estudiado la posibilidad de datar moluscos del Holoceno a partir de la relación ^{226}Ra/Ba, la cual, una vez aislada en el molusco, decrece claramente con la edad. Para ello, se han comparado sus edades con las obtenidas por el método del ^{14}C. El hecho de emplear el Ba para la relación ^{226}Ra/Ba, proviene del hecho de que no existe ningún isótopo estable del radio. Sin embargo, el bario se comporta geoquímicamente de forma muy similar al ^{226}Ra en el agua marina. De hecho, de la concentración de ambos, puede obtenerse una recta ajustada, de tal forma que:

$$C(^{226}\mathrm{Ra}) = 4{,}75 \times 10^{-9} C(\mathrm{Ba}) - 3{,}58 \times 10^{-20} \qquad (3.27)$$

en la que las concentraciones $C(^{226}\mathrm{Ra})$ y $C(\mathrm{Ba})$ se expresan en mol $g^{-1} \times 10^{-18}$ y en mol $g^{-1} \times 10^{-9}$, respectivamente. Esta relación se cumple estrictamente en casi todos los casos, excepto en dos: en aguas profundas, cerca del fondo, donde existe una gran tasa de difusividad del ^{226}Ra, como consecuencia de la baja sedimentación y en estuarios de ríos, donde el agua fluvial perturba dicha relación. De esta forma, en moluscos y otras especies biológicas capaces de concentrar carbonatos, también se concentra el ^{226}Ra, en concentraciones muy pequeñas, del orden de 10^{-15} g por g^{-1}, pero suficientes para poder detectarse por medios radiométricos o mediante TIMS. Una vez muerto el molusco, comenzará a decrecer la relación ^{226}Ra/Ba según la ley de desintegración radiactiva:

$$[^{226}\mathrm{Ra}] = [^{226}\mathrm{Ra}]_0 e^{-\lambda_{226} t} \qquad (3.28)$$

Rihs y col. (2000) han empleado el mismo método para datar travertino[446] del Massif Central en Francia. Por su parte van Beek y col. (2009) han estudiado las proporciones ^{228}Ra/^{226}Ra y ^{226}Ra/Ba

[446] El travertino o sinter es como se denomina a una roca sedimentaria en forma de carbonato cálcico que se deposita en capas paralelas de color blanco con pequeñas cavidades. Fue muy empleada en la antigua Roma para la construcción de monumentos

en la formación y transporte marino de baritinas en el Mediterráneo, confirmando estudios anteriores.

3.3.3. Dataciones por el método ^{228}Ra/ ^{228}Th

Se trata de un método de datación para muestras entre varios meses y varios años como límite superior de tiempo. En este caso, como en el anterior, lo que queda aislado es el ^{228}Ra, el cual juega el papel del calcio. Su aislamiento provoca el crecimiento de la cadena radiactiva ^{228}Ra→^{228}Ac→^{228}Th que verifica según Rihs y col. (2000) la ecuación para la relación de actividades específicas:

$$\frac{A_{\mathrm{Th}}}{A_{\mathrm{Ra}}}=\frac{\lambda_{\mathrm{Th}}}{\lambda_{\mathrm{Th}}-\lambda_{\mathrm{Ra}}}\left(1-\mathrm{e}^{-(\lambda_{\mathrm{Th}}-\lambda_{\mathrm{Ra}})t}\right) \tag{3.29}$$

en la que podemos sustituir los valores numéricos de las constantes de desintegración:

$$\frac{A_{\mathrm{Th}}}{A_{\mathrm{Ra}}}=\frac{0{,}3623}{0{,}3623-0{,}1203}\left(1-\mathrm{e}^{-(0{,}3623-0{,}1203)t}\right)=1{,}497\left(1-\mathrm{e}^{-0{,}242\,t}\right) \tag{3.30}$$

y que podemos representar gráficamente:

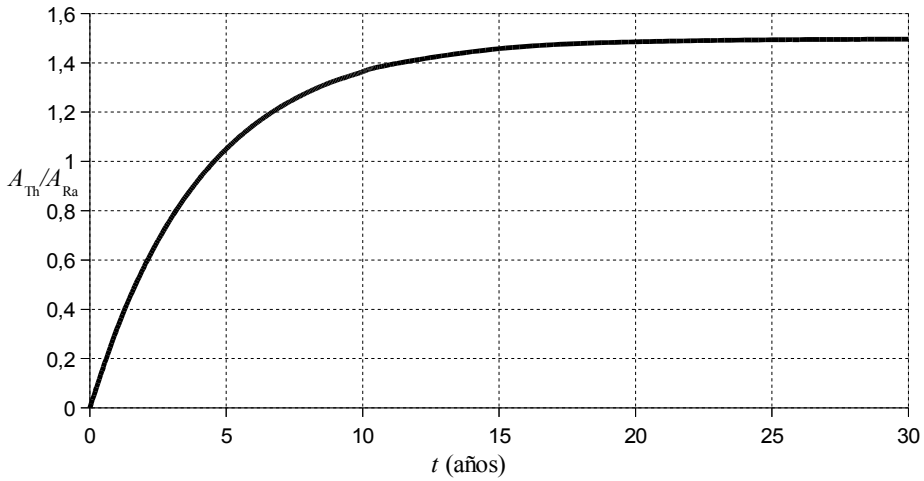


Fig.3.3. Trazado de la Ecuación (3.24). La ecuación tiende asintóticamente a 1,497 para tiempos muy prolongados.

El libro de Faure y Mensing (2005) nos proporciona un ejemplo numérico de aplicación de esta ecuación de datación de dos almejas distintas encontradas en Clambake I, en la vecindad de las fuentes termales que existen a lo largo del Rift de las Galápagos (Turekian y col, 1979). Teniendo en cuenta que la relación de actividades es para una de las almejas de 0,68, y sustituyendo en (3.30) se obtiene despejando t que t =2,50 años. Faure y Mensing (2005) enfatizan que esta no es la edad de la almeja, puesto que se ha tenido en cuenta toda la almeja en la datación. En el trabajo de Turekian y col. (1979) se determinan, más bien, las tasas de crecimiento de las almejas.

Chao y col. (2007) y Kobashi y Tominaga (1985) han demostrado independientemente las ventajas que aporta el análisis de la proporción ^{228}Th/^{228}Ra en plantas para datar variaciones en las

condiciones ambientales en edades entre 1 y 15 años. En otro contexto, Zinka y col. (2012) han estudiado la relación que existe entre la relación de actividades del ^{228}Ra y el ^{228}Th en huesos de un cadáver con el tiempo post mortem en estudios forenses. Asimismo, Reyes y col. (1995) han determinado la tasa de crecimiento de ciertas chimeneas de la dorsal de Juan de Fuca[447] según la producción del ^{228}Th a partir del ^{228}Ra incorporado a la baritina de las fuentes hidrotermales, observando un crecimiento vertical de 5,8 cm a^{-1} y radial de 2,6 cm a^{-1}.

3.3.4. La datación por el método ^{228}Ra/^{226}Ra

En este caso se depositarán siguiendo los caminos del calcio el ^{228}Ra, procedente de la serie del ^{232}Th, y el ^{226}Ra, procedente de la serie del ^{238}U. La ecuación que describe la evolución de la proporción entre las actividades de ambos radios es la siguiente:

$$\frac{A_{228}}{A_{226}} = \frac{A_{228}{}^{0}}{A_{226}{}^{0}} \frac{e^{-\lambda_{228} t}}{e^{-\lambda_{226} t}} \tag{3.31}$$

en la que sustituyendo los valores de las constantes de desintegración queda:

$$\frac{A_{228}}{A_{226}} = \frac{A_{228}{}^{0}}{A_{226}{}^{0}} e^{-0,1199\, t} \tag{3.32}$$

El valor inicial A^0_{228}/A^0_{226} depende de numerosos factores, aunque lo más cómodo es emplear una muestra calibrada en tiempos de características semejantes. Por ejemplo, una de las almejas estudiadas por Turekian y col. (1979) de Clambake I en la dorsal de las Galápagos tenía 2,5 años y una relación de actividades A_{228}/A_{226}= 0,039. Por tanto, sustituyendo en (3.26) y despejando A^0_{228}/A^0_{226} obtenemos:

$$\frac{A_{228}{}^{0}}{A_{226}{}^{0}} = 0,039\, e^{0,1199 \times 2,5} = 0,0526$$

3.3.5. Equipos de medida del radio

Existen hasta tres métodos de medida para medir la actividad del radio. Dos de ellos son radiométricos: la espectrometría γ, midiendo con un espectrómetro de germanio los picos de emisión γ más relevantes y la espectrometría α, generalmente mediante sistemas de centelleadores como el de Turekian y col (1979) o el de Berkman y Ku (1998). Sin embargo, un mayoría de autores han optado por las espectrometría de masas por ionización térmica (TIMS), puesto que no requiere de instalaciones radiactivas. Citemos como ejemplo el trabajo de Chabaux y col. (1994).

3.4. LA DATACIÓN EMPLEANDO ISÓTOPOS DEL PROTACTINIO

El protactinio es bastante similar químicamente al torio, por lo que su aplicabilidad queda restringida a aquellos casos en que el protactinio es adsorbido por partículas en suspensión que se depositan en el fondo. Por tanto, el método ^{230}Th/^{231}Pa es ideal, al igual que en el método del

[447] La dorsal de Juan de Fuca se sitúa en el Pacífico, frente a las costas del estado de Washington.

^{230}Th/^{232}Th para determinar la velocidad de sedimentación. Aunque existe otro protactinio en la serie del ^{238}U, el protactinio que se emplea en dataciones es normalmente el ^{231}Pa, procedente de la serie del ^{235}U. De esta forma, el procedimiento de datación del protactinio, equiparable al método del ^{230}Th/^{238}U, emplea la serie del ^{235}U en lugar del ^{238}U, quedando como ^{231}Pa/^{235}U. Éste puede emplearse para datar muestras entre 10 y 250 ka (Edwards y col., 2003) basadas en el aislamiento del ^{235}U, como ocurre en las estalactitas y estalagmitas.

3.4.1. Esquema de desintegración del ^{231}Pa

El ^{231}Pa se desintegra emitiendo una partícula α seguida, en la mayoría de los casos por un fotón γ (Fig.3.4). El periodo de semidesintegración discrepa sensiblemente entre geólogos y físicos y químicos dedicados a la metrolología de radionucleidos. Mientras los primeros le asignan un valor de $3{,}25\times10^4$ años, los segundos consideran un valor algo mayor de $3{,}267\times10^4$ años. El ^{231}Pa puede identificarse por espectrometría γ a través de los picos de 27,37 keV (10,8%), 283,69 (1,65%), 300,06 keV (2,64%), 302,67 keV (2,3%) y 330,04 (1,35%).

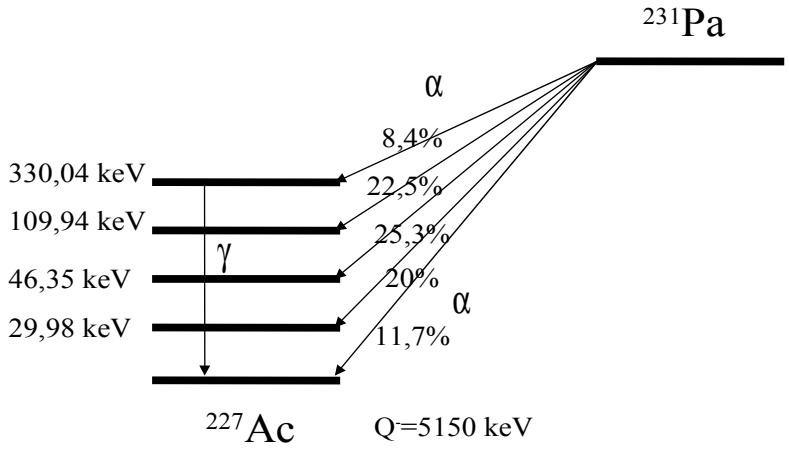


Fig.3.4. Esquema de desintegración del ^{231}Pa

3.4.2. La datación por el método ^{230}Th/^{231}Pa

Este tipo de datación se aplica en partículas en disolución que adsorben el protactinio y el torio, pero no el uranio, por lo que al sedimentarse en el suelo marino comienzan la serie a partir del ^{230}Th y el ^{231}Pa ($T_{1/2}$=32,5 ka).[448] Si incluimos la proporción de ambos radioisótopos, procedentes de series diferentes del uranio, tenemos:

$$\frac{A_{230}}{A_{231}}=\frac{A_{230}{}^{0}}{A_{231}{}^{0}}\frac{e^{-\lambda_{230}t}}{e^{-\lambda_{231}t}} \qquad (3.33)$$

Si medimos el tiempo en millones de años. Podemos escribir:

[448] Obsérvese que el padre del ^{231}Pa, el ^{231}Th, queda excluido de la serie por ser su periodo de semidesintegración demasiado corto (de 15,5 h).

$$\frac{A_{230}}{A_{231}} = \frac{A_{230}{}^{0}}{A_{231}{}^{0}} \mathrm{e}^{-0,1213\, h/v} \tag{3.34}$$

en la que la velocidad de sedimentación v se mide en cm Ma^{-1}.

3.4.3. La datación por el método $^{231}Pa/^{235}U$ en carbonatos

En este caso tenemos la triple cadena $^{235}U \rightarrow {}^{231}Th \rightarrow {}^{231}Pa$, que conduce a la ecuación:

$$N_{231} = \frac{\lambda_{235}}{\lambda_{231} - \lambda_{235}} N_{235}^{0} \left(\mathrm{e}^{-\lambda_{235} t} - \mathrm{e}^{-\lambda_{231} t} \right) \tag{3.35}$$

Teniendo en cuenta la aproximación: $\lambda_{231} >> \lambda_{235}$, se llega a que

$$\lambda_{231} - \lambda_{235} \simeq \lambda_{231} \tag{3.36}$$

y

$$\mathrm{e}^{-\lambda_{235} t} \simeq 1 \tag{3.37}$$

De donde se llega a la relación de actividades:

$$\frac{A_{231}}{A_{235}} = 1 - \mathrm{e}^{-\lambda_{231} t} \tag{3.38}$$

Tomando (3.38) como eje de ordenadas y la Ecuación (3.7) como eje de abscisas tenemos las dos ecuaciones paramétricas en función del tiempo t (en Ma):

$$\frac{A_{230}}{A_{238}} = 1 - \mathrm{e}^{-\lambda_{230} t} = 1 - \mathrm{e}^{-9,193\, t} \tag{3.39a}$$

y

$$\frac{A_{231}}{A_{235}} = 1 - \mathrm{e}^{\lambda_{231} t} = 1 - \mathrm{e}^{-0,213\, t} \tag{3.39b}$$

que proporcionan una curva de concordancia (Fig.3.5). Sin embargo, en caso de la existencia de una relación $\gamma_0 = A_{234}/A_{238}$ distinta a la unidad, los puntos quedarán fuera de esta curva de concordancia, como ocurría en el método $^{230}Th/^{238}U$.

Para ello hay que sustituir (3.39a) por las Ecuaciones (3.18) y (3.14), o en su lugar por la ecuación que resuelve éste sistema de ecuaciones no lineales, la (3.22):

$$\frac{A_{230}}{A_{238}} = \left(1 - \mathrm{e}^{-9,19\, t}\right) + 1,445 \left(A_{234} / A_{238} - 1 \right) \left(1 - \mathrm{e}^{-6,36\, t}\right) \tag{3.40}$$

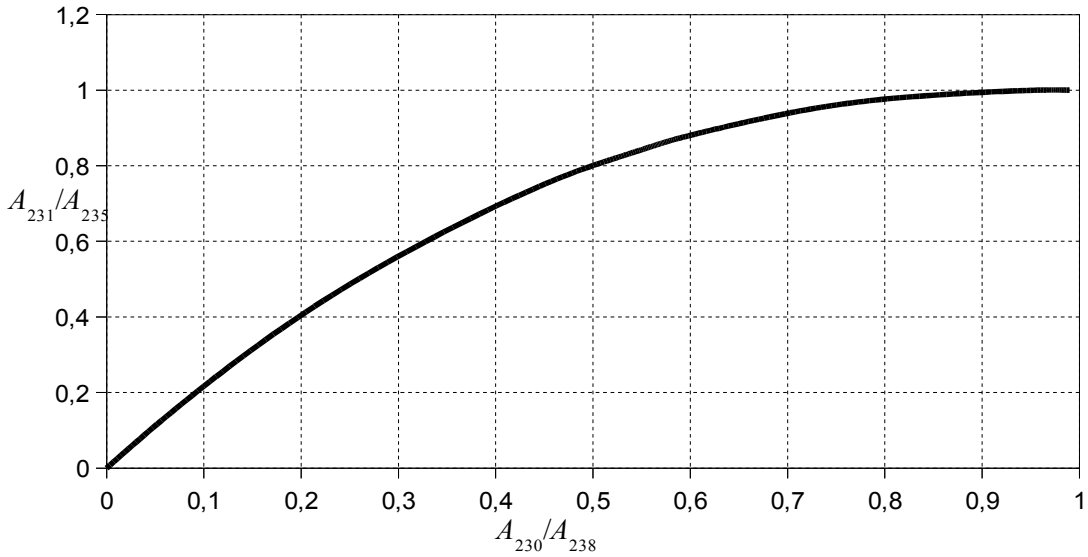


Fig.3.5. Curva de concordia para ^{231}Pa/^{230}Th en la que γ_0 =1.

3.5. LA DATACIÓN EMPLEANDO EL ^{210}Pb

En la serie del ^{238}U, uno de los isótopos en mitad de la cadena es el ^{222}Rn. El radón por tratarse de un gas noble, escapa a la atmósfera, generando una vez allí su descendiente: el ^{210}Pb ($T_{1/2}$=22,6 a). Éste, como consecuencia de las precipitaciones en forma de agua o nieve, se deposita en glaciares, lagos, mares y suelos; siendo absorbido, en este último caso por las plantas y animales.

3.5.1. El esquema de desintegración del ^{210}Pb

El ^{210}Pb sufre desintegración β^- con emisión γ de baja energía. El esquema de desintegración se muestra en la Fig.3.6. Existe una leve discrepancia entre el valor empleado por geólogos ($T_{1/2}$=22,6 a) y físicos y químicos dedicados a la metrología de radionucleidos ($T_{1/2}$=22,2 a). El ^{210}Pb puede detectarse por espectrometría γ a partir del pico en 46,54 keV (4,25%). También, puede determinarse su actividad por espectrometría α, recurriendo al equilibrio secular con el ^{210}Po.

3.5.2. La determinación de la velocidad de sedimentación mediante el ^{210}Pb

La sedimentación del ^{210}Pb seguirá como en casos anteriores la misma ley. Si expresamos el tiempo en años, obtenemos:

$$A_{210} = A_{210}{}^{0} \mathrm{e}^{-0,0307 h/v} \tag{3.41}$$

en la que hallando el logaritmo neperiano a ambos lados de la igualdad, obtenemos:

$$\ln A_{210} = \ln A_{210}{}^{0} - 0{,}0307\, h / v \tag{3.42}$$

Realizando un ajuste lineal a los puntos experimentales, la pendiente de la recta nos proporciona la velocidad de sedimentación en cm a^{-1}:

$$v = 0{,}0307 / m \tag{3.43}$$

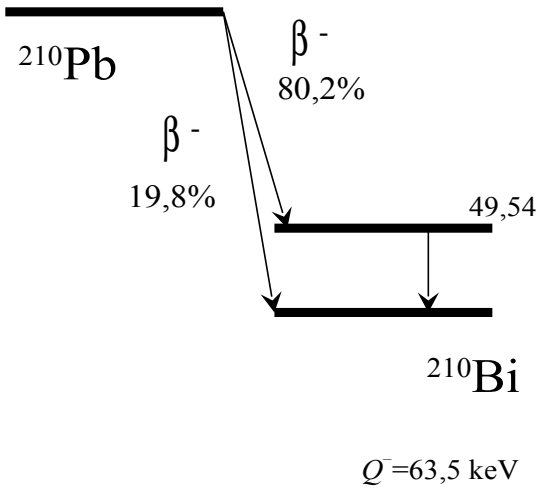


Fig 3.6. Esquema de desintegración del ^{210}Pb

Como ejemplo, consideraremos el cálculo de la velocidad de sedimentación del lago Rockwell (Ohio) (McCall y col., 1984), para el cual se genera una recta ajustada de la forma:

$$\ln A_{210} = 3{,}3029 - 0{,}0369\, h$$

en la que la actividad específica se expresa en pCi g^{-1}. Esta ecuación, según (3.43), lleva a una velocidad de sedimentación de v=0,83 cm a^{-1}.

Otro ejemplo a considerar, es el cálculo de la velocidad de deposición de la nieve en la Antartida (Crozaz et al., 1964), para lo cual se genera la recta ajustada siguiente:

$$\ln A_{210} = 4{,}8961 - 0{,}01044\, h$$

en la que la actividad específica se expresa en dph kg^{-1}. De esta ecuación, y según (3.43), se obtiene la velocidad de deposición de la nieve de v=2,94 cm a^{-1}.

REFERENCIAS

Berkman, P.A., Ku, T.L. (1998) ^{226}Ra/Ba ratios for dating Holocene biogenic carbonates in the Southern Ocean: preliminary evidence for Antarctic coastal mollusc shells. *Chemical Geology* **144**(3-4), 331-334.

Broecker, W.S. (1963) A preliminary evaluation of uranium-series inequilibrium as a tool for absolute age measurement on marine carbonates. *Journal of Geophysical Research* **68**, 2817-2834.

Broecker, W.S., Thurber, D.L., Goddard, J., Ku, T.L., Matthews, R.K., Mesolella, K.J. (1968) Milankovitch hypothesis supported by precise dating of coral reefs and deep-sea sediment. *Science* **159**, 297-300.

Chabaux, F., Othman, O.B., Birk, J.L. (1994) A new Ra-Ba chromatographic separation and its application to Ra mass spectrometric measurement in volcanic rocks. *Chemical Geology* **114**(3-4), 191-197.

Chao, J.H., Niu, H., Chiu, C.Y. Lin, C. (2007) A potential dating technique using 228Th/228Ra for tracing chronosequence of elemental concentrations in plants. *Applied Radiation and Isotopes* **65**(6), 641-648.

Condomines, M. (1978) Age of the Olby-Laschamp geomagnetic polarity event. *Nature* **276**, 257-258.

Cortés-Sánchez, M., Morales-Muñiz, A., Simón-Vallejo, M.D., Lozano-Francisco, M.C., Vera-Pelaez, J.L., Finlayson, C., Rodríguez-Vidal, J., Delgado-Huertas, A., Jimenez-Espejo, F.J., Martinez-Ruiz, F., Martinez-Aguirre, M.A., Pascual-Granged, A.J., Bergada-Zapata, M.M., Gibaja-Bao, J.F., Riquelme-Cantal, J.A., López-Saez, J.A., Rodrigo-Gázmiz, M., Sakai, S., Sugisaki, S., Finlayson, G., Fa, D.A., Bicho, N.F. (2011) Earliest known use of marine resoures by neanderthals. *Plos One* **6**(9), 1-15.

Edwards, R.L., Gallup, C.D., Cheng, H. (2003) Uranium-series dating of marine and lacustrine carbonates. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **52**(1), 363-405.

Eggins, S.M., Grün, R., Malcolm T. McCulloch, Pike, A.W.G., Chappell, J., Kinsley, L., Mortimer, G., Shelley, M., Murray-Wallace, C.V., Spötl, C., Taylor, L. (2005) In situ U-series dating by laser-ablation multi-collector ICPMS: new prospects for Quaternary geochronology. *Quaternary Science Reviews* **24**, 2523-2538.

Goldberg, E.D., Koide, M. (1963) Rates of sediment accumulation in the Indian Ocean. (Eds. J Geiss y E.D. Goldberg, In. Earth Science and Meteoritics, North Holland. Amsterdam) pp. 90-102.

Crozaz, G., Picciotto, E., Dbreuck, W. (1964) Antartic snow chronology with ^{210}Pb. *Journal of Geophyiscal Research* **69**, 2597-2604.

Kobashi, A., Tominaga, T. (1985) ^{228}Ra-^{228}Th dating of plant samples. *The International Journal of Applied Radiation and Isotopes* **36**(7), 547-553.

Kuznetsov, V.Y., Arslanov, K.A., Alekseev, M.N., Pisareva, V.V., Chernov, S.B., Maksimov, F.E., Baranova, N.G. (2002) New age data of bured peat deposits from the site "Fili Park" (Moscow, Russia) by the uranium-thorium dating and laynological analysis and its stratygraphic significance. *Geochronometria* **21**, 41-48.

McCall, P.L., Robbins, J.A., Matisoff, G. (1984) ^{137}Cs and ^{210}Pb transport and geochronologies in urbanized reservoirs with rapidly incerasing sedimentation rates. *Chemical Geology* **44**(1-3), 33-65.

McDermott, F., Grün, R. Stringer, C.B., Hawkesworth, C.J. (1993) Mass-spectrometric U-series dates for Israeli Neanderthal/early modern hominid sites. *Nature* **10**, 252-255.

Miyake, Y., Sugimura, Y, Uchida, T. (1966) Ratio ^{234}U/^{238}U and the uranium concentration in sea water in the western North Pacific. *Journal of Geophyscal Research* **71**, 3083-3087.

Moore, W.S., Key, R.M., Sarmiento, J. (1985) Techniques for precise mapping of ^{226}Ra and ^{228}Ra in the ocean. *Journal of Geophysical Research* **90**, 6983-6994.

Pike, A.W.G.,, Hoffmann, D.L., Garcia-Diea, M., Pettitt, P.B., Alcolea, J., De Balbin, R., González-Sainz, C, de las Heras, C., Lasheras, J.A., Montes, R., Zilhao, J. (2012) U-series dating of paleolithic art in 11 caves in Spain. *Science* **336**, 1409-1413.

Reyes, A.O., Moore, W.S., Stakes, D.S. (1995) ^{228}Th/^{228}Ra ages of a barite-rich chimney from the Endeavour Segment of the Juan de Fuca Ridge. *Earth and Planetary Science Letters* **131**(1-2), 99-113.

Rihs, S., Condomines, M., Sigmarsson, O. (2000) U, Ra, and Ba incorporation during precipitation of hydrothermal carbonates: implications for ^{226}Ra-Ba dating of impure travertines. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**(4), 661-671.

Staubwasser, M., Henderson, G.M. Berkman, P.A., Hall, B.L. (2004) Ba, Ra, Th, and U marine mollusc shells and the potential of 226Ra/Ba dating of Holocene marine carbonate shells. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**(1), 89-100.

Turekian, K.K., Cochran, J.K., Nozaki, Y. (1979) Growth rate of a clam from the Galapagos Rise hotspring field using natural radionuclide ratios. *Nature* **280**, 385-387.

van Beek, P., Sternberg, E., Reyss, J.L., Souhaut, M., Robin, E., Jeandel, C. (2009) ^{228}Ra/^{226}Ra and ^{226}Ra/Ba ratios in the Western Mediterranean Sea: barite formation and transport in the water column. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**(16), 4720-4737.

Zinka, B., Kandlbinder, R., Schupfner, R., Haas, G., Wolfbeis, O.S. Graw, M. (2012) The activity ratio of ^{228}Th to ^{228}Ra in bone tissue of recently deceased humans: a new dating method in forensic examinations. *Anthropologischer Anzeiger* **69**(2), 147-157.

PROBLEMAS

3.1. Los resultados de una muestra de un testigo de sedimento del Océano Indico (Monsoon 49G, 14º27' Sur, 78º03' Este, 5214 m de profundidad) (Goldberg y Koide, 1963), pueden ajustarse a la recta $\ln[^{230}Th]=3{,}76-0{,}0315h$ (h en cm). Calcular la velocidad de sedimentación y el tiempo transcurrido desde la sedimentación a 130 cm de profundidad. Calcular la proporción inicial $[^{230}Th]_0$.

3.2. La muestra O-58 de una estalactita sobre una mano en negativo del Techo de las Manos de la cueva del Castillo (Cantabria), ha proporcionado las relaciones $^{230}Th/^{238}U=0{,}5252$ y $^{234}U/^{238}U=2{,}5774$ en el trabajo de Pike y col. (2012), determinar su edad mínima.

3.3. La muestra O-69 de una estalactita sobre el gran disco rojo de la Galería de los Discos de la cueva del Castillo (Cantabria), ha proporcionado las relaciones $^{230}Th/^{238}U=0{,}7512$ y $^{234}U/^{238}U=2{,}7072$ en el trabajo de Pike y col. (2012), determinar su edad mínima.

3.4. La relación $^{238}Th/^{238}Ra$ en los huesos de un cadáver es 0,6. Averiguar cuantos años lleva muerto el cadáver.

3.5. Calcular la velocidad de sedimentación del lago Rockwell (Ohio) (McCall y col., 1984), para el que se genera una recta ajustada de la forma:

$$\ln A_{210}=3{,}3029-0{,}0369\,h$$

en la que la actividad específica se expresa en pCi g^{-1}. Determinar también $A_{210}{}^{0}$ en Bq g^{-1}.

Capítulo 4

MÉTODOS DE DATACIÓN BASADOS EN LA GENERACIÓN DE ^{4}He

El Sistema Solar está constituido principalmente por gases como el hidrógeno y helio, los cuales se concentran principalmente en el Sol y en los planetas gaseosos. Curiosamente, las atmósferas de planetas como Venus, Marte o la Tierra son muy deficitarias en estos dos elementos en forma gaseosa. La hipótesis al respecto es que el viento solar difundió estos gases hacia el exterior del Sistema Solar, donde se formaron los planetas gaseosos, como Jupiter, Saturno, Urano y Neptuno. No obstante, en la Corteza y Manto terrestres permanecen atrapadas pequeñas cantidades de este material primigenio. A esto hay que añadir el helio radiogénico, formado como consecuencia de las reacciones nucleares. Así, las series del torio y el uranio aportan cantidades significativas de ^{4}He a la Corteza y el Manto, como consecuencia de las emisiones de partículas α, del mismo torio y uranio, y de sus descendientes. Por otro lado, el ^{3}He surge como consecuencia de la desintegración del ^{3}H. No obstante, la proporción del ^{4}He terrestre es claramente favorable (con un 99,99986%) frente al ^{3}He (que es el 0,00014% restante). Esto genera una proporción ^{3}He/^{4}He verdaderamente desventajosa para el ^{3}He, de aproximadamente $1{,}4\times10^{-6}$.

4.1. LA DATACIÓN POR EL MÉTODO (U-Th)/He

El método está basado en el hecho de que ciertos minerales (apatita, hematites[449], zircon, titanita, monacita, magnetita y granate) son capaces de retener el ^{4}He producido en la desintegración de los radionucleidos de la serie del uranio y el torio. Esta retención del gas está radicalmente influenciada por la temperatura y las posibles deformaciones que haya podido sufrir el mineral. Otra causa menor que influye en la disminución de la retención del gas es el daño por radiación en el cristal. Desgraciadamente, Turekian y col. (1970) han demostrado, estudiando 6 huesos del Oligoceno y 3 huesos del Pleistoceno y Plioceno, que el método no es aplicable directamente a huesos fosilizados, puesto que, como se ha podido comprobar, la apatita de los huesos no retiene el gas, y además, en menor medida, los huesos fósiles absorben uranio del ambiente, lo que perturba las medidas. Como excepción, destacaremos el trabajo de Peppe y col. (2007) sobre la aplicación del método U-Th/He a restos fósiles de conodontes[450].

4.1.1. Determinación de la cantidad de helio en función del uranio y torio

Suponiendo que las series del uranio y el torio están en equilibrio, si contamos en número de emisores a de cada una de las series (Fig.2.14), llegamos a que el número de átomos de helio para cada serie viene dado por las expresiones siguientes:

[449] También llamado hematita u oligisto.

[450] Los conodonta son una clase de vertebrados ya extinta. Aunque se trate de vertebrados era blandos y de difícil preservación, excepto los dientes. En 1995 se encontraron en Sudáfrica conodonta en excepcional estado de conservación, en los que han preservado muestras de tejido muscular (Gabbott y col., 1995; Dzik, 2008).

$$N_4 = 8 \times N_{238}\left(e^{\lambda_{238} t} - 1\right) \tag{4.1a}$$

$$N_4 = 7 \times N_{235}\left(e^{\lambda_{235} t} - 1\right) \tag{4.1b}$$

$$N_4 = 6 \times N_{232}\left(e^{\lambda_{232} t} - 1\right) \tag{4.1c}$$

El número total de átomos de ^{4}He de las tres series será la suma de (4.1a), (4.1b) y (4.1c). Por lo general, deseamos conocer la concentración de ^{4}He en μL STP g^{-1} y la concentración de ^{238}U, ^{235}U y ^{232}Th en μg g^{-1} (o ppm). Por tanto, realizaremos el siguiente cálculo:

$$\frac{C\left(^4\mathrm{He}\right)[\mu\,\mathrm{L\ STP\ g^{-1}}] \times N_A}{22{,}4 \times 10^6} = 8 \times \frac{C\left(^{238}\mathrm{U}\right)[\mu\,\mathrm{g\ g^{-1}}]\, N_A \times 0{,}99274}{238{,}03 \times 10^6}\left(e^{\lambda_{238} t} - 1\right)$$

$$+7 \times \frac{C\left(^{235}\mathrm{U}\right)[\mu\,\mathrm{g\ g^{-1}}]\, N_A \times 0{,}0072}{238{,}03 \times 10^6}\left(e^{\lambda_{235} t} - 1\right)$$

$$+6 \times \frac{C\left(^{232}\mathrm{Th}\right)[\mu\,\mathrm{g\ g^{-1}}]\, N_A}{232{,}04 \times 10^6}\left(e^{\lambda_{232} t} - 1\right) \tag{4.2}$$

de donde, sustituyendo las constantes de desintegración radiactiva en Ga^{-1}, resulta:

$$C\left(^4\mathrm{He}\right)[\mu\,\mathrm{L\ STP\ g^{-1}}] = 0{,}747 \times C\left(^{238}\mathrm{U}\right)[\mu\,\mathrm{g\ g^{-1}}]\left(e^{0{,}1551 t} - 1\right)$$

$$+0{,}00474 \times C\left(^{235}\mathrm{U}\right)[\mu\,\mathrm{g\ g^{-1}}]\left(e^{0{,}9848 t} - 1\right)$$

$$+0{,}579 \times C\left(^{232}\mathrm{Th}\right)[\mu\,\mathrm{g\ g^{-1}}]\left(e^{0{,}04947 t} - 1\right) \tag{4.3}$$

Según Faure y Mensing (2005) la ecuación solamente es válida para ciertos minerales muy específicos, como vidrios volcánicos (Graham y col., 1987). Sin embargo, en una gran mayoría de los casos las edades obtenidas deben corregirse por pérdidas de ^{4}He en el mineral. Las pérdidas pueden ser tanto por difusión del gas, como por el hecho de que el recorrido de la partícula α en el material es mayor que éste (Farley y col. 1996). En general, para tener en cuenta el recorrido de las partículas α en función del tamaño del cristal, suele emplearse como corrección el denominador $0<F_T<1$, el cual permite obtener la edad corregida a partir de la edad medida. El denominador de corrección puede proporcionar una edad corregida significativamente mayor que la edad medida.

4.1.3. La difusión del helio en los minerales

Aparte de las pérdidas de helio debidas a un recorrido de las partículas α mayor que el tamaño del cristal, tenemos también las pérdidas por difusión. En este apartado nuestro objetivo será calcular las pérdidas por difusión en función de la temperatura. El coeficiente de difusión D suele definirse como constante de proporcionalidad en la ley de Fick, la cual establece que:

$$J = -D\frac{\partial C}{\partial x} \tag{4.4}$$

Esta ley relaciona el flujo difusivo (o de escape) con la concentración de partículas de helio en un cristal. Viene a expresar que se produce un flujo difusivo de las partículas de helio en aquellos lugares donde existe un gradiente de concentraciones. En la Ecuación (4.4), J es el flujo difusivo, el cual mide la cantidad de helio que pasa a través de una pequeña área en un intervalo de tiempo pequeño y tiene unidades de [mol m^{-2} s^{-1}], C es la concentración en unidades [mol m^3], x establece la posición y D es un coeficiente que indica lo deprisa que se pierde concentración, como consecuencia del gradiente de concentraciones. El coeficiente de difusión D tiene unidades [m^2 s^{-1}] y depende de la densidad, la temperatura y el tamaño del cristal que estemos considerando.[451]

Aplicando el teorema de Stokes a la ley de Fick, la Ecuación (4.4) puede expresarse también de la forma:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{4.5}$$

para la que puede comprobarse que las unidades del coeficiente de difusión siguen siendo las mismas [m^2 s^{-1}].

Para obtener la variación del coeficiente de difusión en función de la temperatura suele recurrirse al experimento. Para ello se utiliza la desgasificación secuencial en vacío, la cual verifica la denominada ecuación de Arrhenius:

$$\frac{D}{r^2} = \frac{D_0}{r^2} \mathrm{e}^{-E_a/RT} \tag{4.6}$$

en la que se ha dividido el coeficiente de difusión por r (el tamaño del cristal) para conseguir unidades de frecuencia [s^{-1}] para el coeficiente D_0/r^2. En la ecuación de Arrhenius, E_a es la energía de activación, R es la constante de los gases perfectos y T es la temperatura absoluta. Para poder trabajar experimentalmente con la ecuación de Arrhenius, es conveniente linealizara. Así pues, hallando el logaritmo neperiano de ambos lados de la igualdad tenemos:

$$\ln\left(\frac{D}{r^2}\right) = \ln\left(\frac{D_0}{r^2}\right) - \frac{E}{RT} \tag{4.7}$$

En este caso la linealización consiste en tomar para el eje de abscisas $1/T$ y para el eje de ordenadas $\ln(D/r^2)$. De esta forma, la pendiente de la recta será:

$$m = -\frac{E}{R} \tag{4.8}$$

y el corte con el eje de ordenadas vendrá dado por $\ln(D_0/r^2)$. Como ejemplo, tenemos la recta ajustada para una muestra de florapatita WSAp_A de (Shuster y Farley, 2009):

$$\ln\left(\frac{D}{r^2}\right) = 5{,}66 - 1{,}5877\left(\frac{10^4}{T}\right)$$

De la pendiente 1,5877 podemos obtener la energía de activación:

$$E_a = -m\,R = 1{,}5877 \times 10^4 \times 8{,}3144 = 1{,}32 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1} = 132 \text{ kJ mol}^{-1}$$

[451] La ley de Fick tiene su ecuación análoga en la ley de Fourier, que expresa lo mismo para el flujo de calor de un sólido, siempre que exista un gradiente de temperaturas $q=-k\,\partial T/\partial x$, donde k es la conductividad térmica.

La temperatura de cierre T_c se define como aquella temperatura por debajo de la cual la difusión del helio en el cristal el despreciable. Para calcular dicha temperatura Dodson (1973) ha propuesto la ecuación:

$$\frac{E_a/R}{\ln\left(\left(ART_c^2 D_0/r^2\right)/\left(E_a\left(dT/dt\right)\right)\right)}-T_c=0 \qquad (4.9)$$

siendo A una constate igual a 55 para cristales de forma esférica y dT/dt la velocidad de enfriamiento, el cual Shuster y Farley (2009) suponen 10ºC Ma^{-1}. Sustituyendo por sus valores numéricos la Ecuación (4.9) obtenemos:

$$\frac{132.000/8{,}3144}{\ln\left(\left(55\times 8{,}3144\times 287{,}1\times T_c^2\right)/\left(132.000\times 10\times 3{,}155\times 10^{-13}\right)\right)}-T_c$$

$$\frac{15.876}{\ln\left(3{,}152\times 10^{11}\times T_c^2\right)}-T_c=\frac{15.876}{26{,}48+2\times\ln\left(T_c\right)}-T_c=0$$

la cual puede resolverse numéricamente empleando el 'WolframAlpha computational knowledge engine' de Mathematica[452], obteniéndose T_c=412,12 K = 412,12-237,15 = 175,97ºC. Éste valor discrepa del proporcionado por Shuster y Farley (2009), que es de 117,2 ºC.

4.1.4. Termocronometría

Las edades obtenidas para la apatita y otros minerales por el método (U-Th)/He permiten analizar los procesos de enfriamiento de las rocas en su evolución hasta su posición actual. Sabemos que la temperatura se incrementa con la profundidad del orden de 20-30ºC km^{-1}. De modo que, para una profundidad de 2 a 3 km, la apatita habrá alcanzado su temperatura de cierre, por lo que no podrá almacenarse ^{4}He en ella. Si una roca emerge como consecuencia de un plegamiento y posterior erosión, dicha roca habrá sufrido un proceso de enfriamiento, el cual permitirá aplicar el método (U-Th)/He para datarla. La termocronometría proporciona el historial de la roca en lo que se refiere a la temperatura función del tiempo. Cualquier estudio termocronométrico por el método (U-Th)/He comienza con la determinación de la proporción de helio en función del uranio y torio presentes. En este tipo de estudios también pueden emplearse alternativamente el método K-Ar o de las trazas de fisión, lo que suele aportar información adicional. Por lo general, la obtención de edades recientes están en correspondencia con una fuerte erosión del terreno (Finnegan y col., 2008; Shuster y col., 2011) o que la muestra es de una profundidad suficiente para que la temperatura del emplazamiento sea mayor que la de cierre (House y col., 1999). Sorprendentemente, en caso de plegamiento, también se conserva el incremento de temperatura con la profundidad. Este hecho queda demostrado en el trabajo de House y col. (1997) sobre las edades (U-Th)/He de la apatita a distintas altitudes del monte Whitney (California), en el que se se observa un decrecimiento lineal de la edad de la apatita con la disminución de la altitud, hasta hacerse cero a una altitud de 1000 m sobre el nivel del mar.

La distribución del helio en el cristal también aporta información sobre el historial térmico de la roca. Por ejemplo, si la distribución del helio es uniforme desde el centro al borde del cristal, esto quiere decir que la muestra ha experimentado pérdidas insignificantes por difusión y por tanto ha sufrido un enfriamiento rápido. Si, por el contrario, existe una disminución de la concentración de helio desde el centro al borde del cristal, esto significa que el enfriamiento ha sido lento o ha

[452] FindRoot[(15876/(26.48+2Ln[x]))-x==0,{x,0.0001}]

sufrido procesos de calentamiento, que han facilitado su difusión. En algunos casos el gradiente de concentración de helio puede medirse directamente por ablación láser. En la mayoría de los casos, sin embargo, este gradiente de concentraciones se mide indirectamente. Una de las técnicas considera bombardear el cristal con protones de alta energía. Las variaciones en las proporciones de $^{4}He/^{3}He$ en etapas sucesivas de calentamiento reflejan el gradiente de concentraciones (Shuster y Farley, 2004; Shuster y col., 2004).

4.1.5. Equipos de medida

Como equipo automatizado en medidas de termocronometría podemos destacar el Alphachron de Australian Scientific Instruments (ASI). Este instrumento integra un modulo láser de diodo de 980 nm para el calentamiento de la muestra, un módulo de purificación del gas y un espectrómetro de masas. Al ^{4}He extraído se le añade un patrón de ^{3}He (spike) para determinar la proporción $^{4}He/^{3}He$ en el espectrómetro de masas.

El contenido de uranio y torio de las muestras desgasificadas puede determinarse en un ICP-MS convencional añadiendo a la disolución muestra patrones (spikes) de ^{235}U y ^{230}Th.

REFERENCIAS

Dodson, M.H. (1973) Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **40**, 259-274.

Dzik, J. (2008) Evolution of morphogenesis in 360-million-year-old conodont chordates calibrated in days. *Evolution and Development* **10**(6), 769-777.

Faure, G., Mensing, T.M. (2005) Isotopes. Principles and applications (Wiley, Hoboken, New Jersey).

Farley, K.A., Wolf, R.A., Silver, L.T. (1996) The effects of long alpha-stopping distances on (U-Th)/He ages. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**(21), 4223-4229.

Finnegan, N.J., Hallet, B., Montgomery, D. R., Zeitler, P.K., Stone, J.O., Anders, A.M., Yuping, L. (2008) Coupling of rock uplift and river incision in the Namche Barwa-Gyala Peri massif, Tibet. Geological Society of America Bulletin 120(1-2), 142-155.

Gabbott, S.E., Albridge, R.J., Theron, J.N. (1995) A giant conodont with preserved muscle tissue from the Upper Ordovician of South Africa. *Nature* **374**, 800-803.

Graham, D.W., Jenkins, W.J., Kurz, M.D., Batiza, R. (1987) Helium isotope disequilibrium and geochronology of glassy submarine basalts. *Nature* **326**, 384-386.

House, M.A., Wernicke, B.P., Farley, K.A., Dimitru, T.A. (1997) Cenozoic thermal evolution of the central Sierra Nevada, California, from U-Th/He thermochronometry. *Earth and Planetary Science Letters* **151**(3-4), 167-179.

House, M.A., Farley, K.A., Kohn, B.P. (1999) An empirical test of helium diffusion in apatite: Borehole data from the Otway basin, Australia. *Earth and Planetary Science Letters* **170**(4), 463-474.

Peppe, D.J., Reiners, P.W.(2007) Conodont (U-Th)/He thermochronology: Initial results, potential, and problems. *Earth and Planetary Science Letters* **258**(3-4), 569-580.

Shuster, D.L., Farlesy, K.A.(2004) ^{4}He/^{3}He thermochronometry. *Earth and Planetary Science Letters* **217**(1-2), 1-17

Shuster, D.L., Farley, K.A. (2009) The influence of artificial radiation damage and thermal annealing on helium diffusion kinetics in apatite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**(1), 183-196.

Shuster, D.L., Farley, K.A., Sisterson, J.M., Burnet, D.S. (2004) Quantifying the diffusion kinetics and spatial distributions of radiogenic ^{4}He in mineral containing proton-induced ^{3}He. *Earth and Planetary Science Letters* **217**(1-2), 19-32.

Shuster, D.L., Cuffey, K.M., Sanders, J.W., Balco, G. (2011) Thermochronometry reveals Hearward Propagation of erosion in an alpine landscape. *Science* **332**, 84-88.

Turekian, K.K., Kharkar, D.P., Funkhouser, J., Schaeffer, O.A. (1970) An evaluation of the uranium-helium method for dating of fossil bones. *Earth and Planetary Science Letters* **7**(5), 420-424.

Zeitler, P.K., Herczeg, A.L., McDougall, I., Honda, M. (1987) U-Th-He dating of apatite: A potential thermochronometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**(10), 2856-2868.

PROBLEMAS

4.1. Según Zeitler y col. (1987) la fluorapatita de Durango (Mexico) tiene para la ecuación de Arrhenius una energía de activación de E_a= 38,5 kcal mol^{-1} y un factor de frecuencia ln (D_0/r^2)= 14,4 s^{-1}. Calcular la temperatura de cierre.

Capítulo 5

MÉTODOS DE DATACIÓN BASADOS EN RADIONUCLEIDOS EXTINTOS

Por radionucleidos extintos entendemos todos aquellos radionucleidos, que una vez inyectados en la nebulosa protosolar,[453] no poseen un periodo de semidesintegración suficientemente largo como para poder perdurar hasta nuestros días. Por lo que se refiere a la nucleosintesis de los radionucleidos extintos, todos aquellos de número atómico menor que el hierro (^{41}Ca, ^{26}Al, ^{60}Fe) los han podido generar procesos de fusión nuclear dentro del mismo sol. Sin embargo, los de número atómico mayor que el hierro (^{107}Pd, ^{129}I, ^{182}Hf, ^{244}Pu) deben tener un origen distinto, probablemente una supernova o una gigante roja próxima a la en su deriva a la explosión (Asymptotic Giant Branch star, AGB star).[454] Para poder dilucidar el origen de los radionucleidos extintos de número atómico alto,[455] Dauphas (2005) ha propuesto múltiples fuentes o una inyección tardía en la nebulosa solar como alternativas. Las pruebas de existencia de estos radionucleidos extintos en general provienen de los meteoritos.

4.1. EL DESCUBRIMIENTO DE J. REYNOLDS

Desde el punto de vista histórico, el descubrimiento del primer radionucleido extinto lo llevó a cabo J. Reynolds analizando la composición isotópica del xenón en el meteorito Richardton (H4). En sus experimentos J. Reynolds se percató que la presencia de ^{129}Xe en el meteorito era demasiado elevada. Como explicación al fenómeno postuló que era el resultado de la desintegración del ^{129}I, abundante en una etapa muy primigenia del meteorito (Reynolds, 1960). Sin embargo, dicha explicación al exceso de ^{129}Xe en el meteorito era una mera hipótesis, y debía demostrarse de algún modo. La demostración vino de parte de Jeffrey y Reynolds (1961), los cuales diseñaron el siguiente experimento. En primer lugar, irradiaron una muestra del meteorito Richardton con un flujo de neutrones, de forma que el ^{127}I estable presente en el meteorito se transformó por activación neutrónica en ^{128}I. Éste radionucleido se desintegra el 93,10% de las veces emitiendo una partícula β^-, pasando al nucleido estable ^{128}Xe. El proceso tiene lugar rápidamente, puesto que el periodo de semidesintegración del ^{128}I es de 25 min. Como segundo paso, colocaron la muestra irradiada en la línea de purificación previa al espectrómetro de masas, y la calentaron en etapas sucesivas. El resultado fue el esperado. Pudieron medir el ^{128}Xe resultante de la desintegración del ^{128}I, a la misma

[453] La nebulosa protosolar estaba constituida por una nube de gas de hidrógeno, gravitacionalmente inestable, que se aglutinó formando finalmente el Sol. Posteriormente a la formación del Sol se extendió un disco de gas y polvo, en la que se encontraban los isótopos masivos, denominado nebulosa solar. Del posterior aglutinameniento de esta nebulosa, surgieron los planetas como la Tierra o Marte, que paulatinamente fueron absorbiendo el resto de objetos (planetesimales) que encontraron a lo largo de su órbita.

[454] El AGB es el último tramo en la evolución de las estrellas de masa pequeña a mediana (de 0,6 a 10 masas solares) hacia una gigante roja. Se caracteriza por un núcleo de carbono y oxigeno, y sucesivas capas exteriores en las que se fusionan los elementos más ligeros formado otros más pesados.

[455] Los isótopos pesados formados en una estrella AGB siguen un proceso denominado s-process (slow process), mientras que los formados como resultado de una supernova siguen un r-process (rapid process). En ambos casos, la generación de isótopos pesados es consecuencia de la captura de neutrones. Éstos núcleos ricos en neutrones son inestables, por lo que, después de sucesivas desintegraciones, se transforman en elementos de número atómico mayor.

temperatura que el exceso de ^{129}Xe en la muestra primitiva, mientras que el xenón que no era de origen radiogénico se detectaba a una temperatura distinta. La conclusión era obvia, el xenón de origen radiogénico ocupaba la misma posición en la red cristalina independientemente de su procedencia a partir de la desintegración del ^{128}I o del ^{129}I.

Las consecuencias de este descubrimiento son eminentemente dos. La primera tiene que ver con el hecho de que los elementos pesados tuvieron que sintetizarse en el transcurso de 5-10 periodos de semidesintegración del ^{129}I. Puesto que el periodo se semidesintegración del ^{129}I es de 15,7 Ma, el proceso debió suceder en un tiempo relativamente corto de 78-157 Ma. La segunda consecuencia es que el estudio de los radionucleidos extintos constituye una herramienta indispensable para comprender el periodo de formación de los meteoritos e incluso de planetas como la Tierra o Marte.

4.2. DATACIONES A PARTIR DEL MÉTODO DEL YODO-XENON

Supongamos un periodo de tiempo en que tuvo lugar la nucleosíntesis de ^{129}I, al que siguió su inyección en la nebulosa solar. Proponemos como inicio o tiempo cero la fecha en que dejó de sintetizarse el ^{129}I. A partir, de ese momento, juega un papel primordial la ley de desintegración radiactiva, la cual expresa que después de un tiempo t, el número de átomos de ^{129}I viene dado por:

$$N_{129} = N_{129}^{0}\, \mathrm{e}^{-\lambda_{129} t} \tag{5.1}$$

Consideremos ahora que dos meteoritos A y B han incorporado de la nebulosa solar ^{129}I a sus estructuras en proporciones K_A y K_B en las fechas t_1 y t_2. En los momentos de la incorporación del ^{129}I se verificará:

$$N_{129} = K_A\, N_{129}^{0}\, \mathrm{e}^{-\lambda_{129} t_1} \tag{5.2a}$$

y

$$N_{129} = K_B\, N_{129}^{0}\, \mathrm{e}^{-\lambda_{129} t_2} \tag{5.2b}$$

Si suponemos que en el mismo instante en que se incorporó el ^{129}I, también lo hizo el único isótopo estable del yodo, el ^{127}I, podemos escribir (5.2a) y (5.2b) de la forma:

$$[^{129}\mathrm{I}]_A = [^{129}\mathrm{I}]_A^{0}\, \mathrm{e}^{-\lambda_{129} t_1} \tag{5.3a}$$

y

$$[^{129}\mathrm{I}]_B = [^{129}\mathrm{I}]_B^{0}\, \mathrm{e}^{-\lambda_{129} t_2} \tag{5.3b}$$

en donde [X] denota la concentración del isótopo X en relación a ^{127}I, y donde como vemos han desaparecido las proporciones K_A y K_B, puesto que suponemos que la incorporación al meteorito tuvo lugar en la misma proporción con el ^{127}I que con el ^{129}I. Puesto que $[^{129}\mathrm{I}]_A^{0}$ y $[^{129}\mathrm{I}]_B^{0}$ son las proporciones de ^{129}I frente a ^{127}I al final de la nucleosíntesis, no parece descabellado suponer que dichas proporciones eran las mismas en toda la nebulosa solar, y por tanto en ambos meteoritos. Por tanto,

$$\frac{[^{129}\mathrm{I}]_A}{[^{129}\mathrm{I}]_B}=\mathrm{e}^{\lambda_{129}(t_2-t_1)} \tag{5.4}$$

De esta forma, conociendo $[^{129}\mathrm{I}]_A/[^{129}\mathrm{I}]_B$ es posible determinar el lapso de tiempo entre la formación de los dos meteoritos t_2-t_1. El problema es conocer la relación $[^{129}\mathrm{I}]_A/[^{129}\mathrm{I}]_B$ en el momento de la formación del meteorito. Sabemos que, a día de hoy, el $N(^{129}\mathrm{I})$ en el momento de la formación del meteorito es igual al $N_{\mathrm{rad}}(^{129}\mathrm{Xe})$ de origen radiogénico. Por tanto,

$$[^{129}\mathrm{I}]_{A,B}=[^{129}\mathrm{Xe}]^{\mathrm{rad}}_{A,B}=p_{A,B}\left(\frac{^{129}\mathrm{Xe}_{\mathrm{rad}}}{\mathrm{Xe}}\right)p_{A,B}\left(\frac{\mathrm{Xe}}{\mathrm{I}}\right) \tag{5.5}$$

en la que, como vemos, únicamente precisamos saber la proporción de ^{129}Xe de origen radiogénico respecto al total de xenón y la proporción total de los dos elementos xenón y yodo.

4.2. DATACIONES DESTACABLES A PARTIR DE OTROS RADIONUCLEDOS EXTINTOS

Entre las parejas padre-hijo de radionucleidos extintos destacaremos la pareja samario-neodimio (^{146}Sm-^{142}Nd). Descubierta por Lugmair y col. (1975) en el meteorito Juvinas, ha permitido datar en que fecha, a comienzos de la formación del Sistema Solar, se diferenció el Manto de la Corteza en la Tierra (Caro y col., 2003). También es de destacar la pareja hafnio-wolframio (^{182}Hf-^{182}W), descubierta por Harper y Jacobsen (1994), que ha permitido datar la diferenciación del Manto y el Núcleo terrestres (Kleine y col., 2002) y de la Tierra y la Luna (Kleine y col., 2005). La datación de la diferenciación del Manto y el Núcleo terrestre ha podido llevarse a cabo gracias a que el hafnio es un elemento litofilo, el cual se concentra en la Corteza y el Manto, mientras que el wolframio es un elemento siderófilo, con afinidad por el Núcleo metálico. Si la formación del Núcleo tuvo lugar antes de la completa desintegración del ^{182}Hf (menos de 32 Ma), el Manto debe ser hoy en día rico en ^{182}W, como en realidad ocurre al compararse con las condritas.

Otra pareja de interés destacado, por su influencia en la diferenciación y fusión térmica de los planetisimales,[456] es la de aluminio-magnesio (^{26}Al-^{26}Mg). Ésta pareja no pudo identificarse hasta el análisis de ciertas formas de solidificación primitivas halladas en el meteorito Allende, las denominadas inclusiones refractarias[457] ricas en calcio y aluminio (calcium-aluminium refractory inclusions, CAI) (Lee y col., 1976). La representación de las medidas en el CAI del meteorito Allende se llevaron a cabo teniendo en cuenta la ecuación:

$$[^{26}\mathrm{Mg}]_{tot}=[^{26}\mathrm{Mg}]^0_{nrad}+[^{26}\mathrm{Al}]^0_{rad} \tag{5.6}$$

en la que [X] representa la proporción del isótopo X frente al ^{24}Mg. La Ecuación (5.6) viene a decirnos que la concentración de ^{26}Mg que podamos medir en la actualidad es la suma de las concentraciones del ^{26}Mg inicial sin origen radiogénico y el ^{26}Al inicial desintegrado. Los puntos experimentales pueden ajustarse a un recta valiéndose de la concentración de isótopo estable ^{27}Al, de tal forma que:

$$[^{26}\mathrm{Mg}]_{tot}=[^{26}\mathrm{Mg}]^0_{nrad}+p_0\left(\frac{^{26}\mathrm{Al}}{^{27}\mathrm{Al}}\right)[^{27}\mathrm{Al}]^0 \tag{5.7}$$

[456] Los planetesimales son objetos sólidos formados en la nebulosa solar, los cuales pueden considerarse como precursores de los planetas.
[457] Un material se dice refractario cuando mantiene su estructura con la acción de las altas temperaturas.

la pendiente de la recta es $p_0(^{26}Al/^{27}Al)$ y el corte con el eje de ordenadas es $[^{26}Mg]^0_{nrad}$.

Un radionucleido extinto de especial interés es el ^{60}Fe. Éste radionuleido tiene la particularidad de que se desintegra en una cadena triple $^{60}Fe \rightarrow ^{60}Co \rightarrow ^{60}Ni$, en la que se encuentra presente el ^{60}Co. Éste radionucleido, en su desintegración, emite dos fotones γ característicos de 1,17 MeV y 1,33 MeV, los cueles permiten identificar la nucleosíntesis del ^{60}Fe en cualquier sistema solar en formación de la Galaxia. El ^{60}Fe, junto al ^{26}Al, han sido reconocidos como las principales fuentes de calor en la nebulosa solar, donde estuvieron implicados, por tanto, en la fusión de los planetesimales en las primeras fases de la formación del Sistema Solar.

La pareja de radionucleidos paladio-plata (^{107}Pd-^{107}Ag), descubierta por Kelly y Wasserburg (1978) en el meteorito Santa Clara, ha permitido conocer que la diferenciación de los meteoritos de hierro se realizó en fechas relativamente recientes de la formación del Sistema Solar.

Existen otros muchos radionucleidos extintos, en los que el exceso en el nucleido hijo ha sido estudiado en distintos meteoritos. Destacamos los trabajos sobre las parejas: manganeso-cromo (^{53}Mn-^{53}Cr) (Birk y Allegre, 1985; Nyquist y col., 2001; Birck y col., 1999), neobio-zirconio (^{92}Nb-^{92}Zr) (Harper, 1996; Schönbachler y col., 2002) y plomo-talio (^{205}Pb-^{205}Tl) (Nielsen y col., 2006).

REFERENCIAS

Birck, J.L., Allegre, C.J. (1985) Evidence for the presence of ^{53}Mn in the early solar-system. *Geophysical Research Letters* **12**, 745-748.

Birck, J.L., Rotaru, M. Allegre, C.J. (1999) ^{53}Mn-^{53}Cr evolution off the early solar system. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**(23-24), 4111-4117.

Caro, G., Bourdon, B., Birck, J.L., Moorbath, S. (2003). ^{146}Sm-^{142}Nd evidence for early differentiation of the Earth's mantle. *Nature* **423**, 428-432.

Dauphas, N. (2005) Multiple sources or late injection of short-lived r-nuclides in the early solar system? *Nuclear Physics A* **758**, 757c-760c.

Jeffrey, P.M., Reynolds, J.H. (1961). Origin of excess ^{129}Xe in stone meteorites. *Journal of Geophysical Research* **66**, 3582-3583.

Harper, C.L. (1996) Evidence for ^{92g}Nb in the early solar system and evaluation of a new p-process cosmochronometer from ^{92g}Nb/^{92}Mo. *Astrophysical Journal* **466**, 437-456.

Harper, C.L., Jacobsen, S.B. (1994) Investigation of ^{182}Hf-^{182}W systematics. 25th Lunar and Planetary Science Conference **25**, 509-510.

Kelly, W.R., Wasserburg, G.J. (1978) Evidence for the existence of ^{107}Pd in the early Solar System. *Geophysical Research Letters* **5**, 1079-1082.

Kleine, T., Münker, C., Mezgere, K., Palme, H. (2002) Rapid accretion and early core formation on asteroids and the terrestrial planets from Hf-W chronometry. *Nature* **418**, 952-955.

Kleine, T., Palme, H., Mezger, K., Halliday, A.N. (2005) Hf-W chronometry of lunar metals and the age and early differentiation of the Moon. *Science* **310**, 1671-1674.

Lee, T., Pasanastassiou, D.A., Wasserburg, G.J. (1976) Demonstration of ^{26}Mg excess in Allende and evidence for ^{26}Al. *Geophysical Research Letters* **3**, 109-112.

Lugmair, G.W., Scheinin, N.B., Marti, K. (1975) Search for extinct ^{146}Sm. I. The isotopic abundance of ^{143}Nd in the Juvinas meteorite. *Earth and Planetary Science Letters* **27**(1), 79-84.

Nielsen, S.G., Rehkäper, M., Halliday, A.N. (2006) Large thallium isotopic variations in iron meteorites and evidence for lead-205 in the early solar system. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**(10), 2643-2657.

Nyquist, L., Lindstrom, D., Mittlefehldt, D. Shih, C.Y., Wiesmann, H., Wentworth, S., Martinez, R. (2001) Magnese-chromium formation intervals for chondrules from the Bishunpur and Chainpur meteorites. *Meteoritics and Planetary Science* **36**, 911-938.

Reynolds, J.H. (1960) Determination of the age of the elements. *Physical Review Letters* **4**, 8-10.

Shönbachler, M., Rehkämper, M., Halliday, A.N., Lee, D.C., Bourot-Denise, M., Zanda, B., Hattendorf, B., Günther, D. (2002) Niobium-zirconium chronometry and early solar system development. *Science* **295**, 1705-1708.

PROBLEMAS

5.1. La relaciones $^{129}I/^{127}I$ medidas en los meteoritos Karoonda y Saint-Séverin es de $1{,}3\times10^{-4}$ y $0{,}8\times10^{-4}$, respectivamente ¿Cuál es la diferencia de edad entre los dos meteoritos?

Capítulo 6

MÉTODOS DE DATACIÓN BASADOS EN DAÑO POR RADIACIÓN

6.1. DATACIÓN POR TERMOLUMINISCENCIA (TL)

La termuluminiscencia de ciertos minerales, como el cuarzo, el feldespato, el silex o la calcita, expresa la propiedad que tienen éstos minerales de emitir luz al calentarlos. La utilidad de la termomoluminiscencia en lo que se refiere a la datación tiene que ver con el hecho de que la luz emitida es proporcional a la dosis de irradiación que ha recibido el mineral previamente. Supongamos una pieza de cerámica antigua. En su fabricación se seleccionó una arcilla de calidad que contenía pequeñas cantidades de mineral de cuarzo junto, posiblemente trazas de uranio y torio, los cuales irradiaron el cuarzo de la arcilla hasta convertirlo en termoluminiscente. Una vez moldeada la pieza, ésta se sometió a cocción a temperatura elevada, de tal forma que el cuarzo emitió toda su luz, dejando la dosis por irradiación acumulada en el mineral a cero. Con el paso de los años, en la pieza cerámica comenzó a irradiarse el cuarzo, debido a las trazas de uranio y torio atrapadas en la misma pieza. Asimismo, como sucede en la mayoría de los casos, la pieza pudo quedar enterrada, en su totalidad o bien fragmentada en algún emplazamiento durante siglos o incluso milenios, con lo que la irradiación recibida por el cuarzo pudo ser mayor como consecuencia de la radiactividad natural del terreno.

Una vez hallada la pieza, puede recurrirse al calentamiento del cuarzo contenido en ésta, para determinar la dosis total recibida a través de los años por termoluminiscencia. Si conseguimos averiguar la dosis anual recibida por la pieza, el cociente nos proporcionará la edad de de la pieza. Es decir,

$$\text{Edad (años)} = \frac{\text{Dosis total acumulada}}{\text{Dosis anual}} \tag{6.1}$$

6.1.1. Mecanismo físico básico de la termoluminiscencia

El mecananismo del proceso de termoluminisciencencia puede entenderse únicamente desde el punto de vista de la teoría de bandas de sólidos aislantes. Un aislante puro posee dos bandas energéticas primordiales: una banda de valencia que puede estar casi completamente llena y más arriba, en energías, una banda de conducción, prácticamente libre de electrones. Entre ambas bandas existe un una zona prohibida de energía E_g, en el que no pueden acomodarse electrones o huecos. En el caso de que existan impurezas o defectos en el cristal, los electrones y los huecos pueden alojarse en determinados niveles de energía en zona prohibida denominados trampas. Uno de los niveles trampa más conocidos son los centros-F, o vacantes de iones, las cuales se producen después de que el cristal ha atrapado uno o varios electrones, dependiendo de la carga del ion perdido. Los electrones en los centros-F tienden a absorber luz, de tal forma que un cristal

transparente puede adquirir una tonalidad coloreada en el caso de que sus centros-F sean numerosos.[458] Puesto que la electronegatividad del cristal debe mantenerse, por cada electrón capturado en un nivel trampa, debe producirse un hueco, el cual tiene que permanecer confinado en un nivel trampa para huecos. Los centros-V son otro tipo de centros basados en un hueco atrapado por dos iones negativos, los cuales se desplazan significativamente de su posición inicial. Estos centros se caracterizan por absorber luz en la zona ultravioleta del espectro electromagnético.

En general, las radiaciones ionizantes son responsables de dos efectos: de la inducción de defectos con la creación de niveles trampa, tanto de electrón como de hueco; y de la repoblación por electrones libres de la banda de conducción, así como por huecos de la banda de valencia. Ambos efectos están implicados directamente en su efectividad para crear sucesos de termoluminiscencia. Una condición necesaria para que un mineral sea eficaz para realizar dataciones por termoluminiscencia es que los niveles trampa sea profundos, es decir, que se encuentren suficientemente lejos de la banda de conducción, y no se vacíen de electrones fácilmente.

Calentando el mineral, la red cristalina se pone en vibración, por lo que hace falta una energía mínima E, para que el electrón o hueco abandone el nivel trampa y pase a la banda de conducción o de valencia, respectivamente. Una vez allí, tanto los electrones como los huecos pueden moverse libremente por la red cristalina. En un momento dado, éstos electrones libres alcanzan los centros de luminiscencia, poblados por huecos, emitiéndose luz en un proceso de recombinación. La intensidad de la luz emitida depende de la tasa de recombinación de electrones y huecos en el centro de luminiscencia. Puesto que la probabilidad escape de los electrones o huecos de los niveles trampa esta gobernada por la frecuencia de vibración de la red s (en s^{-1}) y la energía E de escape (en eV), según Randall y Wilkins (1945) tenemos que la intensidad de luz $I(t)$ viene dada por la ecuación diferencial:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = n\,s \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) \tag{6.2}$$

en la que n es la concentración de electrones atrapados para un tiempo t determinado, k_B es la constante de Boltzmann ($8{,}617\times10^{-5}$ eV K^{-1}) y T es la temperatura absoluta.[459]

Experimentalmente, para calentar el mineral, suele emplearse un sistema de calentamiento lineal con el tiempo, en el que la temperatura T crece según la ecuación:

$$T = T_0 + \beta\, t \tag{6.3}$$

En ese caso, la Ecuación (6.2) puede transformarse en:

$$I(T) = -\frac{dn}{dT}\frac{dT}{dt} = -\beta\frac{dn}{dT} = n\,s \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) \tag{6.4}$$

De esta, conociendo la concentración inicial de trampas n_0, se obtiene como solución para la derivada de la concentración de trampas respecto a la temperatura absoluta:

$$I(T) = n_0 s \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) \exp\left[\frac{-s}{\beta}\int_{T_0}^{T} \exp\left(\frac{-E}{k_B T'}\right) dT'\right] \tag{6.5}$$

[458] Una forma de producir centros-F es calentar el cristal en una atmósfera rica en el metal constituyente. Por ejemplo, si un cristal de cloruro sódico (NaCl) se calienta en una atmósfera de sodio, el exceso de iones sodio incorporados al cristal, generará vacantes en el cloro, de forma que estos puedan sustituirse por electrones. La otra forma de producir centros-F es, por supuesto, aplicando radiaciones ionizantes.

[459] La Ecuación (6.2) constituye el proceso de termoluminiscencia de primer orden (el más simple). Existen otros procesos más complejos (de segundo y tercer orden) que pueden consultarse en la monografía de Pagonis y col. (2006).

la cual representa la ecuación de primer orden de un pico de luminiscencia (glow peak). Ésta, como puede apreciarse, depende del coeficiente de calentamiento lineal β. Su forma, después de calcular numéricamente la integral entre corchetes[460], es la mostrada por la Fig.6.1b.

La emisión de luz por termoluminiscencia se diferencia de la de incandescencia en que no es continua en el tiempo, depende de la población de huecos en el centro de luminiscencia. Conforme aumenta la temperatura, la población de huecos en el centro de luminiscencia, en un material termoluminiscente, permanece bastante constante (no se emite prácticamente luz). A partir de una temperatura determinada, se produce un número apreciable de recombinaciones electrón-hueco (y por tanto un pico de emisión de luz). Una vez acontecidas estas recombinaciones, el número de huecos volverá a ser prácticamente nulo, y no existirá emisión luminosa aunque se aumente la temperatura. El proceso se encuentra sintetizado en la Fig. 6.1a. Dicha representación, que es la solución de la Ecuación diferencial (6.4), puede obtenerse numéricamente recurriendo a iteraciones sucesivas del tipo:

$$n(T+\Delta T)=n(T)+n(T)s\exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right)\frac{\Delta T}{\beta} \qquad (6.6)$$

Los picos de luminiscencia no suelen aparecer aislados. Así el espectro de luminiscencia normalmente se compone de una combinación de picos solapados, los cuales pueden dar un aspecto al espectro similar a la de la Fig. 6.2 (Pagonis y col., 2001). Debemos añadir que los parámetros que contribuyen mayormente al desplazamiento de los picos de luminiscencia con la temperatura son la energía de activación E, la frecuencia de vibración en la red s y el calentamiento lineal β. Existen programas de ordenador para conseguir la deconvolución de una curva de lumininiscencia en sus picos correspondientes. Destacaremos el programa Glow Curve Deconvolution GCD desarrollado por J.M. Gomez-Ros y A. Delgado en el Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) (Bos y col., 1993; 1994).

Debemos recalcar que la termoluminiscencia no encuentra únicamente aplicación en la datación de cerámicas de origen arqueológico. Se trata de una técnica dosimétrica plenamente establecida. En la dosimimetría por termoluminiscencia se han desarrollado dosímetros basados en materiales cristalinos dieléctricos artificiales, los cuales contienen impurezas o activadores, que proporcionan los niveles energéticos para las trampas de electrones y huecos, así como para los centros de luminiscencia. Este tipo de dosímetros son indispensables para el personal profesionalmente expuesto a las radiaciones ionizantes, con objeto de conocer si en su trabajo diario han recibido dosis inaceptables. Uno de los materiales más conocidos usados en dosimetría por termoluminiscencia es el fluoruro de litio (LiF) activado con magnesio, cobre o fósforo. En general, los dosimetros construidos con materiales artificiales se conocen comúnmente por el nombre de fósforos. La sensibilidad a la radiación de los fósforos es aproximadamente cinco ordenes de magnitud más eficiente que la de los minerales termoluminiscentes de origen natural, como el cuarzo. Es más, la aplicación de uno u otro debe ser de rangos temporales muy diferentes. Mientras en los fósforos suele medirse la dosis poco después de su irradiación (unos meses más tarde a lo sumo), en los minerales termoluminiscentes de aplicación en arqueología debe ser factible la medida de la dosis miles de años después de la irradiación. En esencia, en el cuarzo las trampas de electrones deben ser resistentes al paso del tiempo.

A muchos de los fósforos se les practica el denominado proceso de templado (annealing), por el que el material empleado como fósforo se calienta en un horno y posteriormente se enfría bajo condiciones ideales características del material. De esta forma, el dosímetro puede tener una eficiencia mucho mayor bajo ciertas condiciones de templado que bajo otras. Así pues, si el material es una novedad, este deberá someterse a un estudio pormenorizado, con el fin de conocer cuales son las condiciones de templado ideales. Un ejemplo de un estudio de estas características es

[460] Dicha integral no tiene primitiva.

el realizado por Singh y col. (2009) en el que se investiga el mejor templado del sulfato de bario activado con praseodimio ($BaSO_4$:Pr).

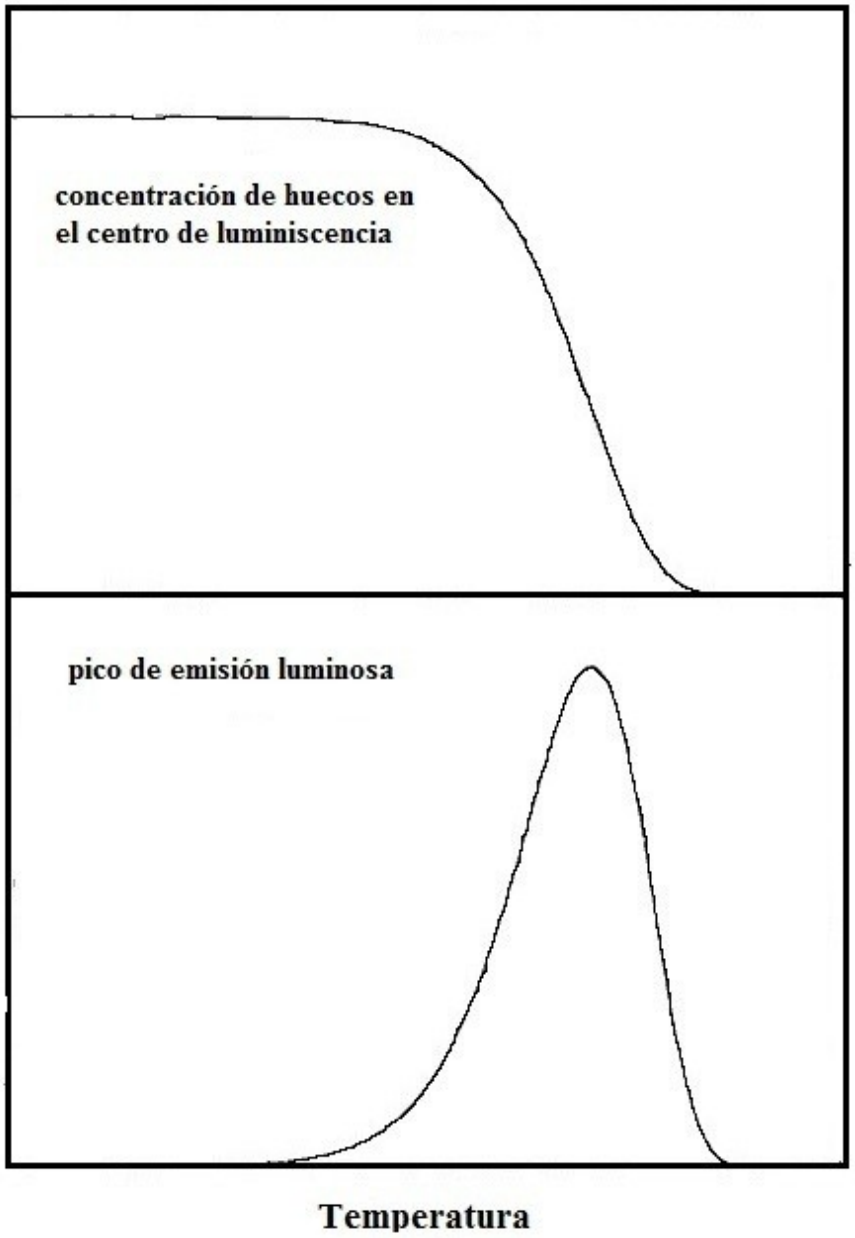


Fig.6.1. (a) distribución de huecos en los centros de luminiscencia dependiendo de la temperatura, (b) Forma característica del pico de emisión luminosa como consecuencia de la recombinación de los huecos en el centro de luminiscencia.

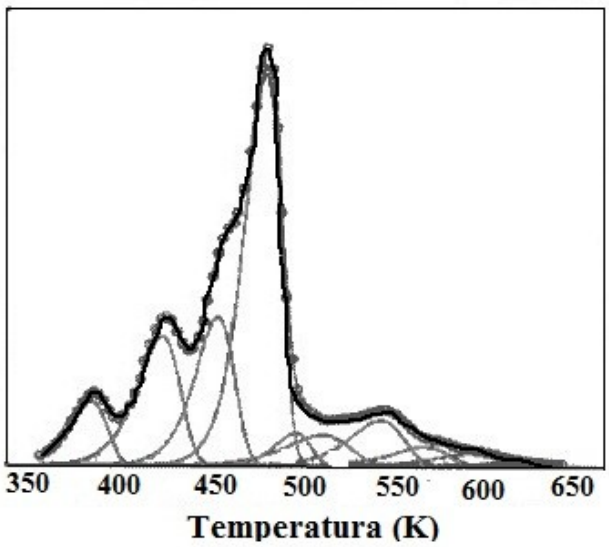


Fig.6.2. Solapamiento de diversos picos de luminiscencia del fósforo fluoruro de litio. La deconvolución de los picos conforman la curva de brillo por termoluminiscencia

6.1.2. Características del pico de luminiscencia

Como hemos visto, la ecuación representativa del pico de luminiscencia en un proceso termoluminiscente de primer orden es (6.5). En esta ecuación aparece la integral:

$$\int_{T_0}^{T} \exp(-E/k_B T')dT' = F(T,E) - F(T_0,E) \tag{6.7}$$

La integral puede resolverse integrando por partes. Resolvamos primeramente:

$$F(T,E) = \int_0^T \exp\left(\frac{-E}{k_B T'}\right)dT' \tag{6.8}$$

para ello realizaremos los cambios de variable $a=E/k_B$, $x=T'$ $y=a/x$, e integraremos por partes:

$$F(T,E) = \int_0^T e^{-ax}dx = -a\int_0^{a/T}\frac{e^{-y}}{y^2}dy = T\left(\frac{T}{a}\right)e^{-a/T} + 2a\int_0^{a/T} y^{-3}e^{-y}dy \tag{6.9}$$

Volviendo a integrar por partes llegamos a:

$$F(T,E) = T\left(\frac{T}{a}\right)e^{-a/T} - 2T\left(\frac{T}{a}\right)^2 e^{-a/T} - a\times 3!\times\int_0^{a/T} y^{-4}e^{-y}dy \tag{6.10}$$

Integrando ahora por partes *N* veces, obtenemos:

$$F(T,E)=T\,\mathrm{e}^{-a/T}\sum_{n=1}^{N}\left(\frac{T}{a}\right)^{n}(-1)^{n+1}+n!+a(N+1)!(-1)^{N+1}\int_{0}^{a/T}y^{-N-2}e^{-y}\,dy \tag{6.11}$$

Puesto que la integral del segundo término tiende a cero cuando N tiende a infinito, concluimos que (Kitis y col., 1998):

$$F(T,E)=T\exp(-E/k_B T)\sum_{n=1}^{\infty}\left(\frac{k_B T}{E}\right)(-1)^{n+1}n! \tag{6.12}$$

Tomando únicamente los dos primeros términos de la serie tenemos:

$$F(T,E)\simeq\frac{k_B T}{E}\exp(-E/k_B T)\left(\frac{1-2\mathrm{k}_B T}{E}\right) \tag{6.13}$$

Nuestra objetivo es expresar la ecuación del pico de luminiscencia $I(T)$ en función de tres parámetros que puedan contrastarse con el experimento. El primero de ellos es la temperatura T_M, indicadora del punto donde se encuentra el máximo del pico de luminiscencia. El segundo es la intensidad máxima del pico, I_M. Por último, el tercero es la energía de activación E.

Para obtener la posición del máximo T_M debemos derivar la Ecuación del pico (6.5) respecto a T e igualarla a cero. Como resultado se obtiene (Pagonis y col., 2006):

$$\frac{\beta E}{k_B T_M^2}=s\exp\left(\frac{-E}{k_B T_M}\right) \tag{6.14}$$

lo cual indica claramente que los parámetros responsables del desplazamiento del pico son, como ya mencionamos, E, s y β.

Juntando ahora las Ecuaciones (6.5), (6.13) y (6.14) se llega a:

$$I(T)=I_M\exp\left[1+\frac{E}{k_B T}\frac{T-T_M}{T_M}-\frac{T^2}{T_M^2}\left(1-\frac{2\mathrm{k}_B T}{E}\right)\exp\left(\frac{E}{k_B T}\frac{T-T_M}{T_M}\right)-\frac{2\mathrm{k}_B T_M}{E}\right] \tag{6.15}$$

6.1.3. Método de recombinación isoterma

Hemos visto como el proceso de calentamiento de un material termolumiscente puede ser lineal según la ecuación: $T=T_0+\beta t$. Sin embargo, también es frecuente realizar sobre la muestra un calentamiento rápido hasta una temperatura específica, para posteriormente mantener la muestra a temperatura constante durante un intervalo de tiempo determinado que permita la recombinación de electrones y huecos. A la representación de la intensidad de emisión luminosa en función del tiempo a temperatura constantes se denomina curva de recombinación isoterma (isothermal decay curve).

Las curvas de recombinación isoterma para picos de primer orden suelen seguir la siguiente función exponencial:

$$I=I_0\exp\left[-s\exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right)t\right] \tag{6.16}$$

cuya notación puede simplificarse haciendo uso del concepto de vida media τ. Así pues:

$$I = I_0 \mathrm{e}^{-t/\tau} \tag{6.17}$$

siendo

$$\tau = \frac{1}{s} \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) \tag{6.18}$$

El método de recombinación isoterma tiene interés puesto que permite obtener experimentalmente la energía de activación E. Para conseguirlo, se aplica el denominado método de Garlick y Gibson (1948), en el cual se integra la Ecuación (6.16) a diferentes tiempos, dejando la temperatura T constante:

$$I_0 = n_0 \tag{6.19a}$$

$$I_{t_1} = n_1 = n_0 \exp(-t_1/\tau) \tag{6.19b}$$

….

$$I_{t_n} = n_n = n_0 \exp(-t_n/\tau) \tag{6.19c}$$

De ellas podemos obtener los siguientes cocientes:

$$\ln\left(\frac{I_{t_1}}{I_0}\right) = \frac{-t_1}{\tau} \tag{6.20a}$$

….

$$\ln\left(\frac{I_{t_n}}{I_0}\right) = \frac{-t_n}{\tau} \tag{6.20b}$$

Realizando gráficas de $\ln(I_{t_i}/I_0)$ en función de t_i, se obtienen rectas de pendiente $-1/\tau$ para una determinada temperatura T. Aplicando el método para distintas temperaturas T_i, podemos obtener distintas pendientes de la forma:

$$m_i = \frac{-1}{\tau_i} = -s \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) \tag{6.21}$$

La Expresión (6.21) se puede linealizar, escribiéndola de la forma:

$$\ln(m_i) = \ln(-s) - \frac{E}{k_B T_i} \tag{6.22}$$

de donde representando $\ln(m_i)$ en función de $1/T_i$ se obtiene una recta cuya pendiente es $-E/k_B$. Puesto que el término $\ln(-s)$ resulta ser un valor incómodo, debido a que la frecuencia de vibración

de la red s es siempre un valor positivo, suele recurrirse al artificio de eliminarlo. Para ello se consideran únicamente dos temperaturas constantes T_1 y T_2, con pendientes correspondientes m_1 y m_2 según (6.21), para las que resulta:

$$E = \frac{k_B T_1 T_2}{(T_1 - T_2)} \ln\left(\frac{m_1}{m_2}\right) \tag{6.23}$$

Furetta y col. (2007) han propuesto una nueva aproximación para, aplicando el método de recombinación isoterma, obtener la energía de activación E correspondiente al pico de luminiscencia.

6.1.4. Determinación experimental de la energía de activación mediante calentamiento lineal

Una vez medido el pico de luminiscencia se pueden aplicar varios procedimientos para obtener la energía de activación E a partir del pico. El sistema de medida más empleado considera realizar calentamientos lineales sucesivos con distintos coeficientes de calentamiento lineal β, para posteriormente aplicar la Ecuación (6.14).

En el caso de realizar dos calentamientos con distintos coeficientes de calentamiento lineal β_1 y β_2, la energía de activación puede resolverse aplicando directamente la ecuación:

$$E = k_B \frac{T_{M_1} T_{M_2}}{T_{M_1} - T_{M_2}} \ln\left[\frac{\beta_1}{\beta_2}\left(\frac{T_{M_2}}{T_{M_1}}\right)^2\right] \tag{6.24}$$

En caso de realizar varios calentamientos con distinto β, los resultados pueden ajustarse a la siguiente relación lineal $\ln(T_M^2/\beta)$ en función de $1/k_B T_M$ obtenida de la Ecuación (6.14) (Hoogenstraaten, 1958):

$$\ln\left(\frac{T_M^2}{\beta}\right) = \frac{E}{k_B T_M} + \ln\left(\frac{E}{s k_B}\right) \tag{6.25}$$

En el que E es la pendiente de la recta y $\ln(E/sk)$ es el punto de corte con el eje de ordenadas.

6.1.5. Rango de dosis acumulada en piezas cerámicas

Según la Ecuación (6.1) la edad de una pieza cerámica es el cociente entre la dosis total acumulada y la dosis anual recibida. Las cerámicas enterradas en suelos suelen recibir por lo común una dosis anual de 4×10^{-3} Gy a^{-1}. Así, por ejemplo, un ánfora romana de unos 2 ka, suele acumular una dosis de unos 8 Gy. La mayor parte de la dosis (hasta un 80%) almacenada por las partículas de cuarzo dispersas en la cerámica es producida por la radiación natural proveniente de la misma arcilla, mientras que el entorno en el cual se encuentra enterrada aporta únicamente un 20% de la dosis restante. Éstos datos numéricos son de carácter general, dependiendo cada caso particular de múltiples factores, como la naturaleza de la arcilla, la composición del suelo o su grado de humedad.

En principio, la intensidad de la luz obtenida por termoluminiscencia no indica directamente la dosis acumulada en la muestra. Previamente el equipo de medida debe calibrarse con una muestra

de dosis conocida para poder conocer la relación entre la intensidad de la luz emitida para un rango de temperaturas y la dosis acumulada en la muestra patrón. Es decir,

$$\text{Dosis acumulada} = \frac{\text{Intensidad total de luz}}{\text{Intensidad de luz por Gy}}$$

La Fig.6.3. muestra las curvas de luminiscencia obtenidas al calentar las partículas de cuarzo extraídas de una porción de cerámica romana (Fleming, 1979). La primera de las curvas, señalada como curva natural de luminiscencia, es la obtenida al calentar directamente la muestra. Como puede apreciarse es una curva continua entre los 150ºC y los 400ºC, en donde se puede asumir una suma de múltiples picos de luminiscencia de forma análoga a los picos de la Fig.6.2. Otra de las curvas considera el resultado de la luminiscencia cuando las partículas de cuarzo se someten a tratamiento químico con ácido fluorhídrico durante 10 min, seguido de la irradiación de la muestra previa a su calentamiento. En esta curva se pueden apreciar picos de luminiscencia bien diferenciados a 110ºC, 325ºC y 375ºC. La curva de luminiscencia sin tratamiento químico, pero con irradiación previa, también en la Fig.6.3, es bastante similar a la anterior, aunque los picos parecen tener una resolución bastante menor. La curva ascendente a partir de los 400ºC, denominada fondo de incandescencia, marca la temperatura límite de validez del método de análisis por termoluminiscencia, en el que la luz ya no tiene características luminiscentes.

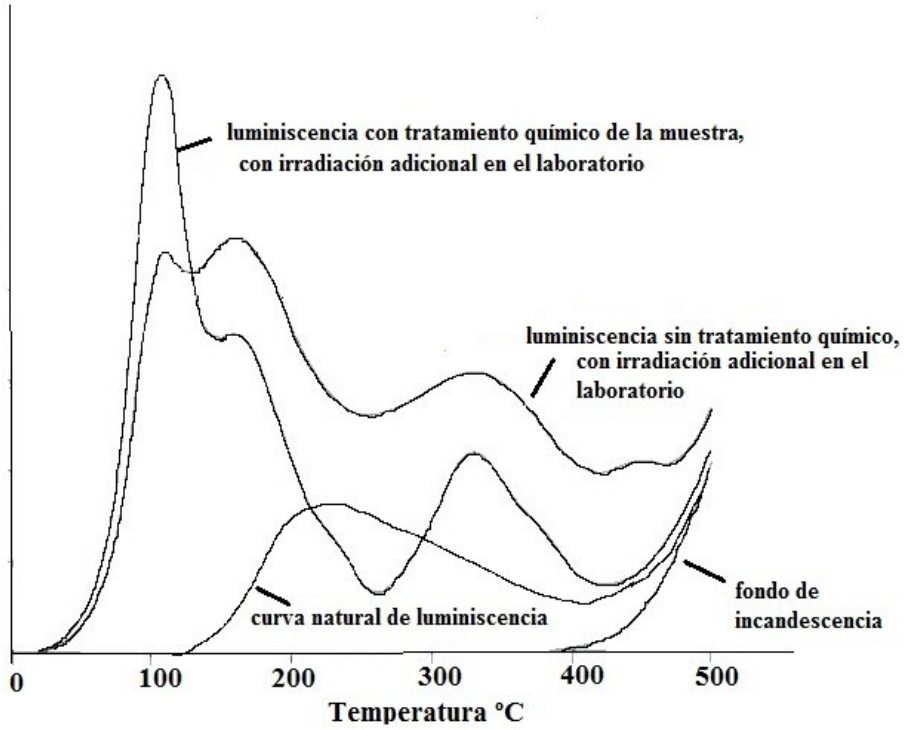


Fig. 6.3. Curvas de luminiscencia características del cuarzo, incluyendo la curva natural de luminiscencia y las curvas derivadas de la irradiación de la muestra en el laboratorio, con y sin tratamiento químico previo con ácido fluorhídrico.

6.1.6. Estabilidad de la energía por termoluminiscencia acumulada

Hemos mencionado que en el caso del cuarzo, existen picos de luminiscencia destacados en 110ºC, 325ºC y 375ºC. Sin embargo, no podemos estar seguros de su eficacia en la datación de piezas arqueológicas hasta demostrar que las trampas de electrones son los suficientemente estables a temperatura ambiente, manteniéndose en este estado un tiempo suficientemente largo, que permita abarcar la edad de la pieza que se desea datar.

Independientemente del pico escogido para el cuarzo (110ºC, 325ºC, 375ºC), nos interesa estudiar su estabilidad a temperatura ambiente (digamos 18ºC), en el emplazamiento en que se encuentra enterrado. Definiendo la vida media del electrón en el estado trampa τ como el tiempo transcurrido previamente a la recombinación electrón-hueco, tenemos para un pico de luminiscencia determinado que:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau} \tag{6.26}$$

siendo la ecuación característica de la vida media τ la expresada por (6.18).

Elijamos primeramente el pico característico de 325ºC. En ese caso, la temperatura absoluta es T_{325}=273+325=598 K. Tomando para la energía de activación E y la frecuencia de vibración de la red s los valores: E=1,6 eV y s=8,3×10^{12} s^{-1}, llegamos a que el valor de la vida media en el máximo del pico es:

$$\tau = \frac{1}{8{,}3\times 10^{12}} \exp\left(\frac{1{,}6}{8{,}61\times 10^{-5}\times 598}\right) = 3{,}77 \quad \text{s} \tag{6.27}$$

Sin embargo, estamos interesados en la estabilidad de la trampa en un pico distinto a T_M. En realidad deseamos conocer dicha estabilidad a la temperatura ambiente T_{18}. Es decir, deseamos calcular:

$$\tau_{18} = \tau \times \frac{I(T_M)}{I(T_{18})} \tag{6.28}$$

De esta forma tenemos:

$$I(T_M) = I_M \tag{6.29}$$

y

$$I(T_{18}) \simeq I_M \exp\left(1 + \frac{E}{k_B T}\frac{T_{18} - T_M}{T_M}\right) = I_M \exp(1 - 32{,}7) = 1{,}57\times 10^{-14} \tag{6.30}$$

Sustituyendo (6.20), (6.22) y (6.23) en la Ecuación (6.21) se llega a:

$$\tau_{18} = 2{,}39\times 10^{14} = 7{,}6\times 10^{6} \text{ años}$$

Por lo que el pico de 325ºC presenta estabilidad suficiente a temperatura ambiente para realizar dataciones arqueológicas. No ocurre así, sin embargo, con el pico de 110ºC. Si tomamos para este pico los parámetros E=1 eV y s=8,3×10^{12} s^{-1}, el valor de la vida media en el máximo del pico será:

$$\tau = \frac{1}{8{,}3\times 10^{12}} \exp\left(\frac{1}{8{,}61\times 10^{-5}\times 383}\right) = 1{,}78 \quad \text{s}$$

Aplicando ahora la Ecuación (6.21), llegamos a:

$$\tau_{18} = 1{,}78 \times \frac{I_M}{I_M \times 0{,}000186} = 159 \quad \text{min}$$

Veronese y col. (2004) han estudiado las vidas medias aplicando el método de recombinación isoterma en los picos intermedios de luminiscencia del cuarzo (entre 110ºC y 325ºC), con objeto de datar materiales que no fueron sometidos a cocción en el pasado.

6.1.7. Extinción térmica

La extinción térmica es un proceso, especialmente presente en materiales termoluminiscentes como el cuarzo (Wintle, 1975), por el cual la eficiencia de luminiscencia decrece con la temperatura, debido a un aumento de la probabilidad de emisión no radiativa en los centros luminiscentes. La extinción térmica afecta fundamentalmente al parámetro I_M, lo que conduce inevitablemente a una disminución de la altura del pico de luminiscencia. En el caso de que exista extinción térmica podemos generalizar la Expresión (6.2) de la forma:

$$I(t) = \eta \frac{n}{\tau} \tag{6.31}$$

en la que η es la eficiencia de emisión por luminiscencia, la cual adopta la expresión general (Akselrod y col., 1998):

$$\eta = \frac{1}{1 + C\exp\left(\frac{-W}{k_B T}\right)} \tag{6.32}$$

Aunque son varios los autores que han publicado valores experimentales para C y W, un estudio reciente llevado a cabo por Subedi y col. (2010), parece indicar que los valores que mejor se adaptan a los resultados experimentales son los de Wintle (1975): C=2,8×10^7 y W=0,64 eV.

6.1.8. Calibración del cuarzo como dosímetro de termoluminiscencia

Como ya hemos mencionado la intensidad de luz emitida por termoluminiscencia no permite, por si sola, realizar dataciones. Debemos ser capaces de interpretar dicha luz en términos de dosis absorbida para poder determinar la edad de cualquier objeto cerámico. En general, podemos afirmar que la señal por termoluminiscencia M y la dosis absorbida siguen una relación lineal:

$$M = \frac{1}{F_c} D + M_0 \tag{6.33}$$

en la que la pendiente representa la sensibilidad del dosímetro, expresada como la inversa del factor de calibración F_c, y M_0 es el fondo intrínseco al dosímetro.

Con frecuencia la linealidad de la Ecuación (6.33) no se verifica estrictamente para dosis pequeñas o para dosis altas. En el caso del cuarzo, se denomina supralinearidad a la desviación del comportamiento lineal que sufre la representación de la señal de termoluminiscencia *M* en función de la dosis absorbida *D* en la zona de dosis bajas, lo que provoca que la extrapolación de la zona lineal, quede por debajo de la curva real. Por lo que se refiere al fenómeno de la no linealidad en la zona de dosis altas, se puede observar cuando se irradia la muestra en el laboratorio con una dosis excesiva.

Atendiendo al método empleado para determinar la relación lineal entre la dosis y la señal por termoluminiscencia (6.33), la medida de la dosis total acumulada, denominada también dosis arqueológica o paleodosis, necesaria para la datación de cerámicas de origen arqueológico a partir del cuarzo según (6.1), puede realizarse siguiendo distintas técnicas bien diferenciadas. Las más comunes son eminentemente tres. La primera de las técnicas es la de las inclusiones de cuarzo, la cual considera granos de cuarzo en el material cerámico de tamaño equivalente a los 100 μm. La segunda de las técnicas es la de grano fino, que comprende gránulos de cuarzo en el material cerámico de tamaño mucho más pequeño, en el intervalo entre 1 y 9 μm. La tercera de las técnicas se denomina de pre-dosis, y está basada en el incremento del pico de luminiscencia del cuarzo a 110ºC, empleando adecuadamente técnicas de calentamiento e irradiación en el laboratorio.

6.1.9. Métodos de determinación de la dosis arqueológica

En este apartado, además de las tres técnicas más generales, mencionadas anteriormente, nos ocuparemos también de algunas otras más recientes, las cuales han aparecido publicadas con posterioridad al tratado de Fleming (1979), y que tienen que ver con la regeneración de la dosis para una misma alícuota.

6.1.9.1. Método de la inclusión de cuarzo

La selección de los granos pertenecientes a las inclusiones de cuarzo requiere una serie de pasos previos. En primer lugar el fragmento cerámico se rompe en fragmentos de tamaños más pequeños, los cuales se trituran en un mortero. Del material molido resultan estructuras que contienen las inclusiones, que pueden filtrarse a través de un tamiz de 500 μm. Por otro lado, el material de tamaño inferior a 80 μm puede descartarse simultáneamente, empleando para ello un tamiz de tamaño de malla inferior. Los componentes más comunes que pueden encontrarse junto a las inclusiones de cuarzo en un material cerámico suelen ser sales, arcillas, carbonatos, materia orgánica y minerales pesados. Las mayor parte de las sales pueden eliminarse al ser solubles en agua. Por lo que se refiere a las arcillas, éstas pueden separarse empleando, como hemos mencionado, un tamiz, o bien utilizando algún procedimiento de decantación[461]. Los carbonatos pueden disolverse valiéndose de una disolución de ácido clorhídrico. La componente orgánica puede eliminarse empleado peróxido de hidrógeno (H_2O_2)[462] concentrado. La parte más complicada del proceso de purificación del cuarzo es probablemente la eliminación de los minerales pesados y feldespatos. Para ello suelen emplearse dos procedimientos: la separación mediante líquidos o la separación magnética.

En la separación mediante líquidos los minerales pesados se pueden descartar mediante una separación de densidades en dos fases, empleando líquidos pesados como el bromoformo ($CHBr_3$)

[461] La decantación es un método mecánico, generalmente basado en la gravedad, de separación de mezclas heterogeneas de distinta densidad, las cuales pueden ser líquido-líquido o sólido-liquido.

[462] El peróxido de hidrógeno o agua oxigenada desencadena un efecto tóxico sobre las células y bacterias debido a su capacidad de oxidar los lípidos de la membrana celular y las proteínas.

(ρ=2,90 g cm^{-3})[463] disuelto en dimetilsulfóxido (DMSO, CH_3SOCH_3) para conseguir densidades sensiblemente superiores y sensiblemente inferiores a la del cuarzo (Wintle, 1997). Para eliminar las posibles impurezas de feldespatos en las inclusiones de cuarzo éstas se tratan con ácido hidrofluorhídrico (HF).[464]

El procedimiento alternativo de separación, el magnético, ofrece la ventaja de no precisar productos químicos de alta toxicidad, como el bromoformo. En este caso, la mezcla de gránulos se somete a vibración en una placa, que forma un ángulo con el plano horizontal, y que se encuentra dispuesta entre los polos de un electroimán. Este sistema es capaz de separar los gránulos según su susceptibilidad magnética[465]. En esencia, los gránulos que contienen elementos metálicos pueden de esta forma separarse de los que no los contienen. La fracción de gránulos no magnéticos así separados comprende casi exclusivamente cuarzo puro, que puede someterse a un leve tratamiento con ácido hidrofluorídrido para eliminar las impurezas (Porat, 2006). Para este tipo de separaciones suele emplearse en muchos laboratorios el Frantz Magnetic Barrier Laboratory Separator (Modelo LB-1)[466]. Es importante hacer notar que la separación debe llevarse a cabo en un entorno de luz anaranjada tenue, con en fin de evitar cualquier interferencia con las medidas de luminiscencia posteriores.

Con objeto de realizar las medidas por termoluminiscencia, las inclusiones de cuarzo se esparcen regularmente sobre unos discos de acero inoxidable o aluminio de 10 mm de diámetro y 0,5 mm de espesor, cuya superficie se ha humedecido previamente con un spray de aceite de silicona. En el horno, en el que se realiza el calentamiento de las muestras, debe practicarse previamente el vacío, para posteriormente purgarse con oxígeno. El calentamiento debe realizarse en una atmósfera inerte de extrema pureza, en la que puede emplearse el nitrógeno o el argón, libres de vapor de agua. Con ello se consigue reducir la emisión de señales luminosas espurias en el cuarzo. Debido al tamaño de las inclusiones (100 μm) para la irradiación de las muestras no se emplea una fuente emisora de partículas α. Para este tipo de partículas el alcance en materiales cerámicos es de unas pocas micras, por lo que su incidencia en la dosis administrada a las inclusiones tanto por la radiactividad natural como en el laboratorio puede considerarse nula.[467] Como fuente radiactiva para las irradiaciones de inclusiones de cuarzo suele emplearse en el laboratorio una fuente emisora de radiación β de $^{90}Sr+^{90}Y$ en equilibrio secular. La actividad de la fuente suele situarse en los 3,7 GBq, pudiéndose irradiar las muestras a un ritmo de dosis de aproximadamente 180 Gy h^{-1}. Para poder leer las señales termoluminiscentes muchos laboratorios emplean el sistema automatizado Daybreak 1100 Automated TL System, que permite la irradiación y lectura automática en un sistema tipo carrusel de hasta 20 discos de muestra. En esencia el equipo cuenta con una cámara con atmósfera de nitrógeno puro capaz de calentar gradualmente el disco muestra con el tiempo, a dicha cámara se encuentra adosado un tubo fotomultiplicador, el cual transforma la señal TL en un impulso eléctrico, y una sonda con una fuente radiactiva en el extremo, con el fin de irradiar la muestra en caso necesario. Un sistema de lectura TL de similares características es el sistema automatizado Riso TL/OSL (modelo TL/OSL-SA-15).

La Fig.6.4 muestra los pasos a seguir para obtener la dosis arqueológica. Primeramente, el disco con las inclusiones de cuarzo se calienta a 500ºC, obteniéndose una intensidad de señal TL correspondiente a la dosis natural, *N*. Sin embargo, debido a la supralinearidad de la representación de la señal TL frente a la dosis absorbida, desconocemos la dosis arqueológica. Para ello, escogemos otro disco muestra, que se somete a irradiación β_0, previamente a realizar cualquier

[463] El bromoformo es un líquido de alta toxicidad que puede causar efectos sobre el hígado y el sistema nervioso central. Por ello debe manejarse con las debidas precauciones.

[464] El HF es un ácido altamente corrosivo, el cual debe manejarse con extrema precaución.

[465] La susceptibilidad magnética es una constante característica del material que indica el grado de magnetización del mismo en respuesta a un campo magnético.

[466] http://www.sgfrantz.com/labsep.htm

[467] Este no es el caso del método del grano fino, en el que, debido al tamaño de los gránulos, la radiación α juega un papel primordial.

calentamiento. Con ello puede deducirse la linea recta que une el punto *N* con *N+B*, y define la dosis Q a partir de la intersección de dicha recta con el eje de abscisas. Dicha dosis, con muy poca fortuna, por cierto,[468] suele denominarse dosis equivalente.

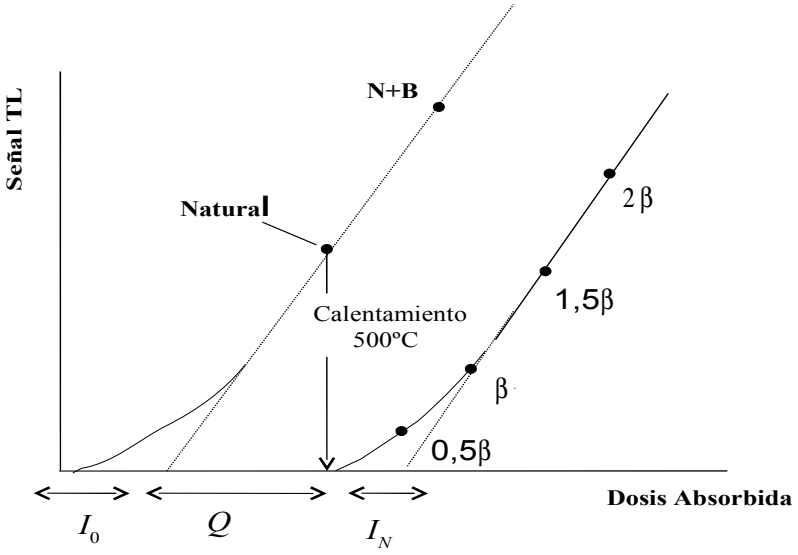


Fig.6.4. El disco de inclusiones de cuarzo se calienta a 500ºC con objeto de obtener la curva de luminiscencia, cuya dosis absorbida total acumulada es I_0+Q. Para poder deducir I_0, debido a la supralinearidad, el cuarzo se somete a irradiación, obteniéndose la dosis buscada tras suponer que I_0=I_N.

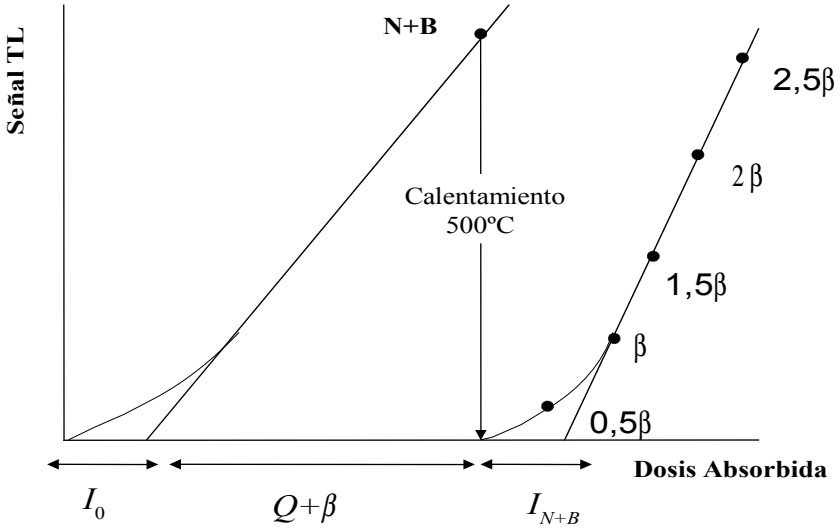


Fig.6.5. El disco de inclusiones cuarzo se irradia con una dosis conocida β, previamente a calentar a 500ºC. Para poder deducir I_0, debido a la supralinearidad, el cuarzo se somete a irradiación, obteniéndose la dosis buscada tras suponer que I_0=I_{N+B}.

[468] En el Sistema Internacional de Unidades la dosis equivalente valora los diferentes efectos biológicos que se producen dependiendo de la naturaleza de la radiación recibida. Para ello se comparan los efectos de una determinada radiación (por ejemplo, alfa) con los correspondientes a una irradiación por los rayos X o γ. La unidad de medida de la dosis equivalente definida de esta manera es el sievert (Sv)

Queda, no obstante, por conocer la dosis I_0 correspondiente al efecto de la supralinearidad. Para ello, sometemos a irradiación con dosis crecientes 0,5β, β, 1,5β, 2β, 2,5β distintos discos muestra, de manera que después de calentarlos a 500ºC, consigamos regenerar artificialmente una curva dosis-señal TL análoga a la natural. Para determinar I_0 asumiremos que I_N=I_0. Por tanto, la edad de la pieza cerámica que pretendemos datar viene dada por:

$$\text{Edad (años)} = \frac{Q + I_N}{\text{Dosis anual}} \tag{6.34}$$

Existe otra forma de proceder para obtener la dosis I_0 correspondiente al efecto de la supralinearidad, bastante similar a la descrita por la Fig.6.4, que se detalla en la Fig. 6.5. En este caso, un disco muestra con las inclusiones se irradia directamente con una dosis conocida β_0, previamente a cualquier calentamiento. Con ello accedemos al punto de señal TL *N+B,* desde donde se procede a calentar el disco de inclusiones a 500ºC. Una vez efectuado el calentamiento, se irradian nuevos discos con dosis crecientes 0,5β, β, 1,5β, 2β, 2,5β tratando de regenerar el efecto de supralinearidad de la curva natural. En este caso suponemos que I_{N+B}=I_0. Por tanto:

$$\text{Edad (años)} = \frac{Q + I_{N+B}}{\text{Dosis anual}} \tag{6.35}$$

En dataciones por el método de la inclusión de cuarzo, para determinar la dosis equivalente, suelen emplearse como señales TL los picos característicos de luminiscencia entre 200ºC y 500ºC, entre los que destacan los picos con T_M= 325 y 375ºC. Hay que tener en cuenta que a la intensidad de la curva de luminiscencia de este intervalo debe descontarse la parte correspondiente a incandescencia, próxima a los 500ºC. El intervalo de temperaturas de la curva de luminiscencia favorable para realizar dataciones puede deducirse recurriendo a una segunda irradiación de la muestra, la cual genera una tercera curva de luminiscencia. Según Fleming (1979), el intervalo en que claramente se observa una variación entre la segunda (dosis β) y la tercera (dosis 2β) curvas de luminiscencia, proporciona el rango de temperaturas adecuadas para realizar la datación. A la vista de esto, es bastante común tratar el conjunto de picos entre 200ºC y 500ºC en el cuarzo de materiales cerámicos como un solo pico. Por ejemplo, Campos (2011), en su tesis, toma para la temperatura correspondiente a la máxima intensidad del pico suma el valor T_M=346ºC, el cual se encuentra, evidentemente, entre los picos de 325 y 375ºC.

6.1.9.2. Método de grano fino

Previamente a la separación del grano fino, la muestra cerámica molida y triturada, se somete a un proceso de eliminación de la materia orgánica por oxidación con agua oxigenada (H_2O_2) y a la neutralización de los carbonatos con ácido clorhídrico (HCl) 6N durante 24 h. Para extraer los granos finos de cuarzo se emplean los tiempos característicos de sedimentación de la muestra suspendida en agua o, más frecuentemente en acetona, por efecto de la gravedad. Por ejemplo, Khasswneh y col. (2011) para conseguir sedimentar los gránulos mayores que 11 μm han dejado reposar la disolución acuosa durante 20 min en un tubo de 50 cm a temperatura ambiente. El proceso puede repetirse varias veces hasta conseguir descartar el mayor número posible de gránulos mayores que 11 μm. En la última sedimentación, que se prolonga durante 40 min, se descartan los gránulos de tamaño menor que 4 μm, tomando del tubo los 6 cm superiores de la disolución. Los discos de muestra de 10 mm de diámetro y 0,5 mm de espesor se introducen en tubos de cristal, en los que se pipetean cantidades iguales de la disolución que contiene los gránulos de cuarzo entre 4 y

11 μm, de esta forma se consigue una distribución uniforme de los gránulos sobre los discos, una vez evaporada el agua en un horno a temperatura fija de 60ºC. En otros muchos ejemplos, en el proceso de separación mediante los tiempos de sedimentación, el agua se sustituye por acetona. Para ello se introduce la muestra ya molida y triturada en un tubo de ensayo de 6 cm con acetona. Después de mantener en reposo la disolución durante 2 min los gránulos de menos de 10 μm quedan en suspensión, descartándose los depositados en el fondo como mayores que 10 μm. La disolución en suspensión se pipetea en otro tubo de ensayo, donde después de 20 min de reposo a temperatura ambiente, se descartan los gránulos menores que 1 μm en suspensión. La disolución resultante con gránulos entre 1 μm y 10 μm, se pipetea en viales de cristal, en los que se encuentra en el fondo los discos de aluminio porta-muestra. Seguidamente se procede a evaporar la acetona.

Al igual que ocurría con el método de la inclusión, en el caso del método de grano fino debemos calcular la dosis equivalente Q y la dosis debida a la supralineridad I_0. Sin embargo, la forma de proceder en este último método para determinar ambos parámetros es sensiblemente diferente. Por ejemplo, Fleming (1979) propone la preparación de hasta 16 discos de una misma muestra para poder realizar distintas medidas sobre ellos. En cinco de ellos se mide primeramente la señal TL natural N, para posteriormente, antes de medir nuevamente la señal, irradiar los distintos discos muestra con dosis sucesivamente crecientes de radiación β. Estos cinco discos muestra, se irradian con dosis crecientes de: 0,5β, β, 1,5β, 2β y 2,5β. En otros cuatro discos muestra se mide la señal TL $N+B$ después de someter a todos ellos a una dosis constante de irradiación β_0. A continuación, los cuatro discos muestra se vuelven a irradiar con dosis crecientes de: 0,5β, β, 1,5β y 2β, para posteriormente medir las señales TL. Otros cuatro discos muestra se irradian con una dosis constante α_0 de radiación α, proporcionando una señal TL $N+A$. De los tres discos muestra restantes, uno de ellos se emplea como reserva, mientras que los otros dos se emplean para evaluar un posible debilitamiento anómalo (anomalous fading). Para comprobar dicho debilitamiento, se irradia uno de los discos muestra con una dosis β y se mide la señal TL. Transcurridos dos meses se irradia el otro disco muestra con la misma dosis β, midiéndose la señal TL. Diremos que ha existido debilitamiento anómalo si, transcurridos los dos meses, la señal se ha deteriorado respecto a la medida realizada inicialmente.

Como puede apreciarse, además de los nueve discos muestra que se irradian con una fuente de radiación β, preferentemente una fuente de $^{90}Sr+^{90}Y$, existen otros cuatro discos de muestra que se irradian con una fuente α. Puesto que en este caso los gránulos de cuarzo son de pequeño tamaño, la radiación α, aunque de corto alcance, puede penetrar en el cuarzo, jugando un papel importante en la determinación de la dosis por termoluminiscencia. Aunque Fleming (1979) menciona en su monografía una fuente de ^{242}Cm, para irradiar los discos muestra, más recientemente suele emplearse una fuente de ^{241}Am, puesto que este última tiene un periodo de semidesintegración de 432 a, mucho más prolongado que el ^{242}Cm, que es de sólo 163 d. El propósito de estas irradiaciones α es obtener la curva de luminiscencia y la dosis equivalente Q_α. Por lo que se refiere a la curva de luminiscencia correspondiente a la irradiación con radiación α, esta suele tener una forma similar a la obtenida por irradiación con radiación β (Fig. 6.3).

Para la determinación de la dosis correspondiente al efecto de supralinealidad I_0 se recurre a representar una gráfica como la de la Fig.6.6. Para construir la Fig.6.6 se han irradiado varios discos muestra, que previamente se han sometido a calentamiento para obtener la curva de luminiscencia natural, con dosis 0,5β, β, 1,5β, 2β, 2,5β. Posteriormente, se mide en todos ellos la señal TL para regenerar la curva artificial de la Fig.6.6. Por ejemplo, en la datación de diversas vasijas procedentes de Chichen Itza (Mexico), en las que el material termoluminiscente es vidrio volcánico en lugar del cuarzo, Chung y col. (2010) han empleado hasta 16 discos de una misma muestra cerámica para obtener la dosis correspondiente al efecto de supralinealidad I_0. Para conseguirlo, regeneraron las muestras con irradiaciones artificiales de β=3,5 Gy, 2β=7,5 Gy, 3β=10,5 Gy y 4β=14 Gy, obteniendo una dosis debida a la supralinearidad de I_0=0,55 Gy, a partir

de una curva similar a la de la Fig. 6.6. En la gráfica, la dosis correspondiente a la supralinealidad se ha expresado como I_N. Sin embargo, en la técnica de grano fino no es posible asegurar con absoluta fiabilidad que I_0=I_N.

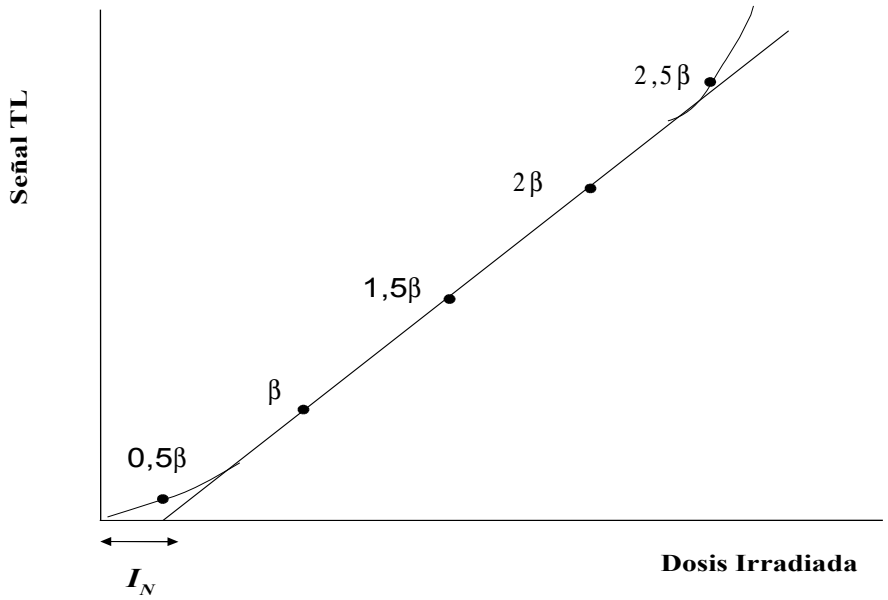


Fig. 6.6. Relación de las señales TL regeneradas respecto a las dosis irradiadas en el laboratorio para los distintos discos muestra en los que previamente se ha medido la curva de luminiscencia natural. Según la dosis suministrada se observan efectos de no linealidad tanto para dosis pequeñas (efecto de supralinealidad I_0 para dosis de 0,5β), como para dosis elevadas (mayores que 2,5β)

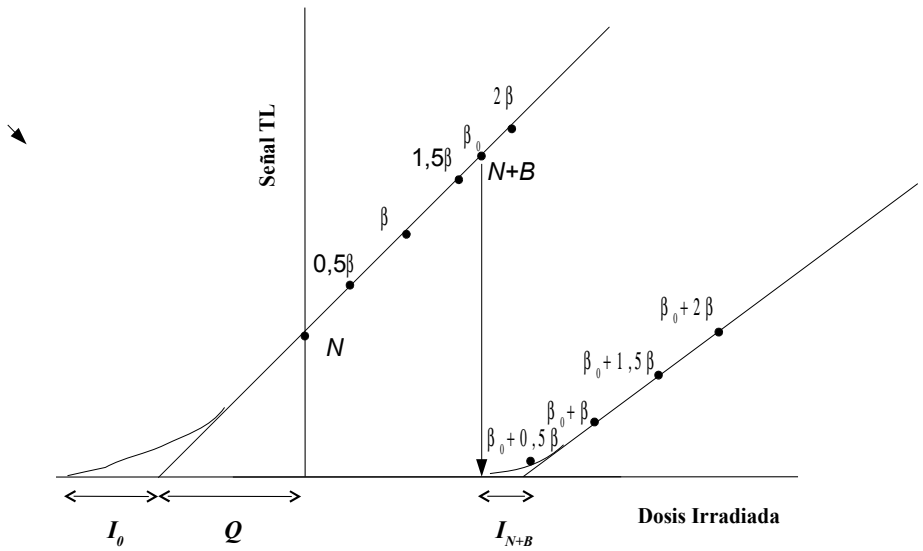


Fig. 6.7. Relación de las señales TL respecto a las dosis irradiadas en el laboratorio para los distintos discos muestra, sin que en ellos se haya medido previamente luminiscencia natural. La extrapolación de la recta buscando el corte con el eje de abscisas proporciona la dosis equivalente *Q*.

Para la determinación de la dosis equivalente Q se irradian los discos muestra, sin antes calentar, con objeto de obtener la curva de luminiscencia natural. De esta forma, pueden representarse en la Fig.6.7 la señal TL consecuencia de la irradiación cero, N, y las señales TL correspondientes a las dosis irradiadas 0,5β, β, 1,5β, 2β, β_0 (N+B). Todos estos puntos conforman una recta, la cual puede extrapolarse hasta encontrar el punto de corte con el eje de abscisas, Q. Por ejemplo, Ramirez y col. (2010), aplicando este método, han obtenido una dosis equivalente Q=1,52 Gy en el estudio de una de las muestras de cerámica zapoteca de Oaxaca (Mexico).

Por otra parte, las irradiaciones β_0+0,5β, β_0+β, β_0+1,5β, β_0+2β permiten verificar si $I_0=I_N$. En el caso de que $I_N=I_{N+B}$, podemos afirmar que $I_0=I_N$. Sin embargo, si $I_N>I_{N+B}$, es de esperar que $I_0<I_N$. En esta situación Fleming (1979) propone para calcular I_0 la expresión:

$$I_0=\frac{I_N\beta_0+(I_N-I_{N+B})Q_r}{\beta_0-(I_N-I_{N+B})} \tag{6.36}$$

en la que Q_r es una dosis equivalente reducida ($Q_r=Q-Q_\alpha$), a la que se ha suprimido la contribución de la radiación α.

Con objeto de calcular la señal TL correspondiente, debe obtenerse el intervalo de temperaturas más conveniente. Para ello se realiza el 'test de meseta' (plateau testing). Con este fin, se calcula el cociente entre la curva de luminiscencia obtenida tras la irradiación en el laboratorio y la curva de luminiscenicia natural. En la representación de la curva cociente, lo más común es encontrarse con una zona plana entre los 350ºC y los 500ºC. Aunque este intervalo, por norma general, puede cambiar. Por ejemplo, Chung y col. (2010) han tomado como zona estable, para el cálculo de la señal TL en la muestra CH16, el intervalo entre 290ºC y 310ºC. Sin embargo, Ramirez y col. (2010) han preferido tomar el estrecho intervalo de temperaturas entre 270 y 290ºC para el cálculo de la señal TL. Por su parte, en la datación de cerámicas de la Edad de Bronce de Tell al-Husn (Jordania), Khasswneh y col. (2011), han empleado intervalos estables de temperatura que se sitúan entre los 375ºC y los 445ºC para la muestra H1a y entre los 365ºC y los 385ºC para la muestra H2c.

6.1.9.3. Método pre-dosis

El método pre-dosis se basa en el hecho, que verifican multitud de fósforos, de experimentar un aumento de la eficiencia de luminiscencia cuando se ha irradiado y analizado una dosis anteriormente a la dosis actual que estamos estudiando. En el caso del cuarzo, es factible un aumento del pico de 110ºC si el mineral ha recibido una dosis anteriormente.

El método de pre-dosis es de gran utilidad en dataciones de unos cientos de años de antigüedad, hasta digamos época medieval. Edades más antiguas no son factibles, al contrario de como ocurría en el caso de los métodos de inclusión o de grano fino. Sin embargo, dada la sencillez de su aplicación se aplica frecuentemente para demostrar la autenticidad de cerámicas (o como ya veremos, más frecuentemente bronces) que se estima datan del Renacimiento.

La técnica se basa en hallar dos parámetros q y p que deben ser similares, o al menos discrepar en menos de un 10%. Es decir, $p \le q \le 1{,}1\,p$. El parámetro q se obtiene de los siguientes datos experimentales: S_0 (la señal TL a 110ºC), S_Q (la señal TL a 110ºC después de calentar a 500ºC) y S_{Q+B} (la señal TL a 110ºC después de irradiar con una dosis β y calentar a 500ºC), de tal forma que:

$$q=\frac{S_Q-S_0}{S_0 Q} \text{ en Gy}^{-1} \tag{6.37}$$

y

$$q=\frac{S_{Q+B}-S_0}{S_0\beta} \text{ en Gy}^{-1} \tag{6.38}$$

Por otro lado, para calcular el parámetro p son necesarios los datos experimentales: S_0 (la señal TL a 110ºC) y S_P (la señal TL a 110ºC después de irradiar una dosis β y calentar a 500ºC), de tal forma que:

$$p=\frac{S_P-S_0}{S_0\beta} \text{ en Gy}^{-1} \tag{6.39}$$

Una vez verificada la condición $p \leq q \leq 1{,}1\,p$, podemos combinar (6.38) y (6.39) para obtener la dosis equivalente Q. Es decir:

$$Q=\frac{S_Q-S_0}{S_{Q+B}-S_Q}\beta \tag{6.40}$$

Como ejemplo, aplicando esta técnica Fleming (1979) pudo verificar que un relieve de bronce de "Marte y Venus" atribuido a Antonio Lombardo (1458-1516), era en realidad una replica del siglo XVIII.[469] Asimismo, Fleming (1979) aplicó esta técnica para comprobar la autenticidad de platos, cuencos y vasijas persas de estilo Seljuk (s. XII), comprobado que, en ciertos casos, algunas de las cerámicas expuestas en museos eran falsificaciones del s. XX.

Según afirman Leung y col. (1997) uno de los inconvenientes de la técnica es que la dosis equivalente Q debe ser de unos pocos Gy. Lo cual limita en gran medida las edades que se pueden datar. De esta forma, Leung y col. (1997) y Chen y Leung (1999) proponen un método regenerativo de regresión en el que se aplican ciclos sucesivos de activación de la dosis β, que se va incrementando progresivamente. Todas estas mejoras del método aparecen recopiladas con bastante claridad en el artículo de Pagonis y Carty (2004).

En el análisis experimental por el método de pre-dosis, el polvo de cuarzo se distribuye uniformemente en discos de cobre bañados en rodio (para evitar la oxidación del cobre), de distinta composición, por tanto, a los empleados en el método de las inclusiones de cuarzo, los cuales eran de aluminio.

6.1.9.4. Método de la dosis regenerativa de una única alícuota (SAR)

El método de la dosis regenerativa de una única alícuota (Single aliquot regenerative-dose, SAR) es un procedimiento posterior a los descritos por Fleming (1979) en su monografía. Tradicionalmente se han empleado métodos con múltiples alícuotas, en las que se requiere la normalización de las medidas, puesto que las alícuotas, por lo general, no so exactamente iguales en masa, ni tampoco la dosis irradiada es la misma. Por ello se ha sustituido este último método por uno de regeneración en ciclos sucesivos. Hong y col. (2006) han descrito en detalle el método. En el estudio realizado se emplearon 3 muestras de cuarzo procedentes: una de un ladrillo cocido y otras dos de dos piezas cerámicas de distinta procedencia. Para separar los minerales pesados del cuarzo emplearon como novedad el politugstanato de sodio ($Na_6(H_2W_{12}O_{40})$), el cual permite obtener disoluciones de alta densidad sin necesidad de emplear compuestos de alta toxicidad como el bromoformo. Los gránulos de cuarzo se seleccionaron de forma que tuvieran un tamaño aproximado de 125 μm y se

[469] Un relieve auténtico de Antonio Lombado se encuentra en el museo Bode de Berlín.

esparcieron sobre discos de acero inoxidable de manera análoga al método de la inclusión de cuarzo. Para realizar las medidas utilizaron un sistema automatizado Riso TL/OSL (modelo TL/OSL-SA-15), el cual introduce como novedad un LED Nichia de emisión de luz azulada de 470 nm (50 mW cm^{-2}), para conseguir luz mediante estimulación óptica.

El método de regeneración convencional consiste en medir la curva de lumininiscencia natural, para posteriormente añadir una dosis regenerativa (de magnitud simimilar a la natural) y medir la curva de luminiscencia nuevamente. Este proceso de irradiación y medida de la curva de luminiscencia se repite en ciclos sucesivos, por lo que el continuo calentamiento del cuarzo produce cambios en la eficiencia de emisión luminosa que deben determinarse para poder obtener la dosis equivalente. En este caso, Hong y col. (2006) tomaron como señal TL el intervalo de temperaturas entre 290ºC y 320ºC para la muestra de ladrillo, y el intervalo ente 310ºC y 340ºC para las muestras cerámicas. En los diversos ciclos se emplearon dosis de 0,2 Gy para el cuarzo del ladrillo y 1 Gy para el cuarzo de las piezas cerámicas. La Fig.6.8 muestra, según Hong y col. (2006), los cambios normalizados de sensibilidad para cada uno de los ciclos de medida.

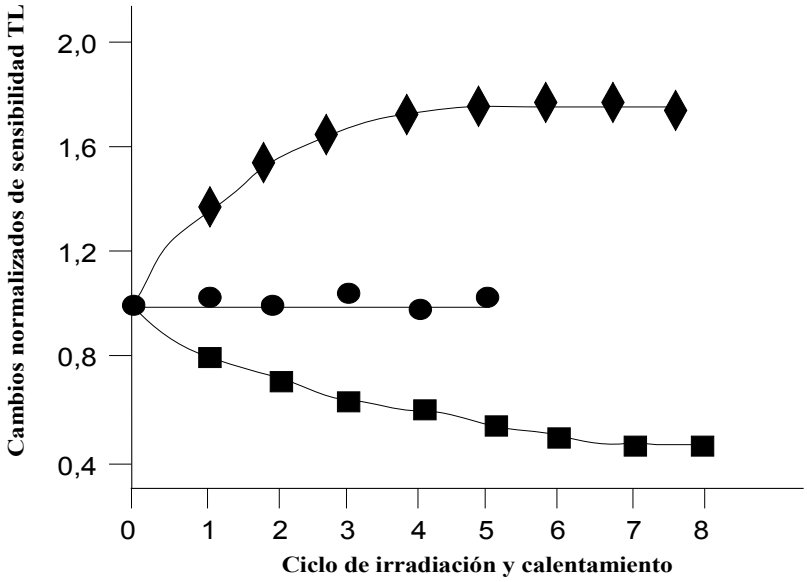


Fig. 6.8. Cambios normalizados de la señal TL según el número de ciclo recurrente de irradiacciones y calentamientos realizados (Hong y col., 2006)

Aplicando como señal TL el intervalo de temperaturas anteriormente señalado se obtiene una gráfica similar a la Fig. 6.7. en la que no se aprecia el efecto de la supralinearidad. Por ejemplo, la dosis equivalente encontrada para una de las piezas cerámicas (CMY-KO) fue de Q=2,6 Gy.

6.1.10. Determinación de la dosis anual

Para determinar la edad de la muestra, además de la dosis arqueológica (o paleodosis) resulta imprescindible determinar la dosis anual. Un método rudimentario, que suele emplearse con cierta frecuencia, considera un valor promedio, tomando ciertas condiciones generales, en cuanto a radiactividad ambiental, de la arcilla y el suelo en donde se encontraba enterrada la pieza. Aplicando este criterio, la dosis anual se escribe de la forma:

$$D = k_\alpha \times D_\alpha + D_\beta + D_\gamma + D_c \qquad (6.41)$$

en la que D_α y D_β son las dosis anuales correspondientes al contenido de torio, uranio y ^{40}K de la arcilla que forma parte de la cerámica, k_α es la reducción de la dosis anual α como consecuencia de la sobresaturación de las trampas de termoluminiscencia debido a la alto poder ionizante de la radiación α, D_γ es la radiación γ procedente de los isótopos radiactivos emisores de radiación γ procedentes tanto de la arcilla como del suelo circundante y D_c es la dosis anual debida a la radiación cósmica secundaria (neutrones y muones).

Suponiendo como valor promedio las cantidades de: 1% de potasio para el suelo y la arcilla, 10 ppm de torio y 3 ppm de uranio para la arcilla y 0,005% de rubidio para el suelo y la arcilla, podemos sustituir los valores numéricos de la Tabla 6.3 en la Ecuación (6.41), con lo que, sin incluir la componente de la radiación cósmica y teniendo en cuenta que k_α=0,15, se obtiene:

$$D = (2{,}4 + 1{,}6 + 1{,}2) \times 10^{-3} = 5{,}2 \times 10^{-3} \text{ Gy a}^{-1}$$

Tabla 6.1. Dosis anuales D_α, D_β y D_γ correspondientes a las cantidades de potasio, rubidio, torio y uranio ideales proporcionadas en el texto

Origen de la radiación ionizante	D_α (Gy ka^{-1})	D_β (Gy ka^{-1})	D_γ (Gy ka^{-1})
Potasio	*	0,83	0,24
Rubidio	*	0,02	*
Torio	7,39	0,29	0,51
Uranio	8,34	0,44	0,34

Evidentemente, existen métodos más precisos que aplicar un valor promedio para la composición del suelo. Describiremos a continuación los denominados métodos indirectos y los métodos directos de determinación de la dosis anual.

6.1.10.1. Métodos indirectos

En este tipo de métodos empleados para la obtención de la dosis anual, se miden la concentración de elementos, tanto de la arcilla que compone la cerámica, como del suelo circundante, susceptibles de irradiar el cuarzo contenido en la muestra de cerámica. Evidentemente, dicha concentración no proporciona directamente las dosis anuales buscadas. Sin embargo, siempre es posible realizar modelos de cálculo que simulen, tanto la geometría de la muestra cerámica, como la distribución uniforme de los elementos radiactivos en el entorno. En la precisión del resultado final juega un papel importante el realismo con la que se reproduce la geometría de los blancos y distribución en el espacio de los elementos radiactivos. El movimiento e interacciones de la radiación (α, β o γ) con el entorno, hasta alcanzar el blanco de cuarzo, se lleva a cabo mediante simulaciones Monte Carlo.

Puesto que la simulación Monte Carlo de toda la geometría es algo complicada (aunque con los medios computacionales actuales perfectamente posible), el método no se ha desarrollado hasta el momento, recurriéndose con frecuencia a aproximaciones más o menos afortunadas. En el desarrollo de modelos Monte Carlo es de reseñar el artículo de Göksu y col. (1996), en el que se intenta reproducir la termoluminiscencia en distintas partes de ladrillos que han sido sometidos a dosis elevadas de radiación γ. Al respecto, también es de destacar el artículo de Misdaq y col.

(1998), el cual describe la obtención de la dosis anual correspondiente a la contribución γ, combinando las medidas de un detector de trazas de partículas de estado sólido (Solid-State Nuclear Track Detector, SSNTD) con simulaciones Monte Carlo. El desarrollo de modelos Monte Carlo para la determinación de la dosis anual tendría como ventaja indudable el poder intercalar la humedad del suelo de una forma completamente natural.

Para determinar la concentración de los radionucleidos ^{40}K, ^{232}Th y ^{238}U se puede recurrir a un análisis por espectrometría γ con un detector de germanio. Por ejemplo, Ege y col. (2009) han empleado en la determinación de la actividad específica un detector coaxial de germanio de tipo plano de la marca Tennelec/Nucleus HPGe (de 184 cm^3). Para reducir el fondo, el detector está rodeado por una torre de ladrillos de plomo de 11 cm de espesor. Los picos característicos de cada radioisotopo escogidos para su determinación fueron el de 1461 keV (^{40}K), el de 1764 keV del ^{214}Bi (noveno isótopo de la serie del ^{238}U) y el de 2614 keV del ^{208}Tl (penúltimo isótopo, junto al ^{212}Po, de la cadena del ^{232}Th). Para determinar las actividades específicas de cada radionucleido son indispensables patrones que reproduzcan la misma geometría y composición de las muestras, como los patrones de suelo certificados del ^{238}U y ^{232}Th por International Atomic Energy Agency (IAEA) IAEA-312.[470] En el caso del potasio, Ege y col. (2009) han preparado un patrón mezclando gravimétricamente cloruro potásico (KCl) con la tierra destinada al análisis. Como ejemplo de la determinación de la actividad especifica de varios radionucleidos en suelos en otro tipo de aplicaciones podemos destacar el trabajo de Bolca y col. (2007).

Aparte de la espectrometría γ, existen otros procedimientos alternativos para la determinación de la concentración de uranio y torio. Podemos destacar la espectrometría α (Jurado Vargas y col., 1997), la cual se puede combinar con separaciones radioquímicas (Herranz y col., 1997), en las que es perfectamente posible la utilización de extracciones cromatrográficas y de intercambio iónico (Goldstein y col, 1997). Una técnica novedosa es la utilización de detectores de trazas de partículas de estado sólido (Solid-State Nuclear Track Detector, SSNTD) para la determinación de la concentración de uranio y torio (Misdaq y col., 2000).

6.1.10.2. Métodos directos

En este caso se recurre a intercalar dosímetros radiactivos (fósforos) en la ubicación en que se desea medir la dosis anual. El dosímetro permanece enterrado entre medio año y un año completo para poder obtener una estadística de suficiente calidad. Por un lado, se emplean fósforos de óxido de aluminio activados con carbono (Al_2O_3:C),[471] encapsulados en aluminio y protegidos con una envoltura de plástico, pretendiéndose la medida de D_γ y D_c. La contribución $k_\alpha D_\alpha + D_\beta$ puede obtenerse empleando fósforos de Al_2O_3:C, sobre los que se distribuye una capa fina de muestra de la arcilla a estudiar. El conjunto se deja reposar en vacío durante 8 semanas en una cámara blindada con plomo, para evitar la acción de la radiación cósmica y la radiación γ. Para medir la curva de luminiscencia generada por este tipo de dosímetros puede emplearse un Harshaw TL 3500 Reader, lo que requiere calibrar la curva de luminiscencia obtenida, comparando la obtenida con la resultante de irradiar el dosímetro con una fuente de $^{90}Sr+^{90}Y$ de 600 MBq. Para determinar la contribución $k_\alpha D_\alpha + D_\beta$ a la dosis anual, también puede emplearse el denominado método de Bell (1979), el cual utiliza un detector de sulfuro de cinc (ZnS) dopado con plata, para deducir la dosis anual propia de las partículas α y β mediante un dosímetro de centelleo.

[470] La muestra de suelo pertenece a la región de Sibolga en Sumatra (Indonesia)
[471] Este tipo de fósforos se emplean comúnmente en OSL.

6.1.10. Influencia de la humedad en la dosis anual de cerámicas

Las cerámicas se caracterizan por una abundante porosidad. Por tanto, si el lugar de enterramiento está caracterizado por una humedad excesiva del terreno, la dosis anual puede verse disminuida en gran medida. Hay que tener en cuenta, que las diferencias de los poderes de frenado entre el agua y el arcilla seca son bastante importantes. Es curioso resaltar que el poder de frenado de las partículas α en el agua (1,26 MeV cm^{-2} g^{-1}) es un 50% mayor que el de la arcilla seca. Para partículas α, podemos corregir la dosis anual de una muestra humedecida, respecto de la seca aplicando la ecuación:

$$D_{\alpha}(\text{mojado}) = \frac{D_{\alpha}(\text{seco})}{1 + 1{,}5 \times f \times w} \tag{6.42}$$

en la que f es la fracción de agua retenida por la muestra (en Europa, f=0,95 para países atlánticos y f=0,60 para países mediterráneos) y w es el porcentaje de saturación acuosa, obtenido de la relación de pesar la muestra húmeda y seca (por lo general, suele tener valores entre w=0,05 y w=0,3).

En el caso de partículas β, el poder de frenado del agua es un 25% mayor que el de la arcilla seca. Para este tipo de partículas podemos corregir la dosis anual β en muestras húmedas respecto a la secas aplicando la ecuación:

$$D_{\beta}(\text{mojado}) = \frac{D_{\beta}(\text{seco})}{1 + 1{,}25 \times f \times w} \tag{6.43}$$

Por último para la radiación γ, la corrección se efectuará mediante la ecuación:

$$D_{\gamma}(\text{mojado}) = \frac{D_{\gamma}(\text{seco})}{1 + 1{,}14 \times f_s \times w_s} \tag{6.44}$$

en la que el subíndice s hace referencia que se refiere al suelo y no a la muestra (w_s entre w_s=0,25 y w_s=0,40).

6.1.12. Efecto de foto-transferencia

Es un hecho perfectamente demostrado que la luz puede afectar a los resultados de las medidas por TL. En concreto son tres los procesos que pueden afectar a las medidas por TL: un debilitamiento de la señal producido por la luz, una emisión TL como consecuencia de la estimulación luminosa y el denominado efecto de foto-transferencia (Photo-Tranferred ThermoLuminescence, PTTL) en el que la cargas de las trampas más profundas pasan a formar parte del grupo de las menos profundas. Este fenómeno ha sido minuciosamente estudiado por Akselrod y Gorelova (1993) y Bulur y Göksu (1999) en el caso del fósforo Al_2O_3:C y por Bertucci y col. (2011) en el caso del cuarzo.

6.1.13. Dataciones por TL en distintos materiales

Hasta este punto hemos centrado nuestra atención en la datación de materiales cerámicos por termoluminiscencia. Sin embargo, son otros muchos, los materiales que encuentran aplicación en el campo de la datación por termoluminiscencia, aplicando, eso sí, ligeras modificaciones al método.

6.1.13.1. Cerámica de terracota

Para la elaboración de la cerámica de terracota[472] se utiliza como componente principal la arcilla, la cual consigue endurecerse tras un proceso de cocción a baja temperatura, que los ceramistas denominan cocción al bizcocho (entre los 800º y los 1000ºC).[473] Los distintos métodos de datación por TL son los descritos anteriormente. Como ilustración de la aplicación de la TL para la datación de cerámicas podemos destacar el artículo de Khasswneh y col. (2011), en el que se datan, como ya se mencionó anteriormente, distintas cerámicas de Jordania.

6.1.13.2. Porcelana

Para la elaboración de la porcelana se emplea una pasta cuyos componentes principales son el caolín,[474] feldespatos y cuarzo. Los objetos de porcelana se fabrican tras tres procesos de cocción. En una primera cocción (entre 850ºC y 900ºC) se obtiene el denominado bizcocho. En una segunda cocción (entre 1200ºC y 1450ºC) consigue el aspecto vidriado. En la tercera cocción se pretende esmaltar o decorar la porcelana mediante óxidos metálicos de, por ejemplo, plomo (turquesa), cobalto (azul) o magnesio (dorados). Como ejemplo de artículo de datación de porcelanas chinas antiguas mencionaremos el de Leung y Yang (1999), en el que se menciona la contribución, aparte del cuarzo, de otros componentes que tienen propiedades termoluminiscentes. Puesto que en la porcelana, la separación del cuarzo en gránulos no parece posible, la medida de la dosis arqueológica por TL se basa en secciones delgadas de la muestra de espesores entre 0,2 y 0,5 mm (Wang, 2008). Por tanto, más que una datación precisa de la edad de objetos de porcelana, se pretende es de conocer si la pieza es una falsificación o no, a partir de la curva de luminiscencia.

6.1.13.3. Ladrillos

La elaboración de ladrillos se basa en la cocción de la arcilla a temperatura entre 350ºC y 1800ºC, según el empleo que se vaya a dar al ladrillo. La forma de realizar dataciones sobre muestras de ladrillos es idéntica a la de cerámicas. Puesto que el ladrillo es un objeto bastante común en construcciones, ya desde época tan antigua como el Neolítico, existe numerosa bibliografía sobre el tema. Destacaremos los trabajos de: Mahat y col. (2010) sobre la datación de las estructuras del complejo arqueológico de Lembah Bujang (Malasia), Hagihara (1999) sobre la datación de hornos de fundición de hierro (siendo el más antiguo el de Kanakuso-ike con 935 años de antigüedad), Blasco y col. (1993) sobre la datación de ladrillos de la ciudad romana de Mérida.

---

[472] Terracota deriva del italiano "terra cotta" o tierra cocida.

[473] La arcilla calentada a temperaturas inferiores a los 300ºC se seca por completo, pero vuelve a su estado primitivo si se empapa con agua. Sin embargo, a partir de los 300ºC toma un color rojo oscuro, produciéndose numerosas reacciones químicas (a 300ºC los hidróxidos de aluminio hidratados pasan a óxidos, a 370ºC el carbonato ferroso pasa a ser óxido férrico, a 573ºC, el cuarzo α se transforma en cuarzo β), que le impiden recuperar su textura inicial, aunque se vuelva a añadir agua. Esta arcilla roja puede alcanzar una tonalidad brillante como la de la terracota si se consigue aumentar la temperatura de cocción hasta al menos los 800ºC. A 920ºC el cuarzo β se transforma en cristobalita α. A 1800ºC se funde el material vitrificado.

[474] El caolín es un agregado arcilloso blanco muy utilizado, además de para la fabricación de porcelanas, como agente almidonante, como absorbente en ciertos medicamentos o para la fabricación del papel. Se trata de un disilicato alumínico dihidratado ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$).

6.1.13.4. Esculturas de bronce

Para comprender como pueden datarse esculturas de bronce por termoluminiscencia conviene explicar primeramente en que consiste el método de fundición a la cera perdida. En esencia, se elabora un primer molde esculpiendo la forma que se desea obtener con un material como la cera de abeja. Sobre este molde se aplica arcilla hasta recubrir completamente la escultura, dejando únicamente un orificio, por el cual se pretende que, después de calentar la arcilla, salga la cera fundida. Una vez extraída la cera de abeja del molde de arcilla, se inyecta el bronce fundido a través del mismo orificio empleado para extraer la cera. Casi con toda probabilidad la estatua de bronce no es 100% perfecta. Lo más común es que contenga ciertas imperfecciones o ranuras en donde se alojan pequeñas cantidades de la arcilla cocida, las cuales pueden emplearse para determinar su edad mediante algún método de datación por termoluminiscencia.

6.1.13.5. Sílex sometido a calentamiento

El sílex es el nombre con que se denomina la calcedonia, una forma alotrópica del cuarzo, aunque su constitución sea la de un conglomerado de gránulos de SiO_2, en lugar de un solo cristal. En el proceso de fabricación durante el Paleolítico de hachas, puntas de lanza o cualquier otro utensilio, se veían sometidas a calentamiento, por lo que la datación por termoluminiscencia es especialmente efectiva en estos casos. En la determinación de la dosis anual de herramientas de silex, suele recurrirse únicamente a la contribución D_γ. Despreciándose el resto de contribuciones ($k_\alpha D_\alpha + D_\beta$). Para eliminar esta última contribución debe tomarse una parte interior de la herramienta de sílex. Con ello además se consigue evitar cualquier influencia de la luminiscencia ópticamente estimimulada (OSL). Como intervalo de la curva de luminiscencia suele escogerse un pequeño intervalo de temperaturas en torno a los 370ºC. Puesto que la dosis anual γ puede ser bastante baja, situándose cerca del Gy ka^{-1}, la zona de saturación del cuarzo, en torno a los 300 Gy, permite datar herramientas de hasta un intervalo de tiempos entre los 100 ka y 500 ka. Por ejemplo, la datación de las herramientas de sílex de las cuevas de Kebara y Qafzeh, junto a restos de Homo sapiens permite demostrar la presencia temprana del hombre actual en Israel en edades tan tempranas como hace 92 ka (Valladas y col., 1988) junto a posiblemente herramientas de sílex de H.neanderthalensis, hace 60 ka (Valladas y col., 1987).

Entre los múltiples trabajos dedicados a la datación por termoluminiscencia del sílex calentado, podemos destacar el de Mercier y col. (1999), en el que se datan bifaces de Paleolítico Medio (109-127 ka) en la cueva de Sodmein (Egipto) o el de Richter y col. (2000) en el que se datan restos de la cueva de Geissenklösterle (Alemania) por varios métodos: radiocarbono, termoluminiscencia y resonancia paramagnética de espín, obteniéndose una fecha similar de 40 ka.

6.1.13.6. Meteoritos

Miono y Nakanishi (1993) han estudiado la datación de meteoritos antárticos. Para ello se recogieron muestras de la corteza, es decir, de la parte del meteorito que ha sufrido calentamiento a su entrada en la atmósfera. Como muestran Miono y Nakanashi (1993), los meteoritos, desde el momento de su caída, experimentaron un desplazamiento en hielo hasta las proximidades de la montaña de Yamato, donde fueron acumulándose. Desafortunadamente el enterramiento de los meteoritos no fue efectivo, quedando éstos sometidos a la exposición solar, lo que ha podido desvirtuar las medidas. Aunque han podido comprobar la linealidad de la gráfica señal TL frente a

dosis de laboratorio irradiada (intervalo de temperaturas en la curva de luminiscencia 180ºC y 260ºC), la gráfica edad del meteorito frente a dosis recibida se aprecia dispersa, aunque con aparente buena correlación.

Houtermans y Liener (1966) parecen demostrar en un estudio bastante detallado, que la técnica de termoluminiscencia no puede aplicarse con la fiabilidad de los métodos radiogénicos, para dataciones de la edad terrestre de meteoritos.

6.1.13.7. Sedimentos

Aunque la datación de sedimentos suele realizarse en la actualidad mediante técnicas de estimulación óptica, en lugar de termoluminiscencia. Son muchos los trabajos dedicados a la datación de sedimentos o arenas que contienen gránulos de cuarzo o feldespatos, por lo que dedicaremos unas líneas a la técnica. En esencia, se asume que durante el proceso de sedimentación, los gránulos de mineral quedan expuestos a la luz solar que disminuye la curva de luminiscencia a otra curva de menor amplitud. Una vez cubierto el sedimento original por la siguiente capa, como consecuencia de la irradiación de la radiactividad natural circundante, comienza a aumentar el nivel de ocupación de huecos en los centros de luminiscencia, haciéndose esta acumulación paulatinamente mayor conforme aumenta el tiempo. Aplicando un método aditivo, como el de la figura 6.7, podemos determinar la paleodosis. Calculando a continuación la dosis anual, tenemos finalmente la edad del estrato que pretendemos datar. De entre los múltiples trabajos que emplean esta técnica podemos destacar el de Ganzawa y Azuma (2009) en que se aplica termoluminiscencia en el rojo (Red ThermoLuminescence, RTL)[475] para datar sedimentos de la llanura de Kamikita (Japón) o el de Berger y Easterbrook (1993) en el que se datan sedimentos del Pleistoceno de Puget Lowland (Washington).

6.1.13.8. Sedimentos de ceniza volcánica

Berger (1985) ha trabajado en la datación de vidrios procedentes de depósitos de piroclastos o tefra volcánica en un intervalo de edades entre los 0,5 y los 500 ka. Sin embargo, parecen existir ciertas fuentes de error que, por el momento, siguen siendo difíciles de evitar. Sobre todo en lo que se refiere a los gránulos de feldespato. La datación de vidrios procedentes de los piroclastos de Coutlee (Canadá) por TL han permitido obtener satisfactoriamente una edad aproximada de 670 ka en piroclastos, de los que anteriormente únicamente se conocía que su edad era mayor que 37 ka. Más exitosa parece haber sido la utilización de la termoluminiscencia en el rojo (Red ThermoLuminescence, RTL) como han demostrado Fattahi y Stokes (2000a, b, 2003). Las diversas aplicaciones del RTL han sido analizadas más recientemente en un trabajo recopilatorio de Hashimoto (2008).

6.2. DATACIÓN POR LUMINISCENCIA ESTIMULADA ÓPTICAMENTE (OSL)

La técnica de datación por luminiscencia estimulada ópticamente (OSL) es conceptualmente bastante similar a la termoluminiscencia (TL). Sin embargo, existen diferencias esenciales en cuanto a la naturaleza del equipo empleado, y en sus aplicaciones, las cuales suelen estar destinadas fundamentalmente a la datación de sedimentos. Al igual que la TL la OSL se aplica básicamente a dos tipos de minerales: el cuarzo y los feldespatos. Sin embargo, la técnica empleada para generar el

[475] Téngase en cuenta que la detección de luz en la zona del rojo requiere de fotomultiplicadores de características especiales.

espectro de luminiscencia es completamente diferente en ambas técnicas. En OSL suele emplearse luz coherente láser en la zona verde del espectro (a veces en la zona azul) para forzar a activarse los centros de luminiscencia.

En el pasado, las medidas por OSL resultaban problemáticas debido a la dificultad de reproducir los resultados de una alícuota a la siguiente (preparación de muestras) y a la poca o nula sensibilidad de los tubos fotomultiplicadores a la radiación infrarroja (diseño de equipos). En este último caso, puesto que la estimulación debía realizarse con luz visible, preferentemente en la zona de menor longitud de onda, se diseñaron, en un principio, equipos sofisticados de luz (Rhodes, 1988). Con el tiempo, éste tipo de diseños se fueron simplificando, desarrollándose fuentes de luz verde y azul de precio mucho más económico. Por lo que se refiere a la preparación de muestras, la aparición de métodos en los que la paleodosis se obtenía en el laboratorio irradiando sucesivas veces una única alícuota (Single Aliquod Regenerative dose, SAR) constituyó un avance significativo (Murray y col, 1997; Wang y col., 2006). De hecho, por primera vez, pudo medirse la dosis equivalente en un único gránulo de cuarzo.

Los primeros espectros de estimulación óptica en feldespatos los obtuvo Hütt y col. (1988), observando que la banda de mayor emisión estimulada se encontraba en el infrarrojo 860-880 nm. Por su parte, Botter-Jensen y col. (1994) fueron los primeros en observar la banda de estimulación del cuarzo. Ésta se encontraba muy alejada de la de los feldespatos, en concreto muy cerca de los 400 nm de la luz estimulante. El caso del cuarzo planteaba dificultades de observación, las cuales solventó Hütt y col. (1999) estudiando la post-luminiscencia estimulada ópticamente (Optially Stimulated Afterglow, OSA), que permitía obtener espectros desde los 1100 nm hasta los 250 nm.

Las señales OSL decaen exponencialmente con el tiempo, generando una señal similar a la mostrada en la Fig.6.9 (Continuous-Wave Optically Stimulated Luminiscence, CW-OSL), que además no perturba prácticamente la población de las trampas. Este tipo de señales pueden aplicarse para realizar dataciones. A pesar de ello, algunos factores, como la temperatura, la duración de la estimulación, la longitud de onda, afectan a la señal. En ocasiones, se busca luz pulsada de duración mayor o igual a los 3 segundos para efectuar las estimulaciones. De esta forma se puede conseguir una mayor eficiencia en el vaciado de las trampas (Pulsed Optically Stimulated Luminescence, POSL). En general, se recomienda una luz de estimulación que se incrementa linealmente desde 0 a 20 mW cm^{-2} (Linearly modulated Optically Stimulated Luminiscence, LM-OSL), de forma que puede obtenerse una curva de luminiscencia con picos bien diferenciados similar a la de la Fig.6.10, para el cuarzo, donde *a* y *b* corresponden a las componentes rápidas, mientras *c*, *d* corresponden a las componentes lentas (Hutt y Haek, 2001).

Una de las ventajas de la OSL es que el método es completamente óptico, haciendo innecesario el calentamiento de las muestras. No obstante, como demuestran Murray y Olley (2002), se pueden obtener ciertas ventajas realizando la OSL a temperaturas elevadas.

6.2.1. El protocolo de medida SAR

Ya hemos comentado anteriormente algunas particularidades sobre el protocolo SAR para TL. Supongamos que una muestra de sedimento, después de estar expuesta a la luz solar, y enterrarse completamente por los sedimentos superiores, ha recibido hasta su recuperación una dosis $Q=D_0$. Cuando la trasportamos al laboratorio, primero la calentamos hasta una temperatura en el intervalo entre 160ºC y 300ºC, durante un tiempo corto de 10 s. A continuación, se mide la señal natural OSL, que proporciona un valor de L_0. Seguidamente, la muestra se irradia con una dosis D_t y vuelve a calentarse a 160ºC, para posteriormente medir una señal OSL de valor T_0. De esta forma se completa el primer ciclo.

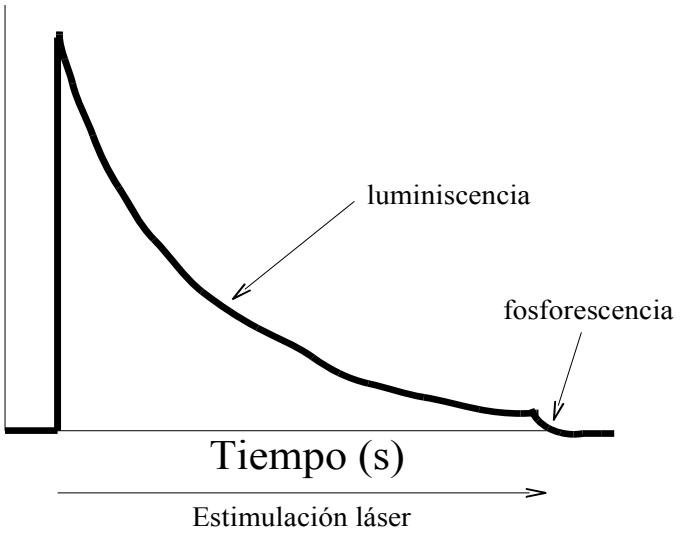


Fig. 6.9. Señal de respuesta OSL del cuarzo

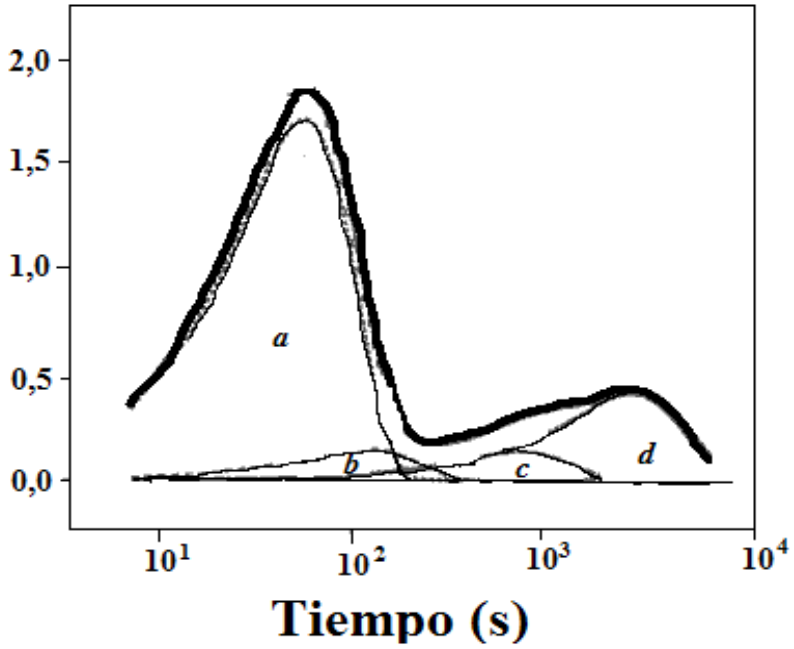


Fig. 6.10. Multiseñal de respuesta OSL del cuarzo cuando el estímulo luminoso aumenta progresivamente con su potencia (LM-OSL)

Comenzando con el segundo ciclo, la muestra recibe una dosis D_1, se calienta a 160ºC y se obtiene la señal OSL de valor L_1. A continuación, la muestra se irradia con una dosis D_t y vuelve a calentarse a 160ºC, para posteriormente medir una señal OSL de valor T_1. Con ello finaliza el segundo ciclo. Estos ciclos de regeneración se pueden repetir tantas veces como se desee, irradiando cada vez con una dosis D_i que no es preciso que tenga cada vez un valor exacto, aunque debe

elegirse de forma que $R_i=L_i/T_i$ sea lo más similar posible a $N=L_0/T_0$. Por su parte, el valor de D_t suele escogerse de forma que sea aproximadamente la décima parte de la dosis equivalente Q. En otro contexto la señal OSL suele tomarse entre 1-10 s, restando apropiadamente el fondo de la ultima parte de la señal.

6.2.3. Borrado por la luz solar (bleaching)

Desafortunadamente el borrado inicial del cuarzo como consecuencia de la exposición a la luz solar (bleaching) no suele ser la norma. Por lo general, en caso de transporte eólico, suele considerarse el proceso de borrado por acción solar completo. Sin embargo, en otros tipos de transporte, el proceso de borrado suele ser incompleto. En éste último caso, el borrado incompleto conduce a una distribución heterogénea de las cargas en las trampas. Esto genera un exceso en la edad estimada del sedimento.

6.2.4. Precalentamiento de la muestra

Por lo general, la alícuota suele mantenerse caliente durante la obtención de la medida OSL. En el protocolo SAR, la muestra se mantiene a temperatura de 125ºC mientras se mide la señal OSL, minimizando de esta forma la intervención del pico TL del cuarzo a 110ºC, y consiguiendo, al mismo tiempo, una mayor estimulación de la producción de señales OSL. Asimismo, también es frecuente calentar la muestra previamente a efectuar la medida OSL. En este caso, el criterio sobre el intervalo de temperaturas más adecuado depende en parte de la antigüedad estimada de la muestra. En muestras recientes el intervalo más conveniente suele situarse entre 200ºC y 220ºC durante 10 s, mientras que para muestras más antiguas puede llegarse a los 260-280ºC durante 10 s. Sin embargo, en estas últimas puede suceder que la dosis equivalente sea insensible al precalentamiento.

6.2.5. Errores en la dosis equivalente

Normalmente se miden multitud de gránulos individuales de tamaños similares con objeto de obtener mejor estadística. Con el objetivo de representar la incertidumbre en la dosis equivalente en gran número de medidas, Olley y col. (1999) han diseñado los llamados mapas radiales. Con ellos se pretende obtener la incertidumbre de la medida con una desviación típica en la distribución normal de 2σ. Este tipo de gráficos, como muestra la Fig.6.11, contienen dos escalas principales: una semicircular, de tipo logarítmico, que indica la dosis y su incertidumbre, y otra escala lineal (eje *X*) que muestra el error relativo (en particular el error estadístico de recuento) de cada gránulo de cuarzo. Un tercer eje, el eje *Y*, en el origen representa la desviación estándar entre -2σ y 2σ. Como se puede apreciar las muestras con menores errores relativos aparecen más cercanas al eje radial. La Fig.6.12 muestra la distribución de probabilidades relativas para cada dosis equivalente obtenida a partir del mapa radial.

6.2.6. Ejemplos de datación de sedimentos en Arqueología y Geología

Son innumerables los ejemplos de datación de sedimentos mediante OSL. Por lo que se refiere a dataciones con aplicaciones en Arqueología citaremos el trabajo de Feathers y col. (2006) en el que se datan muestras del altiplano en el Noroeste de Texas, con objeto de estudiar asentamientos indios

arcaicos (posteriores a las culturas Clovis y Folsom). Es también de reseñar la datación de antrosoles (suelos profusamente modificados por la actividad humana) en el Noroeste de Europa (Holanda) por parte de van Mourik y col. (2011). En la datación de este tipo de suelos suele emplearse la técnica del radiocarbono y la Palinología. Sin embargo, como muestra éste estudio, la OSL también es factible. Asimismo, es de destacar el estudio sobre sedimentos, resultantes de la erosión de ladrillos de edificaciones, y de muestras de cerámicas realizado por Sanjurjo Sánchez y col. (2008), aplicando técnicas de TL y OSL. Las muestras procedían de los yacimientos arqueológicos de Tall Abu Fahd y Tall Qsubi en el valle del Eufrates en Siria. Por último, y en lo que se refiere a aplicaciones arqueológicas destacaremos el trabajo de Liritzis y col. (2008), en el que se realizan dataciones mediante TL y OSL de muros y sillares de monumentos megalíticos en granito. Liritzis y col. (2010) han podido avanzar un paso más consiguiendo datar sillares de monumentos en caliza. Para ello, han separado las trazas de cuarzo presentes en la superficie del bloque de caliza para su datación por OSL. En éste trabajo, así como en otros anteriores y posteriores (Liritzis y col., 2010), la toma de muestras se realiza sobre la superficie de un bloque en contacto directo con otro bloque, de tal forma que se puede suponer que, desde el momento de su construcción, no ha recibido irradiación solar.

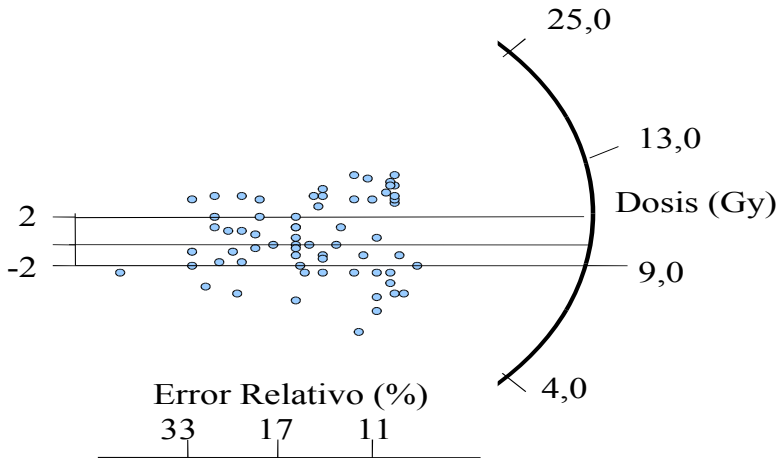


Fig. 6.11. Diagrama radial de la incertidumbre en la dosis equivalente *Q*

En lo referente a dataciones con aplicaciones en Geología destacaremos el trabajo de Duller (2008) en el que se explica las pautas y problemáticas en la datación de sedimentos fluviales, glaciares y eólicos del Cuaternario mediante la técnica SAR de OSL. Asimismo es de destacar el trabajo de Schmidt y col. (2012) en cuanto a la datación por OSL de aluviones del Pleistoceno. En este estudio, como mencionan los autores, ha sido necesario recurrir a estimulación en el infrarrojo, previamente a cada medida por OSL, con objeto de subsanar el hecho de que las muestras de cuarzo presentaran un alto índice de contaminación por feldespatos.

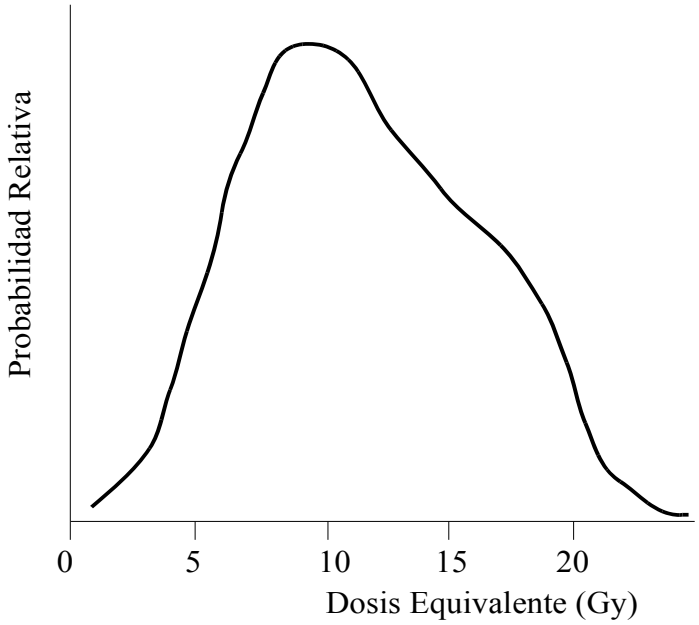


Fig. 6.12. Probabilidad relativa para cada dosis equivalente *Q* posible

6.3. DATACIÓN POR LUMINISCENCIA ESTIMULADA EN EL INFRARROJO (IRSL)

La luminiscencia estimulada en el infrarrojo (InfraRed Stimulated Luminescence, IRSL) suele emplearse conjuntamente con la TL o la OSL para el estudio de los feldespatos. Hasta el momento, hemos abordado casi exclusivamente la datación del cuarzo. Sin embargo, los feldespatos ofrecen ciertas ventajas comparativamente con el cuarzo que conviene señalar. En primer lugar, los K-feldespatos son lumóforos entre 10 y 50 veces más intensos que el cuarzo. En segundo lugar, los feldespatos pueden estimularse, al contrario que el cuarzo, con luz infrarroja, lo que permite perfectamente diferenciar entre la luz de estimulación (en el infrarrojo) y la emitida (en el visible y el ultravioleta). En tercer lugar, la señal de luminiscencia necesita de dosis mayores que el cuarzo para saturarse, lo que permite datar muestras de mayor edad. Por último, los K-feldespatos contienen concentraciones relativamente altas de ^{40}K, lo cual permite reducir la incertidumbre de D_β, consecuencia de la intervención de otros radionuclidos emisores β o a la humedad relativa del suelo (Gliganic, 2011). A pesar de todas estas propiedades aprovechables de los feldespatos frente al cuarzo, existen otras de índole desventajoso que limitan su aplicación frente al cuarzo. Una de ella es el debilitamiento anómalo (anomalous fading), el cual repercute significativamente en su uso extenso como reloj de dataciones, debido fundamentalmente al de movimiento no progresivo de éste.

6.3.1. Corrección del debilitamiento anómalo en IRSL

Para poder realizar dataciones a partir de muestras de feldespatos mediante IRSL, es imprescindible corregir el efecto del debilitamiento anómalo. Dicho efecto puede cuantificarse empleando un modelo basado en el efecto túnel de Mecánica Cuántica, en el que se demuestra que la señal luminiscente decrece linealmente con el logaritmo del tiempo. Si denominamos *I* la luminiscencia inducida por la estimulación en el infrarrojo después de un tiempo *t*, se tiene:

$$I = I_c\left[1 - \kappa \ln\left(\frac{t}{t_c}\right)\right] \tag{6.45}$$

en la que I_c es la intensidad de luminiscencia transcurrido un tiempo t_c determinado y κ es una constante característica de la muestra, la cual representa la disminución de la intensidad luminosa en el intervalo de tiempo t_c y 2,30×t_c. La magnitud del debilitamiento anómalo se suele expresar con el valor *g*, el cual indica la pérdida de intensidad de la señal luminiscente en tanto por cien por década. Según Huntley y Lamothe (2001), el valor g puede definirse como:

$$g = 100 \times \kappa \times \ln(10) \tag{6.46}$$

lo cual permite transformar la Ecuación (6.45) en:

$$I = I_c\left[1 - 0{,}01 \times g \times \log_{10}\left(\frac{t}{t_c}\right)\right] \tag{6.47}$$

Aunque el valor tomado para t_c influye poco en el valor final de *g*, suele tomarse por conveniencia t_c=2 d (Huntley y Lamothe, 2001).

6.3.2. Equipo de medida de IRSL

Para medir las señales de luminiscencia emitidas por IRSL puede emplearse un lector Riso TL/OSL (Riso TL/OL Reader). Al instrumento en estos caso suele adaptarse un diodo láser en el infrarrojo de 830 nm, el cual es capaz de suministrar una densidad de potencia de 300 mW cm^{-2}. Para medir la emisión luminosa en el azul (390-440 nm) de los K-feldespatos, se puede emplear un tubo fotomultiplicador bialcalino Ltd 9235QA sensible al azul. Para medir las señales luminiscentes de los K-feldespatos en distintos rangos de longitud de onda suelen emplearse filtros. Por ejemplo, para medir en el ultravioleta (270-390) se emplea un filtro U-340, y para medir en el amarillo (540-683 nm) se emplea una combinación de varios filtros: BG39, GG400 y OG550 (Gliganic, 2011).

6.3.3. Particularidades sobre la señal IRSL

Gliganic (2011), en su tesis doctoral, ha realizado estudios sistemáticos sobre como afecta la dosis, la temperatura y la estimulación IRSL sobre la señal TL en el caso de muestras de K-feldespatos. En el caso de la detección de la emisión de luz azulada, la estimulación IRSL parece tener poca influencia sobre la señal TL. En cuanto a la influencia de la temperatura sobre la señal IRSL, parece ser que para temperaturas mayores que 250ºC, a las que se realiza la estimulación, se consigue generar una señal mayor IRSL, aunque no se consigue eliminar la señal isoterma TL, la cual repercute en la medida. Por tanto, a la hora de determinar la dosis equivalente, no se recomienda aumentar la temperatura durante estimulación infrarroja por encima de los 225ºC.

6.3.4. Protocolo SAR en IRSL para eliminar el debilitamiento anómalo

Gliganic (2011), en su tesis doctoral, ha proporcionado las pautas para evaluar el valor *g* de debilitamiento anómalo. Para ello propone un protocolo SAR con numerosos pasos, que detallamos a continuación. En primer lugar, se irradia la muestra con una dosis de 59 Gy, se precalienta a 260ºC durante 60 s y se genera la estimulación infrarroja, obteniendo una intensidad de señal L_x.

Después, se irradia la muestra con una dosis de prueba de 10 Gy, se precalienta a 260ºC durante 60 s y se genera la estimulación infrarroja, obteniéndose una intensidad de señal T_x. Esto completa la parte *A* del primer ciclo. Para realizar la parte B de este ciclo, se repiten los pasos de la parte *A*, dejando la muestra reposar durante un tiempo *t* a temperatura ambiente, después del primer precalentamiento a 260ºC. En los siguientes ciclos únicamente se repite la parte *B* del primer ciclo. Finalmente se realiza una gráfica de L_x/T_x en función de *t*, representando *t* en escala logarítmica, el resultado debe ser según la Ecuación (6.47) una recta cuya pendiente es:

$$m = \frac{-g}{100 \times \log_{10}(2)} \tag{6.48}$$

El procedimiento que proporcione un valor de *g* menor puede interpretarse como el más adecuado para realizar dataciones. De todos los llevados a cabo en la tesis de Gliganic (2011), los que parecen verificar mejor esta condición son los procedimientos de Thomsen y col. (2008) y Buylaert y col. (2009), en los que se realiza una nueva post-estimulación infrarroja a 50ºC durante 100 s (post IR-IRSL), a continuación de la primera estimulación infrarroja a 225ºC durante 100 s, en la parte *A* del primer ciclo del protocolo.

6.3.5. Ejemplos de datación de feldespatos por IRSL

Como ejemplo de la datación de feldespatos por IRSL citaremos el trabajo realizado por Kars y col. (2012), en el que se compararan los resultados de dataciones por post IR-IRLS con los del cuarzo mediante OSL. En este estudio se demuestra que el post IR-IRSL (pIR-IRSL) puede adoptarse como procedimiento convencional en la datación de feldespatos procedentes de sedimentos del Pleistoceno. En este mismo sentido destacamos la tesis de Thiel (2011). Son muy numerosos los artículos dedicados a resolver el debilitamiento anómalo. En este contexto citaremos, por ejemplo, el trabajo de Moldkov y col. (2007). Novedosos en cuanto al equipo empleado para medir la estimulación en el infrarrojo son los trabajos de Schilles y Habermann (2000) y Erfurt y col. (2003), Erfurt y Krbetschek (2003), los cuales han diseñado e implementado un instrumento capaz de medir la emisión radioluminiscente, cerca del infrarrojo, producida por la estimulación IR. En el caso particular de estudios arqueológicos empleando IRSL, se puede destacar el trabajo de Meriç y col. (2009) en el que se propone la datación de fragmentos de cerámica por TL y de sedimentos adheridos a la superficie de un hueso por IRSL, todo ello procedente de la necropolis de Nusaybin (Turquia). Asimismo, destacamos el artículo de Pagonis y col. (2012a,b) en que que se propone un nuevo modelo del efecto túnel mecano cuántico, el cual permite interpretar las señales IRSL en feldespatos.

6.4. DATACIÓN POR RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA (EPR o ESR)

La resonancia paramagnética electrónica (Electron Paramagnetic Resonance, EPR), también conocida como resonancia del espín del electrón (Electron Spin Resonance, ESR), es un procedimiento de medida que se emplea en el estudio de materiales que contienen electrones desapareados. En realidad el principio de funcionamiento es análogo a la resonancia magnética nuclear (Nuclear Magnetic Resonance, NMR). En ambos casos se aplica un campo magnético y la muestra se somete a radiación electromagnética de frecuencia determinada, la cual depende del campo magnético, que pretende excitar y hacer resonar los electrones.

6.4.1. Principio físico de la ESR

En la ESR se aplica un vector de inducción magnética $\mathbf{B}_0$, de tal forma que el vector momento magnético del spin del electrón $\boldsymbol{\mu}_s$ se alinea paralelamente con $\mathbf{B}_0$. Suponiendo que la inducción magnética B_0 se dirige según la dirección Z, la relación que permite calcular la componente z del momento magnético de spin del electrón $\boldsymbol{\mu}_s$ en función de espín del electrón **S** viene dada por:

$$(\mu_s)_z = \frac{-2\pi g \mu_B}{h} S_z \tag{6.49}$$

en la que μ_B es el magneton de Bohr, cuyo valor es

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m} = 9{,}274\times10^{-24}\ \mathrm{J\ T^{-1}},$$

h es la constante de Planck, m es la masa del electrón y g es el factor de Landé (g = 2,0023 para cada electrón). Puesto que, según la mecánica cuántica S_z, solo puede tomar los dos valores $\pm h/4\pi$, llegamos a que:

$$(\mu_s)_z = \pm \frac{g \mu_B}{2} \tag{6.50}$$

lo que proporciona para cada electrón desapareado, una vez aplicada la inducción magnética B_0 en la dirección Z, un desdoblamiento energético por efecto Zeeman, en dos niveles discretos de energía:

$$E_\pm = \pm \frac{g \mu_B B_0}{2} \tag{6.51}$$

Para conseguir la ESR debe aplicarse al electrón desapareado radiación electromagnética de frecuencia:

$$\nu = \frac{g \mu_B B_0}{h} \tag{6.52}$$

lo que genera una transición ΔE de E_- a E_+. En el caso de electrones que se encuentran apareados y confinados en un átomo o molécula, no se podrá observar la ESR, puesto que los electrones no mostrarán un magnetismo neto de espín, manifestando un comportamiento diamagnético. Cuando el átomo o molécula posee un número impar de electrones el comportamiento será paramagnético, y podrá observarse la ESR. También se comportarán como centros paramagnéticos las trampas de en un cristal que contienen un solo electrón, cuya densidad proporcionará la medida por ESR.

Para poder conocer la población N_+ y N_- de trampas en cada uno de los estados de energía E_+ o E_- en el cristal aplicaremos la distribución de Boltzmann. De esta forma:

$$\frac{N_+}{N_-} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) \tag{6.53}$$

en la que k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. Como se puede comprobar, aplicando (6.53), a temperatura ambiente (298 K, 25ºC), si el campo magnético es de 300 mT, el

resultado de N_+/N_- es de 0,9986, demostrando que la población N_+ es sensiblemente menor que N_-. Si hacemos incidir radiación de frecuencia ν sobre la muestra de cristal, que se encuentra en una inducción magnética uniforme B_0, según (6.52), podremos medir la intensidad total de la señal ESR, y por tanto, la población N_-, o lo que es lo mismo, el número de trampas con un electrón. Puesto que el número de trampas con un electrón es proporcional a la dosis de radiación ionizante recibida, de todo ello podremos calcular la paleodosis.

Un problema que suele plantearse es la determinación del factor g, el cual puede adquirir un valor diferente, puesto que puede ganar o perder momento angular bajo ciertas circunstancias. Si la resonancia con una señal estándar con g_1 ocurre con una inducción magnética B_{01}, mientras que la señal desconocida con g_2 se produce por una inducción magnética B_{02}, la segunda podrá calcularse a partir de la primera si tenemos en cuenta que:

$$\frac{h\nu}{\mu_B}=g_1 B_{01}=g_2 B_{02} \tag{6.54}$$

de donde la señal desconocida con g_2 puede calcularse según lo anterior:

$$g_2=g_1\frac{B_{01}}{B_{02}}=\frac{g_1}{1-\frac{\Delta B}{B_{01}}} \tag{6.55}$$

Rigurosamente, el factor de Landé g es un tensor. Por ejemplo, la señal g del radical CO_2^- en el hueso se compone realmente de dos señales: un tensor ortorómbico de tres componentes g_{11}=2,003, g_{22}=2,002, g_{33}=1,997,[476] y un singlete isotrópico dominante de valor g=2,0006 (Strzelczak y col., 2009). Para entenderlo, debemos tener en cuenta que el factor de Landé g en estado sólido depende de la orientación relativa entre la inducción magnética $\mathbf{B}_0$ aplicada con el tensor de la componente paramagnética presente en la muestra. De esta forma:

$$h\nu=\mu_B g(\varphi,\theta)B_0 \tag{6.56}$$

en la que φ y θ son los ángulos que forman la inducción magnética $\mathbf{B}_0$ con los ejes principales 1 y 3 del tensor. Los valores paralelos $g_{\parallel}$ y perpendiculares $g_{\perp}$ del factor de Landé muestran las direcciones en las que tiene lugar la absorción de las microondas en las posiciones $(H_0)_{\parallel}$ y $(H_0)_{\perp}$ (Callens y col., 2006).

6.4.2. Señales ESR

Al hacer incidir radiación electromagnética a la frecuencia ν en que se produce la resonancia del espín del electrón, en el detector se observará un pico de absorción. Por ejemplo, si disponemos de un electrón libre, g=2,0023, sumido en un campo magnético de B_0=335 mT, su frecuencia de resonancia será 9388 MHz. A esta frecuencia aparecerá un pico de absorción en el espectrómetro de microondas, como muestra la Fig.6.13. De éste pico puede obtenerse la primera derivada dI/dB_0 (Fig.6.13), que es la que generalmente resulta operativa en medidas por ESR. En muestras más complicadas que las de un solo electrón, como pueden ser radicales libres de moléculas complejas o trampas de electrones en cristales, la señal puede complicarse considerablemente. Por ejemplo en el caso del radical CH_3^*, aparecerán 4 señales como las de la primera derivada de la Fig.6.13, aunque

[476] Las componentes primera y tercera del tensor anisotrópico suelen denominarse las componentes paralela y perpendicular de g.

de intensidades relativas 1:3:3:1 debido a la estructura hiperfina de los tres hidrógenos, en que el momento magnético del núcleo interacciona con el momento magnético del espín del electrón desapareado. A pesar de la complejidad de los espectros, la ESR puede distinguir donde se encuentra el electrón desapareado en moléculas tan complicadas como en el anión radical antraceno. La Universidad Autónoma de Madrid[477] ha desarrollado una base de datos de espectros de ESR para radicales orgánicos de cierta complejidad. Un artículo interesante en este contexto es el realizado por Baum y col. (2003) sobre la medida por ESR de los radicales libres del humo del tabaco.

En lo que se refiere a las trampas de electrones, en donde se almacenan electrones como consecuencia de la acción de las radiaciones ionizantes, el espectro ESR puede adquirir un aspecto complicado de justificar. Los materiales a los que se aplica esta técnica son: carbonatos (espeleotemas, corales, conchas de moluscos, foraminifera, cáscaras de huevo), sulfatos (depósitos en cuevas), fosfatos (la hidroxiapatita de dentaduras y huesos), silicatos (zircón, feldespatos, arcillas), hielo y hielo seco y compuestos orgánicos (productos alimenticios, piel, papel, sangre).

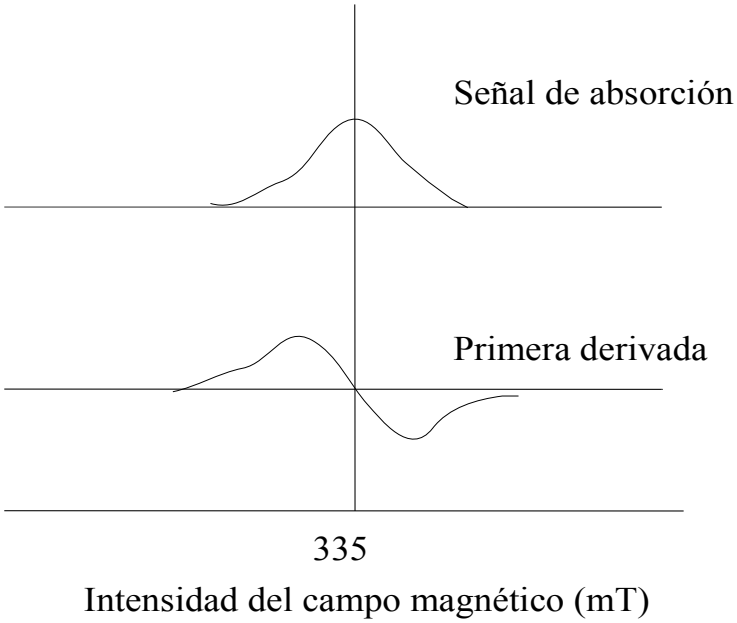


Fig. 6.13. Señal ESR de un electrón libre en su pico de absorción y su primera derivada[478]

Por lo que se refiere a los carbonatos el espectro ESR está caracterizado por la aparición de 6 dobletes correspondientes al Mn^{2+}.[479] Entre los dobletes aparecen nuevos picos que se asignan a radicales libres. Las muestras de caliza irradiadas suelen presentar un aumento significativo de la intensidad de los picos intermedios entre el tercero y cuarto doblete del Mn^{2+}, como demuestran las muestras de coral tomadas de una zona cercana a las pruebas nucleares en el atolón Enewetak en las islas Marshall (Polanskey y Ahrens, 1994).

[477] http://joule.qfa.uam.es/epr/contenido.php

[478] Aunque en el eje de abscisas se muestra la inducción magnética B_0, por abuso del lenguaje se le llama campo magnético, aunque como puede verse por las unidades, queda claro que se trata de B_0 y no de H_0.

[479] Hurd y col. (1954) han desarrollado la teoría sobre la resonancia de absorción del Mn^{2+} en los cristales de calcita. El Mn^{2+} es una de las impurezas paramagnéticas más frecuentes en la calcita.

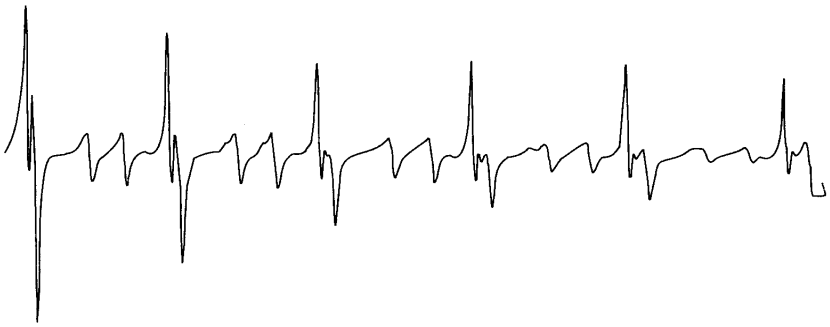


Fig. 6.14. Espectro correspondiente a la calcita, en el que se aprecian 6 dobletes correspondientes al Mn^{2+} y 10 singletes entre los dobletes.

6.4.3. Versión pulsada de la ESR

Las versiones pulsadas de ESR más conocidas son: la modulación de la cubierta del eco de espín del electrón (Electron Spin Echo Envelope Modulation, ESEEM) o la resonancia doble nuclear por electrones en un campo pulsado (pulsed Electron Nuclear Double Resonance, ENDOR), las cuales permiten desvelar, con una buena resolución, la interacción hiperfina del espín del electrón paramagnético con los espines nucleares que lo rodean.

El primero en descubrir el eco de espín del electrón a una frecuencia de 17,4 MHz con ondas de radiofrecuencia pulsada fue Blume (1958) a partir de una disolución de sodio en amoniaco a temperatura ambiente, para lo cual empleó un campo magnético fijo intenso de 0,62 mT. Ese mismo año Gordon y Bowers (1958) descubrieron los ecos del espín del electrón en la zona de microondas excitando ciertos dopantes del silicio con radiación electromagnética pulsada de 23 MHz. El ESEEM fue inventado por Mims y col. (1961), mientras que el ENDOR pulsado fue descubierto por Mims (1965). Una parte fundamental de estos trabajos se realizó en los laboratorios Bell (Bell Labs).

6.4.4. Preparación de muestras y equipo

En la preparación de estalagmitas, el artículo de Kinoshita y col. (2006) proporciona detalles sobre la preparación de este tipo de muestras. Las estalagmitas se taladraron a lo largo del eje de crecimiento empleando un sistema de refrigeración con agua fría. Las muestras tomadas se machacaron manualmente hasta obtener un polvo de grano de 0,2 mm. El material así obtenido se dividió en alícuotas de aproximadamente 20 mg, las cuales se introdujeron en tubos de plástico. Todos los tubos, excepto uno, se irradiaron, a temperatura ambiente, con una fuente γ capaz de suministrar una dosis de 1,2 Gy min^{-1}, cuando se emplea en las muestras un recubrimiento de Lucite[480] de espesor adecuado. Las dosis aplicadas a las muestras fueron de 0,5 Gy, 1,0 Gy, 1,5 Gy, 2,0 Gy, 3,0 Gy, 4,0 Gy, 6,0 Gy, 10,0 Gy y 15,0 Gy. Posteriormente a la irradiación las alícuotas se transfirieron a tubos de cuarzo para su medida por ESR. El espectrómetro de microondas en la banda K de Kinoshita y col. (2006) (una modificación del Varian E-4 X-Band EPR Spectrometer)[481] estaba unido a un electroimán de 12 pulgadas (Varian), un controlador de capo magnético, un

[480] La Lucite es uno de los muchos nombres comerciales que recibe un termoplástico transparente (polímero sintético de metacrilato de metilo). También denominado Plexiglas o Perspex.
[481] La variedad E-9 de Varian puede trabajar además como un espectrómetro ENDOR.

puente de microondas (microwave bridge), una cámara cilíndrica (Bruker), con control de frecuencias digital para microondas (HP) y un amplificador de bloqueo (lock-in amplifier) (EG&G). La cámara cilíndrica era de 2 cm de largo, permitiendo medir muestras en tubos de cuarzo de 3 mm de diámetro. El campo magnético central era de 854 mT, con una posibilidad de barrido de 20 mT, una frecuencia de modulación de 50 kHz y una frecuencia de microondas de 23,9 GHz.

6.4.5. Ejemplos de dataciones por ESR

Como se ha mencionado, la ESR permite datar multitud de muestras diferentes. Desde las muestras carbonatadas (coral, conchas de moluscos, espeleotemas) hasta muestras orgánicas (sangre). A continuación, mencionaremos algunos trabajos sobre cada una de estas aplicaciones:

6.4.5.1. Corales

El coral destaca entre otros tipos de muestras como uno de los más utilizados en dataciones por ESR, ya que es posible la datación de arrecifes de coral de hasta 0,5 Ma, como los de la isla de Sumba en Indonesia (Pirazzoli y col., 1991).[482] Sin embargo, la determinación de la dosis equivalente presenta ciertos problemas (Schellmann y Radtke, 1999),[483] especialmente para fósiles de coral relativamente recientes (Holoceno). Este tipo de problemas parecen haberse subsanado con el trabajo de Schellmann y Radtke (2001) en el que se han podido obtener edades más precisas para corales de aragonito del Holoceno (Radtke y col., 2003).

6.4.5.2. Conchas de moluscos y caracoles

Existen numerosos trabajos sobre la datación de moluscos marinos, realizados con mayor o menor éxito, debido principalmente a la ingestión irregular, que realizan este tipo de moluscos, de las trazas de uranio (Ikeya y Ohmura, 1981). Más recientemente, los mayores logros se han realizado en cuanto a la datación de caracoles terrestres. Citaremos, entre otros el trabajo de Molodkov (2001), en lo que se refiere a la datación de estratos con presencia de caracoles en la cueva de Treugolnaya en el Caucaso Norte, en los que además existen evidencias de industria lítica humana (achelense). Como resultados se pudo datar la presencia humana en el Caucaso en épocas tan tempranas como hace 483 y 393 ka. Otro trabajo que podemos citar es el de Kinoshita y col. (2006) sobre la determinación por ESR, conjuntamente con el radiocarbono, de la velocidad de sedimentación de las conchas de caracol en los montículos (Sambaqui) de la Capelinha del Ribeira Valey (Brasil).

6.4.5.3. Espeleotemas

Tomando secciones transversales de estalactitas de la cueva de Akiyoshi (Japón), Ikeya (1975) ha conseguido datar mediante ESR las distintas edades de crecimiento de los espeleotemas. La intensidad de la señal de CO_2^- es prácticamente nula en la superficie de la estalactita, aunque esta señal va aumentando a medida que nos adentramos en zonas de mayor edad de la estalactita.

[482] La recristalización del carbonato cálcico parece afectar en menor medida al método de datación por ESR, que al método $^{230}Th/^{234}U$. Es por ello que se pueden alcanzar edades mucho más antiguas.
[483] El problema referido es el de la determinación de los puntos de inflexión en los espectros ESR de la primera derivada.

Kinoshita y col. (2005) han datado por ESR estalagmitas de la Caverna Santana y de la Caverna Botuvera en Brasil. En una primera fase del estudio se estudiaron las muestras con microondas en la banda X (9,5 GHz)[484], sin encontrar las señales con la precisión deseada. Posteriormente aplicaron microondas en la banda K (24 GHz)[485], con las que pudieron identificar claramente los 6 dobletes correspondientes al Mn^{2+}, así como otras señales correspondientes a la región *g*=2, de los radicales SO_2^- y CO_2^-. La señal escogida para la datación fue la del siglete isotrópico g=2,0008, correspondiente al radical CO_2^-. Falgueres y col. (1990) han conseguido datar suelos estalagmíticos con depósitos musterienses de hace aproximadamente 75 ka en sus estratos en la Caverna delle Fate (Italia). Los resultados obtenidos por ESR se han verificado por otros métodos radiogénicos como el del $^{230}Th/^{234}U$ y del $^{231}Pa/^{235}U$, obteniendo resultados similares.

6.4.5.4. Huesos

Ramya y Velraj (2012) han conseguido datar huesos procedentes del yacimiento de sigadivakkam en Tamilnadu (India) aplicando ESR. Para irradiar las muestras se prepararon numerosas alícuotas, primero sumergiendo las muestras en ácido acético 0,1 N, para posteriormente machacarlas en un mortero, hasta alcanzar un tamaño de partículas aproximado de 125-250 μm. Antes de preparar las alícuotas, las muestras pulverizadas se sometieron a un lavado, y posterior secado, con acetona. Las alícuotas fueron irradiadas con una fuente γ de ^{60}Co a intervalos con dosis entre 50 Gy y 5 kGy. Los espectros de las alícuotas muestran señales importantes para factores *g* de 2,0008, 20011 y 2,0033 correspondientes a los radicales de CO_2^- e isopropilo $(CH_3)_2C$-R en la hidroxiapatita.[486] No podemos dejar de citar el trabajo pionero de Ikeya y Miki (1980), como precursor de multitud de estudios que vinieron después. Por ejemplo, Wencka y col. (2005) han conseguido datar restos de hueso de un oso (Cueva de Magurska, Polonia) del Pleistoceno, empleando tres métodos diferentes: ESR, radiocarbono y $^{230}Th/^{234}U$. Por los dos últimos métodos, obtuvieron una edad aproximada de 34 ka; mientras que, por el primero, ESR, la edad medida fue algo menor, de 22 ka. Por su parte Strzelczak y col. (2009) han realizado un estudio de los radicales inorgánicos[485] del hueso aplicando ESR en las bandas de microondas X y Q,[487] para los que emplearon un espectrómetro Bruker ESP-300 y un Brukes ELEXSYS E-500, respectivamente.

6.4.5.5. Esmalte en dientes

Como ejemplo citaremos el trabajo de Kimoshita y col. (2008), en el cual se ha conseguido datar la dentadura fósil humana encontrada en un abrigo de Toca da Santa en Sao Raimundo Nonato (Brasil). El estudio es de sumo interés dada la disparidad de edades obtenidas: por ^{14}C (entre 40 y 60 ka, para muestras de carbón vegetal) (Santos y col., 2003) y por termoluminiscencia (entre 30 y 100 ka para guijarros de cuarzo en contacto con el fuego) (Valladas y col., 2003). En este caso la datación por ESR del esmalte de los dientes, realizada por Kimoshita y col. (2008), ha proporcionado una edad más acorde con lo que racionalmente se supone un asentamiento humano en América del Sur: 5,7 ka. En este caso, como es común en la datación de huesos, se empleó la señal correspondiente al radical CO_2^-.

[484] La banda de frecuencias X en microondas va desde los 8 a los 12 GHz.
[485] La banda de frecuencias K en microondas va desde los 18 a los 27 GHz.
[486] Los radicales orgánicos suelen desaparecer varios meses después de la irradiación con rayos γ.
[487] La banda de frecuencias Q en microondas va desde los 32 a los 50 GHz.

6.5. DETECTORES DE HUELLAS DE PARTICULAS

La técnica de detección de huellas de partículas, conocida en general como detección de huellas nucleares en estado sólido (Solid State Nuclear Track Detection, SSNTD), es un método de medida que abarca un campo tan amplio como el daño efectivo producido por las interacciones nucleares de la radiación con el detector. Entre sus ventajas se encuentran: la relativa sencillez del método de análisis (no se suele hacer uso de equipos electrónicos para su funcionamiento), el bajo coste de los materiales empleados como detectores y el tamaño reducido imprescindible de la geometría del detector.

Conceptualmente la técnica se basa en el hecho de que las partículas cargadas y masivas (como protones, partículas α o productos de fisión), cuando atraviesan un medio dieléctrico, son capaces de dejar en el medio huellas o trazas, estables en el tiempo, que pueden observarse con posterioridad. Por lo general, para su visualización suele ser suficiente con tratamiento químico previo de revelado y la utilización posterior de un microscopio óptico convencional.

Los materiales empleados para la detección de las trazas de las partículas se clasifican en dos grandes grupos: los detectores plásticos o poliméricos y los detectores formados por cristales minerales o también vidrios naturales. Si bien es cierto que el campo de aplicación de cada uno de ellos suele diferenciarse (los detectores plásticos suelen emplearse en Protección Radiológica y Física Nuclear, mientras que los cristales se aplican a Geología y Ciencias del Espacio). Podremos ver más adelante, como es posible la utilización de detectores plásticos para la datación de espeleotemas. Por tanto, no nos limitaremos al estudio de los cristales minerales, como únicos detectores capaces de realizar dataciones geológicas y también nos ocuparemos de los detectores plásticos.

Como ejemplos de detectores plásticos podemos mencionar: el CR-39, el Lexan y el Makrofol. Cabe reseñar como detectores naturales basados en el vidrio: la tectita,[488] y los basados en cristales minerales: la apatita, la mica, el olivino, el cuarzo y el zircón.

6.5.1. Formación de las huellas

Evidentemente, el mecanismo de formación de trazas de partículas en plásticos y cristales presenta ciertas diferencias. Para que se produzcan huellas en cristales la partícula cargada debe ser altamente ionizante, en esencia tratarse de iones positivos de carga y masa considerables. Esta condición no la reúnen los protones y partículas α, sino los productos de fisión, bien de procedencia espontánea o bien por activación mediante neutrones. Cuando un ion masivo recorre una trayectoria dentro de un cristal mineral, es capaz de ionizar el medio circundante de forma considerable (los átomos del medio quedan con una carga positiva muy alta debido a elevado poder ionizante del ion). De esta forma, después del paso de la partícula, queda en el medio un rastro de iones positivos relativamente juntos, que tienden a repelerse, desplazando en su movimiento a otros átomos del cristal. Finalmente, se produce una relajación de los átomos circundantes, que tiene como consecuencia la formación de una huella de cierta longitud, libre de átomos del cristal.

Al contrario de lo que ocurre con los cristales, los protones e iones ligeros son capaces de generar huellas visibles en los detectores plásticos. En éstos, el mecanismo de formación de huellas es en apariencia similar a los cristales, aunque la estructura química, mucho más compleja de los plásticos, influye en el proceso. En una primera fase, la partícula cargada, va dejando a lo largo de su trayectoria una especie de plasma cargado positivamente, como consecuencia de su poder ionizante. Esto provoca que la moléculas cercanas a la trayectoria se activen químicamente. A continuación, se produce una colisión en cadena de los átomos del medio como consecuencia de la interacción de estos con el plasma positivo. En el proceso de relajación molecular, los defectos se

[488] Vidrio natural presumiblemente formado por el impacto de un meteorito de grandes dimensiones con la Tierra.

unen a la zona despolimeralizada, creando un centro en la huella de una sección aproximada a 10 nm. Rodeando esta zona central, y a lo largo de la trayectoria, también se forma un halo de unos 100-1000 nm de diámetro, como consecuencia de la reacción de las especies químicamente activas.

Una característica importante de las huellas en detectores SSNTD es su posible velado como consecuencia de la temperatura. En los detectores plásticos bastan temperaturas no demasiado elevadas para que desaparezca toda huella (por ejemplo, son necesarios 250ºC durante 1 h para velar cualquier huella en el CR-39). Por lo general, las huellas en cristales naturales son más difíciles de borrar. Por ejemplo, en la apatita son necesarios de 350-400ºC durante 1 h para velar la muestra, mientras que en el cuarzo son precisos unos 1000ºC.

6.5.2. Revelado de las huellas

En el revelado de las huellas se emplean distintos procedimientos químicos según el tipo de detector. El revelado de los plásticos es comparativamente más simple que el de vidrios y cristales naturales. En todos ellos, el revelado consiste en un ataque ácido o básico en un baño a temperatura constante. Por ejemplo, los detectores plásticos (CR-39), se someten a un ataque básico con una disolución diluida de hidróxido sódico (NaOH) a una temperatura de 40-70ºC. Por su parte, la apatita se somete a un ataque ácido con una disolución diluida de ácido nítrico (HNO_3) a una temperatura ambiente de 20-25ºC. Por lo general, un revelado adecuado requiere de varias horas. Una tabla completa del método de revelado según el material del detector puede encontrarse en el libro de L'Annunziata (2003) o, más concretamente, en la monografía de Fleisher y col. (1975).

6.5.3. Revelado electroquímico

Si la densidad de la huellas no es muy alta (menor que 1000 huellas cm^{-2}), se puede recurrir a un revelado electroquímico (ElectroChemical Etching, ECE), el cual acentúa las dimensiones de cada huella obtenidas por el revelado químico mencionado en el apartado anterior. Para ello se aplica sobre la muestra una vibración de alta frecuencia (varios kHz) junto a un campo eléctrico elevado (de 30-50 kV cm^{-1}). La muestra debe encontrarse en una celda de revelado, llena de una disolución conductora de, por ejemplo, hidróxido sódico (NaOH) (Durrani y Bull, 1987).

Para la obtención de la densidad de huellas se han diseñado sistemas automatizados de recuento, que utilizan una cámara CCD acoplada al microscopio, para mediante un análisis de la escala de grises de la imagen, poder contar, en un proceso de escaneados sucesivos, el número de huellas cm^{-2}. De los sistemas automatizados existentes en el mercado destacamos ELBEK (Bildanalyse, Alemania), AUTOSCAN (Systems Pty. Ltd., Australia).

Previamente al revelado, los cristales naturales suelen someterse a un proceso de separación selectiva haciendo uso de una mesa concentradora, líquidos densos y un separador magnético de barrera. Los minerales separados suelen montarse en resina epoxídica, sometiéndose el conjunto a un pulido posterior, hasta alcanzar la superficie interna del mineral.

Puesto que la densidad de huellas cm^{-2}, realmente no nos indica nada sobre la cantidad de radiación a que ha estado expuesto el detector, debemos ser capaces de convertir las unidades huellas cm^{-2}, en unidades dosimétricas como Bq m^{-3} h. Calibrar el detector requiere someterlo a un flujo conocido de radiación α o a iones positivos masivos para determinar la relación densidad de huellas en función de la dosis. Es frecuente en estos casos someter una muestra idéntica a un flujo de iones conocido procedente de un acelerador de iones tipo PIXE. Sin embargo, en el caso de dataciones mediante huellas de fisión, resulta difícil reproducir el tipo de iones resultantes de la fisión espontánea del uranio, salvo llevando a cabo una fisión forzada en el mismo material con neutrones térmicos procedentes de un reactor de fisión.

6.6. DATACIONES MEDIANTE HUELLAS DE FISIÓN

En la datación de un cristal natural sometido a la fisión espontánea del uranio, en el que se han producido huellas de fisión, lo más común, como hemos indicado anteriormente es someter un mineral de similares características a la fisión forzada por flujo un de neutrones del orden de 10^{16} neutrones cm^{-2}. Así pues para calcular la edad de un mineral de edad mucho menor que el periodo de semidesintegración del ^{238}U ($4{,}5\times10^{9}$ a), podemos aplicar la ecuación (Durrani y Bull, 1987):

$$\text{Edad (a)} = 6\times10^{-8}\times\Phi\times\frac{\rho_s}{\rho_i} \qquad (6.57)$$

en la que ρ_s es la densidad de huellas producidas por fisión espontánea, ρ_i es la densidad de huellas producidas por fisión inducida y Φ es el flujo de neutrones térmicos en el reactor.

Si la edad del mineral es comparable al periodo de semidesintegración del ^{238}U, en ese caso la cantidad de ^{238}U en el momento de la medida es considerablemente inferior que en el momento de formación del mineral. En ese caso la ecuación a emplear será (Durrani y Bull, 1987):

$$\text{Edad (a)} = 6{,}49\times10^{9}\times\ln\left(0{,}924\times10^{-17}\times\Phi\times\frac{\rho_s}{\rho_i}+1\right) \qquad (6.58)$$

Estas edades representan el momento de enfriamiento y formación del mineral, suponiendo que este no ha sufrido nuevos procesos metamórficos.

Como ejemplo de datación geológica de apatita y zircón destacamos el artículo de Walia y col. (2008), en el que se estudian las fases de enfriamiento en rocas en el valle del Himalaya de Kulu-Beas (India). En este trabajo se obtiene una edad entre 3,9 y 4,3 Ma para el zircón y de 1,9 Ma para la apatita. Combinando estos datos con las dataciones radiométricas, los autores han conseguido dibujar un escala de temperaturas con el tiempo, que muestra un considerable aumento de la tasa de enfriamiento durante los últimos 4 Ma, de 4ºC/Ma en el Mioceno a cerca de 64ºC/Ma en el Plioceno. Otro ejemplo a destacar es el del trabajo de Espizua y col. (2002), en el que ha podido recomponerse una historia glacial del valle del Rio Grande (Argentina).

Desde el punto de vista arqueológico las huellas de fisión se han empleado para datar, por ejemplo, puntas de flecha y cuchillos de obsidiana sometidas a calentamiento en el momento de su elaboración (Fleischer y col., 1965a). Un proyecto más reciente para datar utensilios de obsidiana en yacimientos de Armenia es el realizado por Badalian y col. (2001) y Chataigner y col. (2003) o el proyecto realizado por Bellot-Gurlet y col. (1996) para datar herramientas precolombinas de obsidiana de Colombia y Ecuador. La datación mediante huellas de fisión también ha desempeñado un papel de importancia en la determinación de la edad de los restos de Homo habilis encontrados en Olduvai Gorge (Tanzania),[489] como verificación de la edad de 2 Ma obtenida por el procedimiento del K/Ar (Fleischer y col., 1965b).

6.7. HUELLAS DE RETROCESO POR EMISIÓN DE PARTÍCULAS ALFA

Los hijos del uranio y el torio al desintegrarse emitiendo una partícula α, sufren un retroceso suficiente, como para poderse visualizar en un detector SSNTD (Huang y Walker, 1967). Sin embargo, debido a varios inconvenientes que citaremos a continuación, la datación mediante este

[489] El valle de Olduvai Geoge es un yacimiento antropológico sin precedentes. Se han hallado restos de herramientas de Homo habilis de hace 2 Ma, restos de Homo erectus de hace 1,2 Ma, y restos de Homo sapiens de hace 17 ka.

sistema nunca ha sido puesta en práctica satisfactoriamente. Se trata de un problema de escalas. En primer lugar, el número de desintegraciones α es 2×10^6 de veces superior al de fisiones espontáneas. Esto se refleja en una densidad considerablemente mayor de huellas lo que requiere unas concentraciones de uranio y torio muy reducidas. En segundo lugar, las huellas no son realmente huellas, tienen una longitud unas 2×10^3 veces menores que las producidas por la fisión espontánea. Esto requiere unos equipos ópticos de gran capacidad de aumento, aunque permite el análisis en detectores de muy pequeño volumen. Es por ello que se pensó en la posibilidad de datar inclusiones minerales, por ejemplo, en cerámicas, lo cual resultó de mayor dificultad de lo que en un principio se había pensado (Garrison y col., 1975). Estudios recientes al respecto son los de Fleischer (2003) y Yuan y col. (2009).

6.8. DATACIÓN DE ESPELEOTEMAS CON DETECTORES SSNTD PLÁSTICOS

Para poder datar estalactitas y estalagmitas Misdaq y col. (2002) han empleado un ingenioso método basado en detectores SSNTD, los cuales permiten de forma indirecta obtener la dosis anual en zonas de pequeño diámetro sobre secciones longitudinales de estalactitas y estalagmitas. En el estudio se emplearon dos tipos de películas SSNTD en forma de disco: las CR-39 de Pershore Mouldings y las de tipo II de Kodak (de espesores 1/2 mm y 1/10 mm, respectivamente). Los discos detectores, de 4 cm de diámetro, se dispusieron siguiendo el eje de simetría de las estalactitas y estalagmitas, introduciéndose en cilindros de plástico, donde se dejaron reposar durante un mes y medio, de forma que la emisión α del uranio y el torio, y de sus correspondientes hijos, pudieran bombardear los detectores SSNTD. Para revelar las películas se empleó una disolución de hidróxido sódico (NaOH), determinándose posteriormente la densidad de las trazas y los ángulos críticos principales de las partículas α en el detector, mediante un microscopio óptico de 40× aumentos. Para medir el fondo, se depositaron los discos detectores en el mismo cilindro de plástico durante un mes y medio, ésta vez, sin introducir la sección de la estalagmita o estalactita. A partir de las densidades y de los ángulos críticos principales, Misdaq y col. (2002) fueron capaces de determinar las concentraciones de torio y uranio y las dosis anuales D_α, D_β y D_γ. Como resultado obtuvieron que, conforme se avanza en el eje longitudinal de la estalagmita, las dosis anuales van decreciendo, desde la base, en la que se detectó una dosis anual D_α=3,6 mGy a^{-1}, hasta alcanzar la punta, en la que se detectó una dosis anual D_α=0,98 mGy a^{-1}. Las dosis anuales D_β y D_γ se aproximaron a $D_\alpha/10$ y $D_\alpha/20$, respectivamente. A partir de las paleodosis obtenidas por TL, se pudo deducir la edad de la estalagmita, la cual tenía un total de 121 años. También en la estalactita, conforme se avanza el eje longitudinal, las dosis anuales van disminuyendo, desde D_α=2,2 mGy a^{-1} en la base, hasta D_α=0,5 mGy a^{-1} en la punta. La edad de la estalactita calculada por este método resultó ser de 98 años.

REFERENCIAS

Akselrod, M.S., Gorelova, E.A. (1993) Deep traps in highly sensitive α-Al_2O_3:C TLD detector. Nuclear *Tracks and Radiation Measurements* **21**, 143-146.

Akselrod, M.S., Agersnap Larsen, N. Whitley, V., McKeever, S.W.S (1998) Thermal quenching of F-center luminescence in Al_2O_3:C *Journal of Applied Physics* **84**, 3364-3373.

Badalian, R., Bigazzi, G., Cauvin, M.C., Chataigner, C., Jrbashyan, R., Karepetyan, S.G., Oddone, M., Poidevin, J.L. (2001) An international research project on Armenian archaeological sites: fission-track dating of obsidians. *Radiation Measurements* **34**, 373-378.

Baum, S.L, Anderson, I.G.M., Baker, R.R., Murphy, D.M., Rowlands, C.C. (2003) Electron spin resonance and spin trap investigation of free radicals in cigarette smoke: development of a quantification procedure. *Analytica Chimica Acta* **481**(1), 1-13.

Bell, W.T. (1979) Thermoluminescence dating: revised dose rate data. *Archaeometry* **21**, 243-245.

Bellot-Gurlet, L., Calligaro, T., Dorighel, O., Dran, J.C., Poupeau, G., Salomon, J. (1996) On the coupling of PIXE and fission track dating for obsidian sourcing. *International Association for Obsidian Studies Bulletin* **16**, 3-7. http://members.peak.org/~obsidian/library_index.html.

Berger, W.G. (1985) Thermoluminescence dating of volcanic ash. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **25**(3-4), 333-347.

Berger, G.W., Easterbrook, D.J. (1993) Thermoluminescence dating tests for lacustrine, glaciomarine , and floodplain sediments from western Washington and British Columbia. *Canadian Journal of Earth Sciences* **30**, 1815-1828.

Bertucci, M., Veronese, I., Cantone, M.C. (2011) Photo-tranferred thermoluminescence from deep traps in quartz. *Radiation Measurements* **46**(6-7), 588-590.

Blasco, C., Durán, R., Bendala, M., Beneitez, P. Arribas, J.G., Millan, A., Calderón, T. (1993) Datación por termoluminiscencia de la arquitectura de ladrillo. El caso de Mérida, Resultados y problemática. *CuPAUAM* **20**, 239-254.

Blume, R.J. (1958) Electron spin relaxation times in sodium -amonia solutions. *Physical Review* **109**, 1867-1873.

Bolca, M., Sac, M.M., Cokuysal, B., Karah, T, Ekldal, E. (2007) Radioactivity in soils and various foodstuffs from the Gediz river basin of Turkey. *Radiation Measurements* **42**(2), 263-270.

Bos, A.J.J., Piters, T.M., Gomez-Ros, J.M., Delgado, A. (1993) An intercomparison of glow curve analysis computer programs: I. *Synthetic glow curves. Radiation Protection Dosimetry* **47**, 473-477.

Bos, A.J.J., Piters, T.M., Gomez-Ros, J.M., Delgado, A. (1994) An intercomparison of glow curve analysis computer programs: II. Measured glow curves. *Radiation Protection Dosimetry* **51**, 257-264.

Botter-Jensen, L, Duller, G.A.T., Poolton, N.R.J. (1994) Excitation emission spectrometry of stimulated lumininescence from quartz and feldspars. *Radiation Measurements* **23**(2-3), 613-616.

Bulur, E. G¨ksu, H.Y. (1999) Phototransferred thermoluminescence from α-Al_2O_3:C using blue light emitting diodes. *Radiation Measurements* **30**(2), 203-206.

Buylaert, J.P., Murray, A.S., Thomsen, K.J. (2009) Testing the potential of an elevated temperature IRSL signal from K-feldspar. *Radiation Measurements* **44**(5-6), 560-565.

Callens, F., Verbeeck, R., Martens, L., Matthys, P., Boesman, E. (1986) Electron spin resonance absorption of centres with an orthorhombic g-tensor in polycrystalline substances. *Physica Status Solidi* **94**(1), 267-274.

Campos, S.S. (2011) Novo método de preparação de amostras para aplicação em dosimetria retrospectiva e datação (PhD, Univesidade Federal de Sergipe, Sao Cristóvão).

Chataigner, C., Badalian, R, Bigazzi, G., Cauvin, M.C., Jrbashian, R., Karapetian, S.G., Norelli, P., Oddone, M., Poidevin, J.L. (2003) Provenance studies of obsidian artefacts from Armenian archaeological sites using the fission-track dating method. *Journal of Non-Crystalline Solids* **323**, 167-171.

Chen, R., Leung, P.L. (1999) Modelling the pre-dose effect in thermoluminescence. *Radiation Protection Dosimetry* **84**(1-4), 43-46.

Chung, H., Gonzalez, P., Ramirez, A. Schaaf, P., Lee, I. (2010) Rethinking about chronology of Chichen Itza by thermoluminescence dating of volcanic glass. *Mediterranean Archaeogy and Archaeometry* **10**(4), 115-120.

Duller, G.A.T. (2008) Single-grain optical dating of Quaternary sediments: why aliquot size matters in luminescence dating. *Boreas* **37**, 589-612.

Durrani, S.A., Bull, R. K. (1987) Solid state nuclear track detection (Pergamon Press, Oxford).

Ege, A., Tekin, E.E., Karali, T., Can, N. (2009) Annual dose measurement for luminescence dating in Salihli, Turkey. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences* **33**, 21-29.

Erfurt, G., Krbetschek, M.R. (2003) IRSAR-A single-aliquot regenerative-dose dating protocol applied to the infrared radiofluorescence (IR-RF) of coarse gran K-feldspar. *Ancient Tl* **21**(1), 35-42.

Erfurt, G., Krbetschek, M.R., Bortolot, V.J., Preusser, F. (2003) A fully automated multi-spectral radioluminescence reading system for geochronometry and dosimetry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **207**(4), 487-499.

Espizua, L.E., Bigazzi, G., Junes, P.J., Hadler, J.C., Osorio, A.M. (2002) Fission-track dating of a thephra layer related to Poti-Malal and Seguro drifts in the Rio Grande basin, Mendoza, Argentina. *Journal of Quaternary Science* **17**(8), 781-788.

Falgueres, C., Yokoyama, Y., Bibron, R. (1990) Electron Spin Resonance (ESR) dating of hominid-bearing deposits in the Caverna delle Fate, Ligure, Italy. *Quaternary Research* **34**, 121-128.

Fattahi, M., Stokes, S. (2000a) Extending the time range of luminescence dating using red TL (RTL) from volcanic quartz. *Radiation Measurements* **32**(5-6), 479-485.

Fattahi, M., Stokes, S (2000b) Red thermoluminescence (RTL) in volcanic quartz: development of a high sensivility detection system and some preliminary findings. *Ancient TL* **18**, 35-43.

Fattahi, M., Stokes, S. (2003) Dating volcanic and related sediments by luminescence methods: a review. *Earth-Science Reviews* **62**(3-4), 229-264.

Feathers, J.K., Holliday, V.T., Meltzer, D.J. (2006) Optically stimulated luminescence dating of Southern High Plains archaeological sites. *Journal of Archaeological Science* **33**, 1651-1665.

Fleischer, R.L. (2003) Etching of recoil tracks in solids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**(24), 4769-4774.

Fleischer, R.L., Price, P.B., Walker, R.M., Leakey, L.S.B. (1965a) Fission track dating of a mesolithic knife. *Nature* **205**, 1138.

Fleischer, R.L., Price, P.B., Walker, R.M., Leakey, L.S.B. (1965b) Fission track dating of Bed I, Olduvai George. Science **148**, 72-74.

Fleischer, R.L., Price, P.B., Walker, R.M. (1975) Nuclear Tracks in solids: principles and applications (University of California Press, Berkeley, California).

Fleming, S. (1979) Thermoluminescence techniques in Archaeology (Oxford Science Publications).

Furetta, C., Marcazzó, J., Santiago, M., Caselli, E. (2007) Isothermal decay method for analysis of thermoluminescence: a new approach. *Radiation Effects and Defects in Solids: Incorporating Plasma Science and Plasma Technology* **162**(6), 385-391.

Ganzawa, Y, Azuma, T. (2009) Single-grain two-fragment method for dating terrace deposits using red thermoluminescence form quartz. *Ancient TL* **27**(1), 1-8.

Garlick, G.F.J., Gibson, A.F. (1948) The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors. *Proceedings of the Physical Society A* **60**, 574-578.

Garrison, E.G., Zinke, O.H., McGimsey, C.R. (1975) Alpha recoil tracks in archaeological ceramic dating. *Archaeometry* **20**, 39-46.

Gliganic, L.A. (2011) Optically and infrared stimulated luminescence investigations of the Middle and Later Stone Age East Africa" (Ph.D., University of Wollongong).

Göksu, H.Y., Heide, L.M., Bougrov, N.G., Dalheimer, A.R., Meckbach, R., Jacob, P. (1996) Depth-dose distribution in bricks determined by thermoluminescence and by Monte Carlo calculation for external γ-dose reconstruction. *Applied Radiation and Isotopes* **47**(4), 433-440.

Goldstein, S.J., Rodriguez, J.M., Lujan, N. (1997) Measurement and application of uranium isotopes for human and environmental monitoring. *Health Physics* **72**, 10-18.

Gordon, J.P., Bowers, K.D. (1958) Microwave spin echoes from donor electrons in silicon. *Physical Review Letters* **1**, 369-370.

Hagihara, N., Miono, S., Chengzhi, Z., Nakayama, Y., Hanamoto, K., Manabe, S. (1999) The combined application of PIXE analysis and thermoluminescence (TL) dating for elucidating the origin of iron manufacturing in Japan. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **150**(1-4), 635-639.

Hashimoto, T. (2008) An overview of red-thermoluminescence (RTL) studies heated quartz and RTL application to dosimetry and dating. *Geochronometria* **30**, 9-16.

Herranz, M. Abelairas, A., Legarda, F. (1997) Uranium contents and associated effective doses in drinking water from Biscay (Spain). *Applied Radiation and Isotopes* **48**(6), 857-861.

Hoogenstraaten, W. (1958) Electron traps in zinc-sulfide phosphors. *Philips Research Reports* **13**, 515-523.

Hong, D.G., Kim, M.J., Choi, J.H., El-Faramawy, N.A., Göksu, H.Y. (2006) Equivalent dose determination of single aliquot regenerative-dose (SAR) protocol using thermoluminescence on heated quartz. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **243**(1), 174-178.

Houtermans, F.G.,Liener, A. (1966) Thermoluminescence of meteorites. Journal of Geophysical Research 71(14), 3387-3396.

Huntley, D.J., Lamothe, M. (2001) Ubiquity of anomalous fading in K-feldspars and the measurement and correction for it in optical dating. *Canadian Journal of Earth Sciences* **38**, 1093-1106.

Huang, W.H., Walker, R.M. (1967) Fossil alpha-particle recoil tracks: a new method of age determination. *Science* **155**, 1103-1106.

Hurd, F.K., Sachas, M., Hershberger, W.D. (1954) Paramagnetic resonance absorption of Mn^{++} in single crystals of $CaCO_3$. *Physical Review* **93**, 373-380.

Hütt, G, Jaek, I., Chonka, T. (1988) Optical dating: K-feldespars optical response stimulation spectra. *Quaternary Science Reviews* **7**(3-4), 381-387.

Hütt, G., Jaek, I. (2001) Advances in the luminescence dating: the optically stimulated luminescence based procedures and their physical background. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, Geology* **50**(4), 214-232.

Ikeya, M. (1975) Dating a stalactite by electron paramagnetic resonance. *Nature* **555**, 48-50.

Ikeya, M., Ohmura, K. (1981) Dating of fossil shells with electron spin resonance. *The Journal of Geology* **89**, 247-251.

Ikeya, M., Miki, T. (1980) Electron spin resonance dating of animal and human bones. *Science* **207**, 977-979.

Jurado Vargas, M. Vera Tomé, F., Martín Sanchez, A., Crespo Vázquez, M.T, Gascón Murillo, J.L. (1997) Distribution of uranium and thorium in sediment and plants from a granitic fluvial area. *Applied Radiation and Isotopes* **48**(8), 1137-1141.

Jaek, I., Hütt, G., Streltsov, A. (1999) Study of deep traps in alkali feldspars and quartz by the optically stimulated afterglow. *Radiation Protection Dosimetry* **84**(1-4), 467-470.

Kars, R.H., Busschers, F.S., Wallinga, J. (2012) Validating port IR-IRSL dating on K-feldspars through compariso with quartz oSL ages. *Quaternary Geology* **12**, 74-86.

Khasswneh, S., al-Muheisen, Z., Abd-Allah, R. (2011) Thermoluminescence dating of pottery objects from Tell Al-Husn, Northern Jordan. *Mediterranean Archaeology and Archaeometry* **11**(1), 41-49.

Kinoshita, A., Karmann, I., William da Cruz Jr., F., Graeff, C.F.O., Baffa, O. (2005) K-band ESR spectra of calcite stalagmites from southeast and south Brazil. *Applied Radiation and Isotopes* **62**(2), 247-250.

Kinoshita, A., Figuty, L., Baffa, O. (2006) Electron spin resonance dating of shells from the Sambaqui (shell mound) Capelinha, Sao Paulo, Brazil. *Brazilian Journal of Physics* **36**(1A), 93-96.

Kinoshita, A., Figueiredo, A.M.G., Felice, G.D., Lage, M.C.S.M., Guidon, N., Baffa, O. (2008) Electron spin resonance dating of human teeth from Toca da Santa shelter of Sao Raimundo Nonato, Piauí, Brazil. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **266**(4), 635-639.

Kittis, G., Gomez-Ros, J.M., Tuyn, J.W.N. (1998) Thermoluminescence glow-curve deconvolution functions for first, second and general orders of kinetics. *Journal of Physics D* **31**(19), 2636-2642.

L'Annunziata (2003) Handbook of radioactivity analysis (Elsevier Science, San Diego, California).

Leung, P.L., Yang, B., Stokes, M.J. (1997) A regression method for evaluation of paleodose in the pre-dose technique. *Ancient TL* **15**(1) 1-5.

Leung, P.L., Yang, B. (1999) Thermoluminescence and X-ray diffraction studies on sliced ancient porcelain samples. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **155**(4), 452-458.

Liritzis, I., Kitis, G., Galloway, R.B., Vafiadou, A., Tsirliganis, N.C., Polymeris, G.S. (2008) Probing luminescence dating of archaeologically significant carved rock types. *Mediterranean Archaeology and Achaeometry* **8**(1), 61-79.

Liritzis, I., Drivaliari, N., Polymeris, G.S., Katagas, Ch. (2010a) New quartz technique for OSL dating of limestones. *Mediterranean Archaeology and Archaeometry* **10**(1), 81-87.

Liritzis, I., Polymeris, S.G., Zacharias, N. (2010b) Surface luminescence dating of 'Dragon Houses' and Armena Gate at Styra (Euboea, Greece). *Mediterranean Archaeology and Archaeometry* **10**(3), 65-81.

Mahat, R.M., Rashid, N.M.A., Jasman, M.J., Jaafar, Z. (2010) Thermoluminescence dating of a Lembah Bujang structure. *Journal of Nuclear and Related Technologies* **7**(2), 66-68.

Mecier, N., Valladas,H., Froget, L. (1999) Thermoluminescence dating of Middle Paleolithic occupation at Sodmein Cave, Red Sea Mountains (Egypt). *Journal of Archaeological Science* **26**, 1339-1345.

Mims, W.B. (1965) Pulsed endor experiments. *Proceedings of the Royal Society of London A* **283**, 452-457.

Mims, W.B., Nassau, K., McGee, J.D. (1961) Spectral diffusion in electron resonance lines. *Physical Review* **123**, 2059-2059.

Miono, S. Nakanishi, A. (1993) Study of terrestrial ages of the Antarctic meteorites with thermoluminescence. *Il Nuovo Cimento C* **16**(2), 195-202.

Misdaq, M.A., Fahde, K., Erramli, H., Mikdad, A., Rzama, A., Yousfi Charif, M.L. (1998) A new method for evaluating annual absorbed gamma dose rates in an archaeological site by combining the SSNTD technique with Monte Carlo simulations. *Radiation Physics and Chemistry* **53**(4), 377-384.

Misdaq, M.A., Khajmi, H., Ainouh, F., Berrazzouk, S., Bourzik, W. (2000) A new method for evaluating uranium and thorium contents in different natural material samples by calculating the CR-39 and LR-115 type II SSNTD detection efficiencies for the emitted α-particles. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **171**(3), 350-359.

Misdaq, M.A., Oufni, L., Erramli, H, Boudad, L., Kabiri, L. (2002) Dating of a quaternary limestone cave by combining eth SSNTD technique with paleodose measurements: application to the stalagmite and stalactite growth. *Radiation Measurements* **35**, 339-345.

Molodkov, A. (2001) ESR dating evidence for early man at a Lower Palaeolithic cave site in the northern Caucasus as derived from terrestrial mollusc shells. *Quaternary Science Reviews* **20**(5-9), 1050-1055.

Molodkov, A., Jaek, I., Vasilchenko, V. (2007) Anomalous fadin of IR-stimulated luminescence from feldspar minerals: some results of the study. *Geochronometria* **26**, 11-17.

Murray, A.S., Roberts, R.G., Wintle, A.G. (1997) Equivalent dose estimation using a single aliquot of quartz. *Radiation Measurements* **27**(2), 171-184.

Murray, A.S., Olley, J.M. (2002) Precision and accuracy in the optically stimulated luminescence dating of sedimentary quartz: a status review. *Geochronometria* **21**, 1-16.

Meriç, N., Atlihan, M.A., Kosal, M. Yüce, U, R., Cinaroglu, A. Infrared stimulated luminescence and thermoluinescence dating of archaeological samples from Turkey. *Geochronometria* **34**, 25-31.

Olley, J.M., Caitcheon, G., Roberts, R.G. (1999) The origin of dose distributions in fluvial sediments, and the prospect of dating single grains of quartz from fluvial deposits using OSL. *Radiation Measurements* **30**(2), 207-217.

Pagonis, V., Mian, S.M., Kitis, G. (2001) Fit of first order thermoluminescence glow peaks using the Weibull distribution function. *Radiation Protection Dosimetry* **93**(1), 11-17.

Pagonis, V., Carty, H. (2004) Simulation of the experimental pre-dose technique for retrospective dosimetry in quartz. *Radiation Protection Dosimetry* **109**(3), 225-234.

Pagonis, V. Kitis, G., Furetta, C. (2006) Numerical and practical exercises in thermoluminescence (Springer).

Pagonis, V., Kitis, G. (2012) Prevalence of first-order kinetics in thermoluminescence materials: An explanation based on multiple competition processes. *Physica Status Solidi (b)* **249**(8), 1590-1601.

Pagonis, V., Jain, M., Murray, A.S., Ankjaergaard, C., Chen R. (2012a) Modeling of the shape of infrared stimulated luminescence signals in feldspars. *Radiation Measurements* **47**(9), 870-876.

Pagonis, V., Morthekai, P., Singhvi, A.K., Thomas, J., Balaram, V., Kutusm G, Chen, R. (2012b) Time-resolved infrared stimulated luminescence signals in fledspars: Analysis based on exponential and stretched exponential functions. *Journal of Luminescence* **132**(9), 2330-2340.

Pirazzoli, P.A., Radtke, U., Hantoro, W.S., Jouannic, C., Hang, C.T., Causse, C., Borel-Best, M. (1991) Quaternary raised coral reef terraces on Sumba Island, Indonesia. Science 252, 1834-1836.

Polanskey, C.A., Ahrens, T.J. (1991) Scaling craters in carbonates: electron paramagnetic resonance analysis of shock damage. *Journal of Geophysical Research* **99**, 5621-5638.

Porat, N. (2006) Use of magnetic separation for purifying quartz for luminescence dating. *Ancent TL* **24**, 33-36.

Radtke, U., Schellmann, G., Scheffers, A., Kelletat, D., Kromer, B., Kasper, H.U. (2003) Electron spin resonance and radiocarbon dating of coral deposited by Holocene tsunami events on Curaçao, Bonaire and Aruba (Netherlands Antilles). Quaternary Science Reviews 12(10-13), 407-418.

Ramirez, A., Schaaf, O., Ortiz, E.(2010) Analysis of zapotec ceramics of the Caxonos river basin, Oaxaca, Mexico by thermoluminescence (TL). *Mediterranean Archaeology and Archaeometry* **10**(4), 121-127.

Ramya, R., Velraj, G. (2012) Electron spin resonance dating and XRD analyiis of archaeological bone samples recently excavated in Tamilnadu, India. *International Journal of Chemical and Analytical Science* **3**(5), 1398-1401.

Randall, J.T., Wilkins, M.H.F. (1945) Phosphorescence and electron traps I. The study of trap distributions. *Proceedings of the Royal Society* **184** (999), 365-389.

Richter, D., Waiblinger, J., Rink, W.J., Wagner, G.A. (2000) Thermoluminescence, electron spin resonance and ^{14}C-dating of the late Middle and early Upper Paleolithic site of Geissenklösterle cave in Southern Germany. *Journal of Archaeological Science* **27**, 71-89.

Rhodes. E.J. (1988) Methodological considerations on the optical dating of quartz. *Quaternary Science Reviews* **7**(3-4), 395-400.

Sanjurjo Sánchez, J., Fernandez Mosquera, D., Montero Fenollós, J. L. (2008) TL and OSL dating of sediment and pottery from two Syrian archaeological sites. *Geochronometria* **31**, 21-29.

Santos, G.M., Bird, M.I., Parenti, F., Fifield, L.K., Guidon, N, Hausladen, P.A. (2003) A revised chronology of the lowest occupation layer of Pedra Furada rock shelter, Piaui, Brazil: the Pleistocene peopling of the Americas. *Quaternary Science Reviews* **22**(21-22), 2303-2310.

Schellmann, G., Radtke, U. (1999) Problems encountered in the determination of dose and dose rate in ESR dating of mollusc shells. *Quaternary Science Reviews* **18**(13), 1515-1527.

Schellmann, G., Radtke, U. (2001) Progress in ESR dating of Pleistocene corals – a new approach for D_E determination. *Quaternary Science Reviews* **20**(5-9), 1015-1020.

Schilles, T., Habermann, J. (2000) Radioluminescence dating: the IR emission of feldespar. *Radiation Measurements* **32**(5-6), 679-683.

Schmidt, S., Tsukamoto, S., Salomon, E., Frechen, M., Hetzel, R. (2012) Optical dating of alluvial deposits at the orogenic front of the Andean Precordillera (Mendoza, Argentina). *Geochronometria* **39**(1), 62-75.

Singh, M.D., Devi, Y. R., Singh, D. (2009) Effect of thermal annealing on the thermoluminescence glow curve of X-irradiated $BaSO_4$:Pr. *Indian Journal of Pure and Applied Physics* **47**, 432-434.

Strzelczak, G., Sadlo, J., Michalik, J. (2009) X- and Q- band EPR study on dosimetric biomaterials. *Nukleonika* **54**(4), 247-250.

Subedi, B., Afouxenidis, D. Polymeris, G.S., Bakoglidis, K., Raptis, S., Tsirliganis, N.C., Kitis, G. (2010) Thermal quenching of thermoluminescence in quartz samples of various origins. *Mediterranean Archaeology and Archaeometry* **10**(4), 69-75.

Thomsen, K.J., Murray, A.S., Jain, M., Botter-Jensen, L. (2008) Laboratory fading rates of various luminescence signals from feldspar-rich sediment extracts. *Radiation Measurements* **43**(9-10), 1474-1486.

Thiel, C. (2011) On the applicability of post-IR IRSL dating to different environments (Ph.D., Frien Universität Berlin).

Valladas H., Joron, J.L., Valladas, G., Ahrensburg, B. Bar-Yosef, O., Belfer-Cohen, A., Goldberg, P., Laville, H., Meignen, L., Rak, Y., Tchemov, E., Tillier, A.M., Vandermeersch, B. (1987) Thermoluminescence dates for the Neanderthal burial site at Kebara in Israel. *Nature* **330**, 159-160.

Valladas H., Reyss, J.L., Joron, J.L., Valladas, G., Bar-Yosef, O., Vandermeersch, B. (1988) Thermoluminescence dating of Mousterian "Proto-Cro-Magnon" remains from Israel and the origin of modern man. *Nature* **331**, 614-616.

Valladas, H., Mercier, N., Michab, M., Joron, J.L., Reyss, J.L., Guidon, N. (2003) TL age-estimates of burnt quart pebbles from the Toca do Boqueirao da Pedra Furada (Piaui, Northeastern Brazil). *Quaternary Science Reviews* **22** (10-13), 1257-1263.

van Mourik, J.M., Slotboom, R.T., Wallinga, J. (2011) Chronology of plaggic deposits; palynology, radiocarbon and optically stimulated luminescence dating of the Posteles (NE-Netherlands). *Catena* **84**, 54-60.

Veronese, I., Giussani, A., Göksu, H.Y., Martini, M. (2004) Isothermal decay studies of intermediate energy levels in quartz. *Radiation Environmental Biophysics* **43**, 51-57.

Walia, M., Yang, T.F., Liu, T.K., Kumar, R., Chung, L. (2008) Fission track dates of Mandi granite and adjacent tectonic uints in Kulu-Beas valley, NW Himalaya, India. *Radiation Measurements* **43**, S343-S347.

Wang, X., Lu, Y., Zhao, H. (2006) On the performances of single-aliquot regenerative dose (SAR) protocol for Chinese loess: fine quartz and polymineral grains. *Radiation Measurements* **41**(1), 1-8.

Wang, W. (2008) Evaluation for the paleodose in thermoluminenescence dating of porcelain. *Science in China Series E: Technological Sciences* **51**(3), 260-267.

Wencka, M., Hoffmann, S.K., Hercman, H. (2005) EPR dating of hydroxyapataite from fossil bones. Transient effects after γ and UV irradiation. *Acta Physica Polonica A* **108**, 331-337.

Wintle, A.G. (1975) Thermal quenching of thermoluminescence in quartz. *Geophysical Journal of the Royal Astronomical Society* **41**(1), 107-113.

Wintle, A.G. (1997) Luminescence dating: laboratory procedures and protocols. *Radiation Measurements* **27**(5-6), 769-817.

Yuan, W., Ketcham, R.A., Gao, S., Dong, J., Bao, Z., Deng, J. (2009) Annealing behavior of alpha recoil tracks in phlogopite. *Chemical Geology* **266**, 343-349.

PROBLEMAS

6.1. Un ánfora romana ha proporcionado, mediante una medida por termoluminiscencia, una dosis total acumulada de 7,5 Gy. Teniendo en cuenta que la dosis anual estimada es de 4×10^{-3} Gy a^{-1}, calcular la edad del ánfora.

6.2. En una vasija neolítica de barro cocido se obtiene por el método de la inclusión en cuarzo una dosis equivalente de 16,0 Gy y un valor de la supralinearidad de 5 Gy. Si la dosis anual estimada es de $3{,}5\times10^{-3}$ Gy a^{-1}, calcular la edad de la vasija.

6.3. Calcular el tanto por ciento de pérdida de luminiscencia por extinción térmica en el cuarzo a 325ºC.

6.4. ¿Cuál es la frecuencia de resonancia de un electrón de factor de Landé de 2,0023 sumido en un campo magnético de 335 mT?

6.5. Calcular la edad de un mineral, que se sabe muy inferior al periodo de semidesintegración del ^{238}U, en el que se han producido una densidad de huellas por fisión espontánea de 2×10^{3} cm^{-2}, si para un flujo 10^{16} n cm^{-2} de neutrones térmicos se produce una densidad de huellas por fisión inducida de 2×10^{4} cm^{-2}.

Capítulo 7

MÉTODOS DE DATACIÓN BASADOS EN LA FÍSICA

Dentro de los métodos físicos de datación distinguimos el paleomagnetismo y la relación de isótopos estables $^{18}O/^{16}O$. En ambos casos se requiere la colaboración de un método de datación absoluto, para la elaboración previa de tablas que relacionen, en el caso del paleomagnetismo, el geomagnetismo de una muestra con su edad o tablas que relacionen, en el caso de la relación $^{18}O/^{16}O$, periodos climáticos de máximo enfriamiento regional o global con su edad. Ya afirmamos en la introducción que los métodos calificados como absolutos (caso del radiocarbono), pueden no serlo, rigurosamente hablando, ya que suelen valerse de patrones calibrados para realizar las medidas. A pesar de todo, y en segunda instancia, podemos denominar un método de datación como relativo, si precisa de la ayuda de otros métodos de datación para construir curvas de la edad frente una determinada propiedad física o química, que es el objeto de la medida.

7.1. PALEOMAGNETISMO

En la mayoría de las rocas existen pequeñas porciones de minerales ferromagnéticos dispersos dentro de una matriz de minerales paramagneticos y diamagnéticos. El paleomagnetismo busca en la orientación de los espines de dichos minerales ferromagnéticos un recuerdo fósil de la posible característica (intensidad y dirección) del campo geomagnético en el pasado. Para que suceda esto deben cumplirse dos circunstancias. En primer lugar, en un lapso breve de tiempo, deben formarse una remanencia magnética debido a la acción geomagnética. En segundo lugar, esta remanencia magnética debe perpetuarse en el tiempo, permaneciendo inalterable durante millones, e incluso miles de millones, de años.

7.1.1. Principios básicos del paleomagnetismo

Para que se produzca la magnetización inicial suelen intervenir simultaneamente varias formas de energía. Sea cual sea su origen, la configuración final de la magnetización tendrá que ver con el estado de energía total mínima. Una vez en este estado, todo cambio de la magnetización requerirá de energía adicional, para poder superar la barrera energética establecida al inicio. Entre las energías que intervienen en un momento dado para magnetizar los minerales ferromagnéticos están entre otras: la generada al poseer un momento magnético μ dentro de una inducción magnética externa $\mathbf{B}_0$ (energía de interacción magnetoestática) y la interna propia del cristal, que, dada su estructura cristalina, prefija unas orientaciones preferentes y, por tanto, depende de la anisotropía en la magnetización (energía de anisotropía).

Una vez generada la remanencia magnética en la roca, la energía de anisotropía, junto con otras contribuciones de la estructura cristalina, evitan cualquier cambio en la magnetización, quedando ésta preservada en el tiempo. Sin embargo, bajo ciertas circunstancias la magnetización

inducida puede llegar a perderse. Uno de los factores que contribuye en mayor medida a esa pérdida de magnetización es la temperatura. En realidad, la magnetización verifica en el tiempo una ecuación similar a la de la desintegración radiactiva. Esto es,

$$M(t) = M_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \tag{7.1}$$

en la que M_0 es la magnetización en el momento inicial, es decir, cuando fue inducida por el campo geomagnético externo, y τ es el denominado tiempo de relajación, el cual es una competición entre la energía de anisotropía y la energía térmica. El tiempo de relajación puede expresarse como:

$$\tau = \frac{1}{C} \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right) \tag{7.2}$$

en la que C es una constante (factor de frecuencia, 10^{10} s^{-1}), K es la densidad de energía de anisotropía dominante ($1{,}35\times10^4$ J m^{-3}, para la magnetita a temperatura ambiente), V es el volumen de los gránulos ferromagnéticos (3-30 nm de anchura, suponiendo esferas $1{,}4\times10^{-26}$- $1{,}4\times10^{-23}$ m^3), T es la temperatura absoluta y k_B es la constante de Boltzmann ($1{,}381\times10^{-23}$ J K^{-1}). Debido a la semejanza de estas ecuaciones con las del paramagnetismo, en las que también compite la magnetización con la temperatura, a los gránulos ferromagnéticos suele emplearse el término de gránulos superparamagnéticos.

7.1.2. Tipos de gránulos superparamagnéticos

En este apartado describiremos las formas minerales más relevantes de los gránulos superparamagnéticos, así como sus principales propiedades físico-químicas. En la mayoría de los estudios paleomagnéticos encontramos minerales que contienen como elemento esencial el hierro. Son de destacar los óxidos de hierro (como la magnetita, la maghemita y la hematita). También lo son, aunque en menor medida, los oxihidróxidos de hierro (como la goethita y la ferrihidrita) y los sulfuros de hierro (como la greigita y la pirrotina).

7.1.2.1. Los óxidos de hierro

En los óxidos de hierro de carácter ferromagnético es muy frecuente que el titanio sustituya al hierro en la estructura cristalina. Puesto que el ion titanio Ti^{4+} no contiene espines desapareados, las propiedades físicas y químicas del óxido de hierro con o sin titanio son muy diferentes. Los minerales correspondientes a la magnetita y la hematita, con alto contenido en titanio son, respectivamente, la ulvoespinela y la ilmenita. Si el contenido de titanio y hierro están compensados se denominan titanomagnetita y titanohematita, los cuales a pesar de cristalizar a 1300ºC, únicamente aparecen perfectamente combinados a temperaturas suficientemente elevadas, por encima de los 600ºC para la titanomagnetita y de 800ºC para la titanohematita. Por debajo de esta temperatura, la titanomagnetita se descompone en láminas separadas de magnetita y ulvoespinela, y la titanohematita se descompone en hematita e ilmenita. Para comprender mejor la composición de estos minerales suele recurrirse a un diagrama ternario como el de la Fig.7.1.

Las láminas de titanomagnetita, conforme aumenta la proporción de titanio x, reducen la magnetización, aumentan el tamaño de la celda y disminuyen la temperatura de Curie. Ésto es debido a que las láminas de ulvoespinela no tienen propiedades magnéticas. En ocasiones la

titanomagnetita contiene impurezas de aluminio, magnesio o cromo, las cuales afectan a sus propiedades magnéticas. Por ejemplo, la sustitución de Al^{3+} dentro de la celda tiene como consecuencia una reducción de la magnetización de saturación y una reducción de la temperatura de Curie.

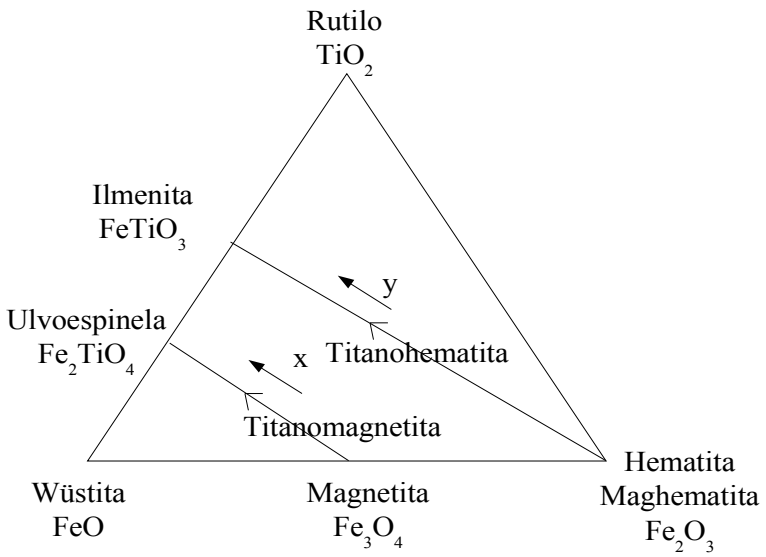


Fig.7.1. Diagrama ternario en el que se muestran los distintos minerales superparamagneticos y su grado de combinación con el titanio

La hematita se encuentra fundamentalmente en rocas sedimentarias de tipo rojizo, y es el precursor de las propiedades magnéticas de este tipo de sedimentos. La irrupción del titanio en su red cristalina tiene consecuencias en las propiedades magnéticas incluso de mayor grado que en el caso de la magnetita. La hematita es antiferromagnética con cierto angulo de espín. Sin embargo, con y=0,45, la titanohematita pasa a ser ferrimagnética. Al igual que ocurría con la titanomagnetita, cuando la temperatura pasa a estar por debajo de los 800ºC, la ilmeninta y la hematita se separan en láminas de distintas propiedades.

Los óxidos de titanio y hierro son más comunes en rocas máficas (tipo basaltos) que en las félsicas o silícicas (tipo riolitas). La composición de las titanomagnetitas en las lavas basálticas es de $0,5<x<0,8$, con un promedio en x=0,60 (TM60).

7.1.2.1 Causas de la superparamagnetización

En este apartado trataremos los fenómenos naturales (Natural Remanent Magnetization, NRM) que producen la remanencia magnética de las rocas. En primer lugar, tenemos la magnetización remanente viscosa (Viscous Remanent Magnetization, VRM), que es la principal causa de magnetización, es debida a la aplicación de un campo magnético externo débil. En nuestro caso, el campo magnético terrestre. Es segundo factor que influye en la magnetización de las rocas es la temperatura. Por ello, tenemos la magnetización remanente térmica (Thermal Remanent Magnetization, TRM). En este proceso de magnetización, cuando la lava se encuentra todavía muy por encima de la temperatura de Curie, comienza a cristalizar. No obstante, hasta que no alcanza la

temperatura de Curie, no comienza a adquirir propiedades magnéticas. Únicamente, por debajo de esta temperatura y por encima de la temperatura de bloqueo, la lava puede comenzar a magnetizarse. Una vez enfriada por debajo de la temperatura de bloqueo, la magnetización se convierte en permanente. Un tercer factor que influye en la magnetización por debajo de la temperatura de bloqueo es la magnetización remanente química (Chemical Remanent Magnetization, CRM). En este caso la química puede producir alteraciones en la forma de los minerales ferromagnéticos por debajo de la temperatura de bloqueo (aCRM), o bien generar una precipitación del mineral ferromagnético en disolución (gCRM).

Existen otros tipos de magnetización que no tienen que ver con el comportamiento de las rocas magmáticas. Tenemos, por ejemplo, la magnetización remanente sedimentaria (depositional remanent magnetization, DRM). En este caso los gránulos ferromagnéticos pueden rotar libremente siguiendo el campo magnético externo, como si se tratara de pequeñas agujas imantadas. Incluso los sedimentos pueden estar sometidos a una acción de magnetización post-sedimentaria (pDRM) en la que pueden intervenir agentes secundarios sobre la roca sedimentaria como: organismos vivos, la compactación o la diagénesis. Dentro de los pDRM tenemos como causa natural imprevista, el impacto de rayos procedentes de tormentas, que pueden ser causantes de una magnetización muy distinta a la original. A estos últimos se les denomina magnetización remanente isoterma (Isothermal Magnetization Remanent, IMR). Otra causa de pDRM es la posibilidad de que las rocas sedimentarias se vean sometidas a altas temperaturas durante un proceso de enterramiento profundo y sufran una nueva magnetización por encima de la temperatura de bloqueo como consecuencia del campo geomagnético. En este último caso se denominan magnetizaciones remanentes temo-viscosas (Thermo-Viscous Remanent Magnetization, TVRM).

7.1.3. Recogida de muestras y su medida en estudios paleomagnéticos

Una parte importante del trabajo en estudios paleomagnéticos es la recogida de muestras. Ésta debe efectuarse tomándose numerosas muestras de diferentes lugares con un lapso de tiempo entre ellas de unos 100 ka. Tras la incisión en el afloramiento rocoso el diámetro de la muestra tomada con el testigo suele tener de unos 2,5 cm, mientras que la longitud oscila entre los 6 y los 12 cm. Es de vital importancia conocer la orientación de la muestra tomada. Debe conocerse el angulo de inclinación del eje de la muestra Z con el eje vertical Z' (perpendicular al plano horizontal). Asimismo debe conocerse el azimut que forma la proyección del eje X (es decir, X', ver Fig.7.2) sobre el plano horizontal con el Norte magnético.

Para medir el grado de inclinación suele emplearse un clinómetro, mientras que para medir el azimut resulta preciso un gnomon o una brújula (en ocasiones ambos para detectar anomalías magnéticas en el terreno). De mayor actualidad son el uso de dos receptores GPS diferenciales en línea que permiten calcular el azimut. La orientación de la línea de unión se transfiere a la muestra paleomagnética empleando un láser acoplado a la base. En paleomagnetismo, suele distinguirse entre espécimen y muestra. El espécimen es una porción de muestra lista para medirse. Por lo general suelen extraerse varios especímenes de una misma muestra procedente de un mismo lugar de extracción. Todos los especímenes obtenidos de esta manera, tienen una misma orientación del campo magnético.

Para medir la magnetización remanente se emplea un magnetómetro. La mayoría de los usados en paleomagnetismo son dispositivos superconductores de interferencia cuántica (Supercunducting QUantum Interference Devices, SQUID). Como ejemplo de este tipo de equipos tenemos el Tristan DRM-300,[490] el cual opera a la temperatura de 4 K (helio líquido) con una sensibilidad de detección de inducciones magnéticas **B** de 10^{-12} A m^2. El equipo dispone de 3 bobinas ortogonales para poder determinar la dirección correcta de la inducción magnética por el

[490] http://www.tristantech.com/

espécimen según las orientaciones B_x, B_y, B_z. Una de las ventajas del Tristan DRM-300 es que no precisa cargar el sistema criogénico con helio líquido, éste se genera automáticamente a partir de botellas de gas helio a presión.

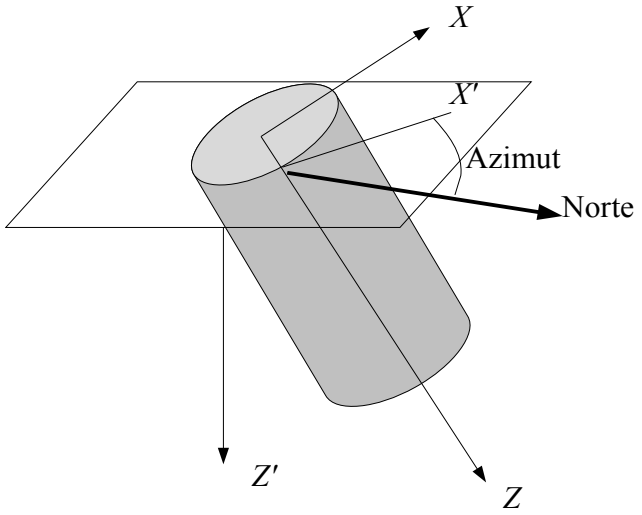


Fig.7.2. Orientación de la muestra respecto a la dirección del campo magnético.

El funcionamiento de los SQUID como magnetómetro está basado en las denominadas uniones Josephson. Los SQUID de corriente continua poseen una espira o bobina superconductoras a la temperatura de 4 K, con dos o mas uniones Josephson, mientras que los SQUID de radiofrecuencia o corriente alterna sólo poseen una. Una unión Josephson consiste en una barrera aislante metálica delgada y no superconductura entre dos superconductores, por la que pasa una corriente intensa por efecto túnel (Josephson, 1962, 1974).[491] Según Josephson la corriente crítica I_C (corriente para la cual el superconductor deja de ser superconductor) se ve muy afectada por pequeños campos magnéticos, hasta el punto de verse modificada en el caso de una espira SQUID (como la de la Fig.7.3) según la ecuación:

$$I_C(\Phi) = I_C(0)\left|\cos(\pi\Phi/\Phi_0)\right| \tag{7.3}$$

en la que Φ es el flujo de inducción magnética y Φ_0 es el cuanto de flujo ($\Phi_0 = h/2e = 2{,}068\times10^{-15}$ Wb).[492]

Las componentes de la magnetización obtenidas en el laboratorio según los tres ejes cartesianos serán M_x, M_y y M_z. Sin embargo, conviene expresarlas en función de la inclinación I y declinación terrestres D. Las cuales tienen que ver con la orientación del espécimen en el momento de la toma de la muestra. La inclinación I es el ángulo que forma **M** con el plano horizontal, mientras que declinación es el ángulo que forma la componente horizontal M_H con el Norte geográfico. Los cambios de coordenadas de cartesianas a (M,D,I) se realizan a partir de las expresiones:

[491] El efecto túnel es un efecto cuántico por el que es posible que una partícula atraviese una barrera de potencial imposible de franquear por mecánica clásica.
[492] 1 Wb = 1 V s = 1 T m^2 =1 J A^{-1}

$$M = \left(x^2 + y^2 + z^2\right)^{1/2} \tag{7.4a}$$

$$D = \text{arctg}\left(\frac{y}{x}\right) \tag{7.4b}$$

$$I = \text{arcsen}\left(\frac{z}{M}\right) \tag{7.4c}$$

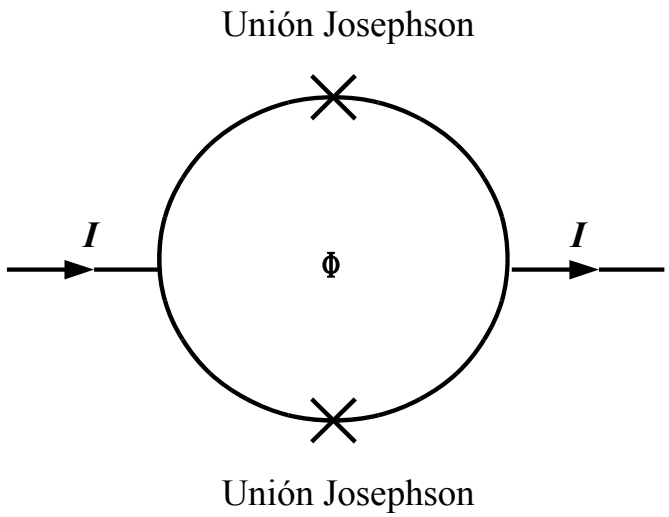


Fig.7.3. Esquema de un SQUID formado por dos uniones Josephson

correspondientes a los cambios de coordenadas directos

$$x = M \cos I \cos D \tag{7.5a}$$

$$y = M \cos I \,\text{sen}\, D \tag{7.5b}$$

$$z = M \,\text{sen}\, I \tag{7.5c}$$

La inclinación y la declinación suelen venir acompañados con un par de parámetros que indican la precisión. El parámetro k es el denominado de precisión de Fisher y α_{95} (o también A95) es el intervalo de confianza al 95% de la elipse calculada a partir de los polos de referencia de Irving.[493,494] Estos parámetros provienen de trabajar con N especímenes de una misma muestra. Para el cálculo del parámetro de precisión de Fisher, k, se utiliza la denominada estadística de Fisher, en la que se emplea una distribución que depende de k (Butler, 2004; Tauxe, 2010). El intervalo de confianza del 95% de la elipse de polos virtuales geomagnéticos tiene que ver con el cálculo del polo magnético, tomando los datos obtenidos a partir de la magnetización de la muestra adquirida en una posición de latitud y longitud (λ_s,ϕ_s) determinadas y con inclinación y declinación medidas

[493] E.A. Irving fue el primero en demostrar la deriva continental a partir de medidas paleomagnéticas.
[494] Los polos de referencia de Irving son los polos virtuales geomagnéticos (Virtual Geomagnetic Poles, VGP) de los especímenes obtenidos de una muestra.

(*I*,*D*). Dichos cálculos se encuentran en el Capítulo 7 del libro de Butler (2004). La posición del polo virtual magnético sobre la esfera terrestre se designa, en este tipo de estudios, por las coordenadas angulares de latitud y longitud (λ_p,ϕ_p).

7.1.4. Eliminación de la magnetización secundaria

Antes de medir la magnetización de un espécimen de roca cualquiera en el laboratorio, resulta conveniente conocer el origen de su magnetización. Como magnetización primaria entendemos todos aquellos procesos naturales NRM que han producido magnetización remanente como TRM, CRM, VRM (debida al campo magnético terrestre) o DRM, las cuales constituyen magnetizaciones de interés en nuestro estudio. Sin embargo, el espécimen también puede presentar magnetizaciones remanentes de carácter secundario como: VRM (no debidas al campo magnético terrestre) o IRM (inducido, por ejemplo, por el impacto de un rayo). Con objeto de eliminar las magnetizaciones secundarias, el espécimen suele someterse a un proceso de desmagnetización parcial. De esta forma quedan aisladas las causas características de magnetización remanente (Characteristic Remanent Magnetization, ChRM) de las de tipo secundario. Existen diversas técnicas de desmagnetización parcial. Entre las más comunes están la desmagnetizacion por un campo magnético oscilante, la desmagnetizacición térmica y la desmagnetización química.

7.1.5. La tectónica de placas y el paleomagnetismo

Si se calcula la posición del polo magnético virtual (λ_p,ϕ_p) a partir de muestras tomadas a partir de rocas de distintas etapas geológicas, se puede observar que los polos magnéticos calculados se mueven siguiendo una línea sinuosa que depende del continente en el que se han tomado las medidas. Para explicar esto sólo caben dos posibilidades, que el Polo Norte magnético se haya desplazando conforme avanzan los periodos geológicos, o bien que los continentes son los que se han desplazado, proporcionando una posición virtual del Polo Norte magnético. Desde principios del siglo XX es conocido que el Polo Norte magnético se desplaza respecto al Polo Norte geográfico (según pudo reconocer el propio R. Amundsen en 1905, Fig.7.4). Sin embargo, la deriva de los polos magnéticos (Apparent Polar Wander Paths, APWP) obtenida a partir del paleomagnetismo simula movimientos del Polo Norte virtual mucho más radicales, y distintos para las diferentes placas continentales, las cuales únicamente se pueden explicar a partir de un proceso de deriva continental. Las más de 10.000 medidas paleomagnéticas a partir de muestras tomadas de rocas desde el eón Arcaico hasta nuestros días se encuentran recopiladas por la IAGA Global PaleoMagnetic DataBase (GPMDB).[495]

Sobre la reconstrucción de Pangea, el supercontinente que surgió hacia final de la era Paleozoica y comienzos de la Mesozoica (hace aproximadamente 300 Ma), existen varias versiones según diversos autores: Pangea A (Smith y Hallam, 1970), Pangea A-2 (van der Voo y French, 1974), Pangea B (Morel e Irving, 1981). El método general de simulación de la deriva continental se encuentra recopilado en el articulo de van der Voo (1990), el cual ha sido mejorado para algunos aspectos particulares por Besse y Courtillot (2002).

[495] http://www.ngu.no/geodynamics/gpmdb/.

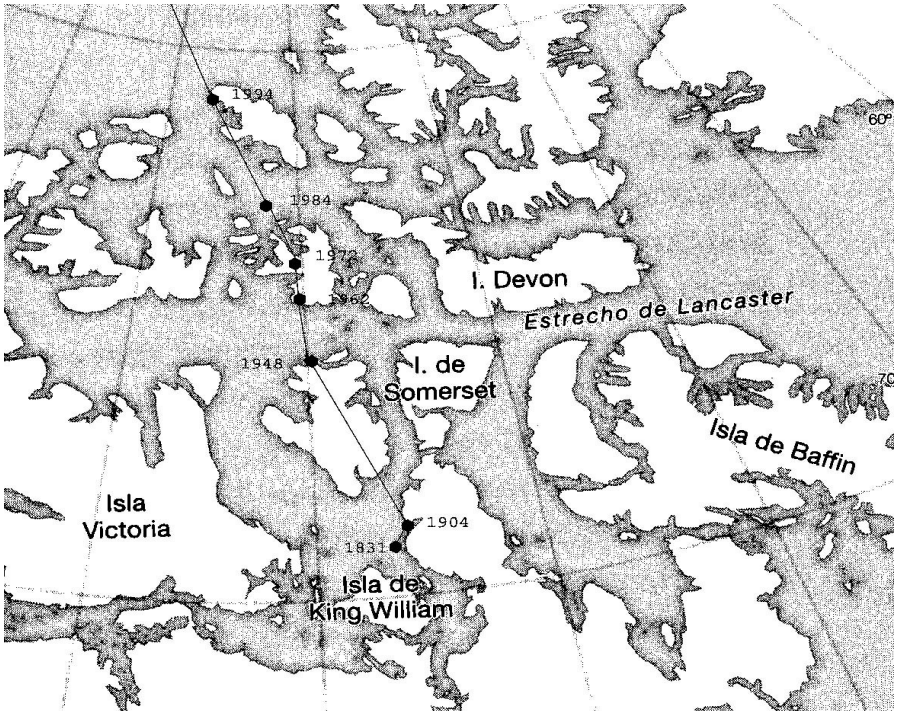


Fig.7.4. Distintas posiciones del Polo Norte magnético desde su descubrimiento en 1831

7.1.6. La inversión magnética

Durante la historia geológica de la Tierra son muy numerosos los procesos en que el Polo Norte y el Sur magnéticos han intercambiado su polaridad. Los periodos en que la polaridad era la misma que la actual se denominan de polaridad normal, mientras que los periodos en que la polaridad es la contraria a la actual se denominan de polaridad invertida. Estos periodos se encuentran divididos en crones y subcrones, como puede apreciarse en la Fig.7.5. Durante los últimos 5 Ma pueden distinguirse 2 crones de polaridad normal: el periodo Brunhes (0-0,78 Ma) y el periodo Gauss (2,59-3,59 Ma); y 2 crones de polaridad invertida: el periodo Matuyama (0,78-2,59 Ma) y el periodo Gilbert (3,59-5,89 Ma). En la mayoría de ellos (excepto el crón Bruhnes) aparecen subcrones en los que se invierte la polaridad durante un periodo de tiempo más o menos extenso. Aunque la Fig.7.5 muestra las inversiones magnéticas durante los últimos 5 Ma, se han estudiado dichas inversiones con particular exactitud hasta el periodo Jurásico (180 Ma) (Kent y Gradstein, 1985; Cande y Kent, 1995; Schultz, 2012).

El fenómeno de la inversión magnética puede parecer una rareza de la Tierra. Sin embargo, el Sol experimenta inversiones magnéticas cada 9-12 años. Se trata pues de un proceso contemplado por la magnetohidrodinámica. En el Sol las inversiones magnéticas suelen coincidir con periodos de máxima intensidad del campo magnético, al contrario que en la Tierra, donde la coincidencia suele producirse con mínimos de la intensidad.

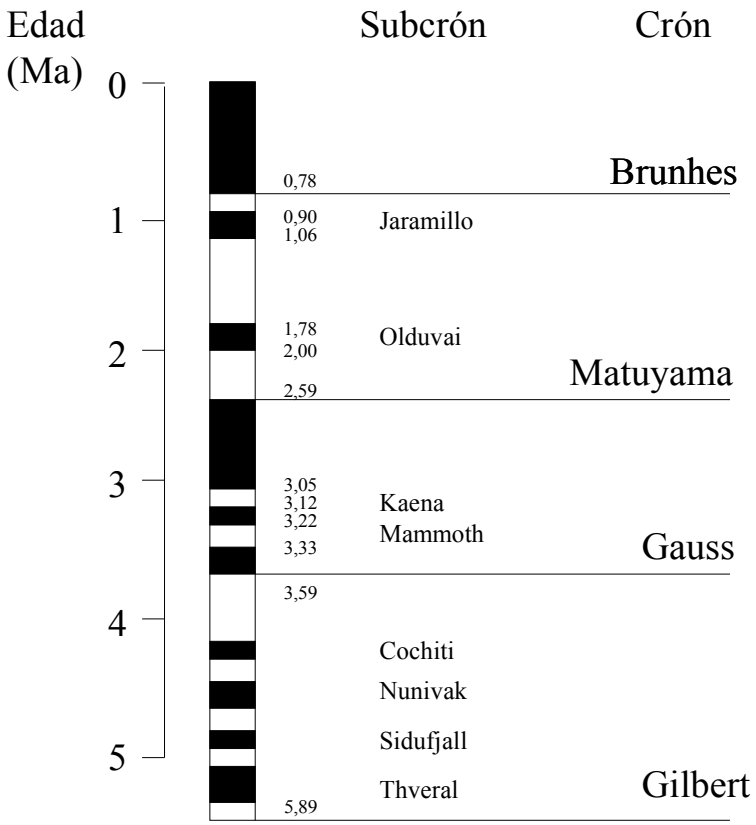


Fig.7.5. Inversiones del campo geomagnético durante los últimos 5 Ma

7.1.7. Datación por paleomagnetismo

La datación por paleomagnetismo considera las inversiones temporales del campo magnético en tiempos geológicos para evaluar la edad de rocas magmáticas. Por ejemplo, con ayuda de otros métodos de datación radiológica, como el K-Ar o el $^{40}Ar/^{39}Ar$, se ha podido determinar con mayor precisión, gracias a la inversión magnética de un crón o subcrón, la edad de ciertas muestras. Los ejemplos de este tipo de dataciones son innumerables, citaremos, no obstante, el artículo de Hankard y col. (2007) en el que se han conseguido datar basaltos del Cretácico procedentes de Shovon (Mongolia), el de Otofuji y col. (1995) sobre la datación de basaltos de Altyn Tagh (Tibet) y el de Deino y col. (2010) en el que se han estudiado rocas magmáticas de Woranso-Mille (Afar, Etiopia) con objeto de mejorar las dataciones por $^{40}Ar/^{39}Ar$ de homínidos primitivos del Plioceno.

Los cambios de polaridad magnética pueden también aplicarse al estudio de los espeleotemas, en los que la magnetizacion remanente es de tipo sedimentario (DRM). En este caso, los gránulos ferromagnéticos en disolución acuosa adquieren la orientación del campo geomagnetico terrestre, al poderse mover libremente como agujas imantadas, quedando fijos en esa dirección una vez consolidado el proceso de solidificación en la estalactita o estalagmita. Como ejemplo de este tipo de estudios destacamos el artículo de Herries y col. (2006).

7.1.8. Datación por arqueomagnetismo

Las dataciones por arqueomagnetismo emplean el principio de magnetización remanente térmica (TRM) para construir, con ayuda de algún otro tipo de técnica de datación (radiocarbono o termoluminiscencia), una curva que identifica los cambios en la dirección e intensidad del campo magnético terrestre con los resultados de la datación. La curva calculada es únicamente válida para una determinada región y para un lapso de tiempo relativamente corto (hasta 10 ka). Las muestras, en este caso, en lugar de rocas magmáticas, como ocurría con el paleomagnetismo, suelen corresponder a objetos cerámicos de barro cocido (platos, vasijas, ladrillos). Para los objetos cerámicos, el proceso de calentamiento en el horno debe alcanzar al menos la temperatura de Curie, para posteriormente, en la etapa de enfriamiento, adquirir la magnetización según el campo geomagnético terrestre y seguidamente, con la temperatura de bloqueo, quedar fijada la magnetización.

Como ejemplos de la elaboración de curvas para la datación de elementos cerámicos sometidos a cocción citaremos el trabajo de Eighmy y Mitchell (1994), en el que se han empleado muestras arqueológicas procedentes de Pueblo Grande (Arizona); y el de Hueda-Tanabe y col. (2004), en el que se han estudiado muestras de yeso cocido de Teotihacan y Tenochtitclan (México), reconstruyendo la historia geomagnética de la región durante los últimos 2 ka. En estos dos ejemplos se ha recurrido a las dataciones por radiocarbono para poder reconstruir las curvas de magnetización remanente.

No podemos dejar de citar el artículo de Pavón-Carrasco y col. (2011), en el que se describe la posibilidad de realizar dataciones valiéndose de un programa en Matlab.[496] Este programa se sirve de curvas de variación paleosecular (PalaeoSecular Variation Curves, PSVC), similares a las de calibración del radiocarbono, pero únicamente válidas para una región en particular, y que permiten datar cualquier objeto cerámico de edad desconocida. Estas curvas suelen superar los 2 ka, y cubrir los huecos que el material cerámico suele dejar en el registro histórico. Las curvas de variación paleosecular normalmente se basan en DRM. Entre ellas podemos destacar la calculada por Sagnotti y col. (2011), válida para el arqueomagnetismo de los últimos 4 ka en el Sur de Europa. Las muestras se tomaron de dos testigos de sedimentos de rocas magmáticas de una depresión interior que no ha sufrido la interferencia humana en la bahía de Augusta (Sicilia). Para la datación de los sedimentos se empleó la técnica del radiocarbono. Un registro sedimentario más amplio, de hasta 10 ka, lo ha conseguido Ojala (2002) estudiando los depósitos laminares de las varvas del lago Nautäjarvi (Finlandia).

7.2. PALEOTERMÓMETRO A PARTIR DE LA RELACIÓN DE ISÓTOPOS ESTABLES $^{18}O/^{16}O$

Los cambios de temperatura durante periodos geológicos pueden estudiarse a partir de la relación de los isótopos estables del oxígeno $^{18}O/^{16}O$. El método tiene que ver con el hecho de que en el mar se evapora más fácilmente el isótopo ^{16}O, debido a su menor número másico, que el ^{18}O. Si se trata de un periodo cálido, el isótopo ^{16}O vuelve al mar, recuperando el equilibrio, tras su precipitación en tierra firme y su posterior incorporación a los ríos que desembocan en el mar. Sin embargo, si se trata de un periodo glacial, el ^{16}O queda retenido en el hielo de los glaciares, en donde se puede medir una relación $^{18}O/^{16}O$ menor que la obtenida en periodos cálidos. Por otra parte, en los periodos glaciales los habitantes marinos microscópicos (foraminifera) de los océanos contendrán una relación $^{18}O/^{16}O$ mayor de la esperada. De esta forma, la relación $^{18}O/^{16}O$ puede emplearse como paleotermómetro en ciertos periodos geológicos.

[496] http://pc213fis.fis.ucm.es/index.html.

Para abreviar la escritura suele emplearse la notación $\delta^{18}O$, la cual viene a expresar el enriquecimiento de una muestra en ^{18}O en ‰, y se define en términos de la siguiente expresión:

$$\delta^{18}O = \frac{[^{18}O]_m - [^{18}O]_p}{[^{18}O]_p} \times 1000 \qquad (7.6)$$

en la que $[^{18}O]$ expresa la proporción de la relación $^{18}O/^{16}O$ y los subíndices *m* y *p* denotan que se trata de la muestra y del patrón, respectivamente. Por tanto en periodos glaciales, $\delta^{18}O$ será más positivo para el agua del mar, mientras que en el hielo de los glaciares será más negativo.

Según la Fig.7.6, cuyas edades y $\delta^{18}O$ se han obtenido a partir de foraminifera, hace 55 Ma, la Tierra era mucho más cálida que en la actualidad. Incluso, de esta fecha dentro del Eoceno, en la isla de Ellesmere, en el Norte de Canadá, se han encontrado restos fósiles de reptiles como cocodrilos, serpientes y tortugas gigantes. Posteriormente, entre los 50 y 36 Ma la Tierra experimentó un largo y progresivo enfriamiento, en el que las temperaturas descendieron entre 5 y 8ºC. Seguidamente, entre los 36 y los 20 Ma, las temperaturas fluctuaron, experimentando un leve aumento en su valor medio. A este periodo siguió un nuevo enfriamiento brusco, hasta que hace entre 5 y 3 Ma, siguió un periodo levemente más cálido. Finalmente, desde hace 3 Ma la temperatura se ha desplomado considerablemente, entrando la Tierra en sucesivos periodos glaciales.

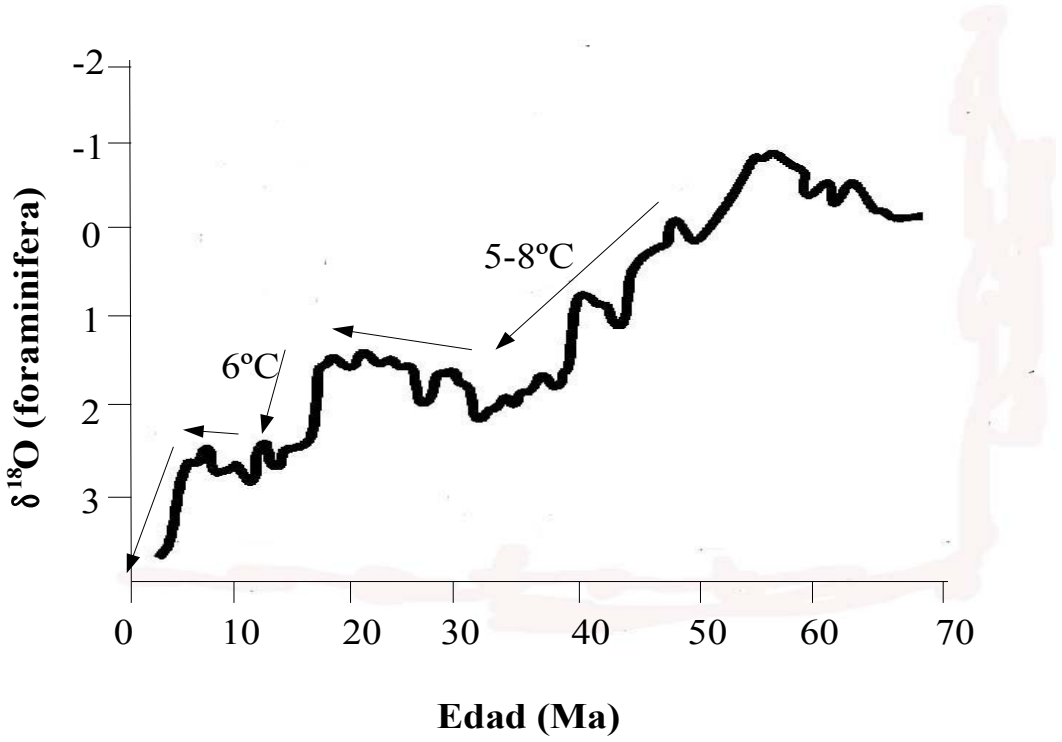


Fig.7.6. Curva de decrecimiento, con ciertos intervalos de leve crecimiento, de $\delta^{18}O$ en foraminifera en función de su edad datada, desde el Eoceno hasta nuestros días.

Kennett (1995) ha estudiado los valores de $\delta^{18}O$ en foraminifera de La bahía de Santa Barbara (California), en el registro fosil de los últimos 160 ka, prediciendo con bastante acierto la glaciación de Wisconsin (10-80 ka) y parte de la de Illinois (140-200 ka), como muestra la Fig.7.7.

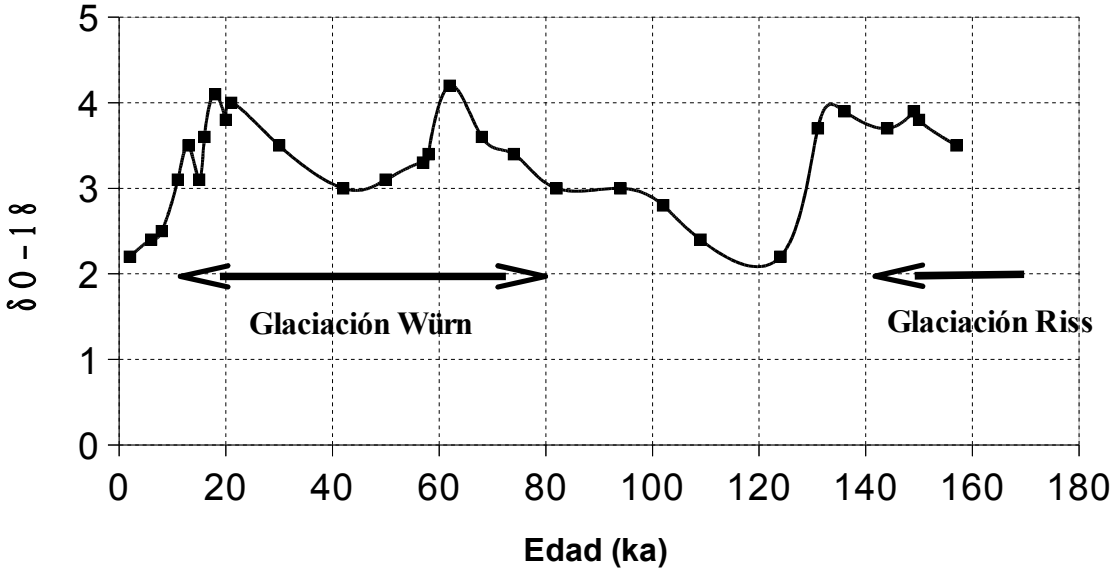


Fig.7.7. Predicción de la glaciación de Wisconsin y Illinois a través de las medidas de $\delta^{18}O$ en registro fósil de formaminifera de la bahía de Santa Barbara (California).

Para medir la proporción isotópica $^{18}O/^{16}O$ se emplea el denominado espectrómetro de masas de relación isotópica (Isotope Ratio Mass Spectrometer, IRMS), cuyas componentes esenciales son las de un espectrometro de masas convencional. Hay que tener en cuenta que en este caso la proporción entre ^{18}O y ^{16}O es significativamente mayor que la de ^{14}C y ^{12}C, por lo que no resulta necesaria la utilización de un espectrómetro de masas tipo AMS. Como patrón para la determinación de $\delta^{18}O$ se suele emplear SMOW, distribuido por la International Atomic Energy Agency (IAEA) de Viena. Ya comprobamos en el apartado de dataciones por radiocarbono que para la medida de $\delta^{13}C$ se empleaba el patrón PDB.

El análisis de foraminifera pasa por los siguientes pasos: pretratamiento químico de la muestra, conversión de la muestra en gas con ácido fosfórico (H_3PO_4), separación del dióxido de carbono (CO_2), difusión del patrón SMOW en el IRMS y difusión de la muestra en el IRMS. Las moléculas de gas de CO_2 ionizado se hacen pasar por un analizador magnético que desdobla sus trayectorias según su relación carga/masa (44, 45, 46), haciendo que sigan una trayectoria distinta las moleculas ionizadas de $^{12}C^{16}O^{16}O$, $^{13}C^{16}O^{16}O$ y $^{12}C^{18}O^{16}O$. Más tarde, se cuenta cada una de ellas independientemente en un detector de copa de Faraday (Carter y Barwick, 2011).

Según Wang y Cerling (1994) la preservación de la componente $\delta^{18}O$ durante la diagénesis en la apatita de huesos, encontrando que su resistencia en el fósil respecto a la apatita biogenética original es mucho menor que en el caso del $\delta^{13}C$. De esta forma el estudio de $\delta^{18}O$ y $\delta^{13}C$ en huesos fósiles muy antiguos aporta, en la mayoría de los casos poca información sobre la temperatura o dieta (Lee-Thorp y Sponheimer, 2003).[497] Sin embargo, la supervivencia del $\delta^{18}O$ en la bioapatita de la dentadura parece ser bastante más extensa. En el trabajo de Eagle y col. (2011) sobre la temperatura corporal de los dinosaurios a partir del estudio de los isótopos ^{13}C y ^{18}O en dentaduras fosilizadas se desprende que la temperatura de éstos podría haber variado entre los 36ºC y los 38ºC, al igual que en los mamíferos actuales. En las dentaduras de los animales terrestres ocurre como con los foraminifera marinos, una menor temperatura implica una mayor incidencia del ^{18}O.

[497] Debido a la mayor porosidad del hueso.

Basándose en los resultados del análisis de la proporción isotópica $^{18}O/^{16}O$ en foraminifera marino se pueden establecer unas etapas isotópicas marinas (Marine Isotope Stage, MIS) sobre el nivel del mar, entre los mínimos en periodos glaciares (números pares) y los máximos en periodos interglaciares (números impares). La Tabla 7.1 muestra las etapas isotópicas marinas durante el último millón de años. Los puntos de inflexión de la curva $\delta^{18}O$ son los que marcan el cambio de tendencia de periodo glaciar a interglaciar, y viceversa.

Tabla 7.1. Etapas isotópicas marinas entre puntos de inflexión de $\delta^{18}O$ durante el último millón de años. Se recomienda comparar estos resultados con los de la Fig.7.8.

MIS	Máximo y Mínimo (ka)	MIS	Máximo y Mínimo (ka)
MIS1	0-11	MIS13	474-528
MIS2	11-24	MIS14	528-568
MIS3	24-60	MIS15	568-621
MIS4	60-71	MIS16	621-659
MIS5	71-130	MIS17	659-712
MIS6	130-190	MIS18	712-760
MIS7	190-244	MIS19	760-787
MIS8	244-301	MIS20	787-810
MIS9	301-334	MIS21	810-865
MIS10	334-364	MIS22	865-1030
MIS11	364-427		
MIS12	427-474		

REFERENCIAS

Besse, J., Courtillot, V. (2002) Apparent ant true polar wander and the geometry of the geomagnetic field over de last 200 Myr. *Journal of Geophysical Research* **107**, 2300-2331.

Butler, R.F. (2004) Paleomagnetism: magnetic domains to geologic terranes (Electronic edition, University of Portland, Oregon).

Cande, S.C., Kent, D.V. (1995) Revised calibration of thte geomagnetic polarity timescale for the Late Cretaceous and Cenoxoic. *Journal of Geophysical Research* **100**(B4), 6093-6095.

Carter, J.F., Barwick, V.J. (2011) Good practice guide for isotope ratio mass spectrometry (Forensic Isotope Ratio Mass Spectrometry, FIRMS).

Deino, A.L., Scott, G.R., Saylor, B., Alene, M., Angelini, J.D., Haile-Selassie, Y. (2010) 40Ar/39Ar dating, paleomagnetism, and thephrochemistry of Pliocene strata of the hominid-bearing Woranso-Mille area, west-central Afar Rift, Ethiopia. *Journal of Human Evolution* **58**(2), 111-126.

Eagle, R.A., Tütken, T., Martin, T.S., Tripati, A.K., Fricke, H.C., Connely, M., Cifelli, R.L., Eiler, J.M. (2011) Dinasur body temperatures determined from isotopic (^{13}C-^{18}O) ordering in fossil biominerals. *Science* **333**, 443-445.

Eighmy, J.L., Mitchell, D.R. (1994) Archaeomagnetic dating at Pueblo Grande. *Journal of Archaeological Science* **21**(4), 445-443.

Hankard, F. Cogné, J.P., Quidelleur, X., Bayasgalan, A., Lkhagvadorj, P. (2007) Palaeomagnetism and K-Ar dating of Cretaceous basalts from Mongolia. *Geophysical Journal International* **169**, 898-908.

Herries, A.I.R., Adams, J.W., Kuykendall, K.L., Shaw, J. (2006) Speleology and magnetobiostratigraphic chronology of the GD 2 locality of the Gondolin Hominin-bearing paleocave deposits, North West Province, South Africa. *Journal of Human Evolution* **51**(6), 617-631.

Hueda-Tanabe, Y., Soler-Arechalde, A.M., Urrutia-Fucugauchi, J., Barba, L., Manzanilla, L., Rebolledo-Vieyra, M., Goguitchaichvili, A. (2004) Archaeomagnetic studies in central México-dating of Mesoamerican lime-plasters. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **147**, 269-283.

Josephson, B.D. (1974) The discovery of tunnelling supercurrents. *Review of Modern Physics* **46**(2), 251-254.

Kennet, J. (1995) Latest Quaternary Benthic oxygen and carbon isotope stratigraphy: Hole 893A, Santa Barbara Basin, California. *Proceedings of the Ocean Drilling Program Scientific Results* **146**, 16 pp.

Kent, D.V., Gradstein, F.M. (1985) A Cretaceous and Jurassic geochronology. *Geological Society of America Bulletin* **96**(11), 1419-1427.

Lee-Thorp, J., Sponheimer, M. (2003) Three case studies used to reassess the reliability of fossil bone and enamel isotope signals for paleodietary studies. *Journal of Anthropological Archaeology* **22**, 208-216.

Ojala, A.E.K. (2002) Plaaeosecular variation of the Earth's magnetic field during the last 10000 years based on the annually laminated sediment of Lake Nautäjarvi, central Finland. *The Holocene* **12**(4), 391-400.

Otofuji, Y.I., Itaya, T., Wang, H.C., Nohda, S. (1995) Palaeomagnetism and K-Ar dting of Pleistocen volcanic rocks along the Altyn Tagh fault, northern border of Tibet. *Geophysical Journal International* **120**(2), 367-347.

Pavón-Carrasco, F.J., Rodriguez-Gonzalez, J., Osete, M.L., Torta, J.M. (2011) A Matlab tool for archaeomagnetic dating. *Journal of Archaeological Science* **38**, 408-419.

Morel, P., Irving, E. (1981) Paleomagnetism and the evolution of Pangea. *Journal of Geophysical Research* **86**, 1858-1872.

Sagnotti, L., Smedile, A., De Martini, P.M., Pantosti, D., Speranza, P., Winkler, A., Del Carlo Paola, Bellucci, L.G., Gasperini, L. (2011) A continuous palaeosecular variation record of the last four millennia from the Augusta Bay (Sicily, Italy). *Geophysical Journal International* **184**(1), 191-202.

Schultz, C. (2012) Tracking a Jurassic reversal of the Earth's magnetic field. *EOS, Transactions American Geophysical Union* **93**(16), 168.

Smith, A., Hallam, A. (1970) The fit of the southern continents. *Nature* **225**, 139-144.

Tauxe, L. (2010) Essentials of paleomagnetism (University of California Press, Berkeley).

van der Voo, R, French, R. (1974) Apparent polar wandering for the Atlantic-bordering continents: Late Carboniferan to Eocene. *Earth Science Reviews* **10**, 99-119.

van der Voo, R (1990) Phanerozoic paleomagnetic poles from Europe and North America and comparison with continental reconstructions. *Reviews of Geophysics* **28**, 167-206.

Wang, Y., Cerling, T.E. (1994) A model of fossil tooth and bone diagenesis: implication for paleodiet reconstruction from stable isotopes. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **107**, 281-289.

PROBLEMAS

7.1. Determinar el tiempo necesario para que la pérdida de magnetización por la temperatura a 300ºC quede al 1%.

7.2. La datación de una muestra de foraminifera presenta un intervalo de error grande, entre 30 y 70 Ma. Precisar mejor su datación si $\delta^{18}O=0,0$.

Capítulo 8

MÉTODOS DE DATACIÓN BASADOS EN LA QUÍMICA

En este capítulo se mostrarán diversas técnicas de datación eminentemente químicas. De todas ellas, la de mayor relevancia en la actualidad es la racemización de aminoácidos. Sin embargo, aunque algo menos conocidas, son de destacar: el test de F-U-N (fluor-uranio-hidrógeno) en huesos, la hidratación de la obsidiana, el método de la rehidroxilación en cerámicas, la técnica de hidratación de superficies de rocas y el método de la relación de cationes para la datación de barnices formados en las rocas en zonas de baja pluviosidad.

8.1. EL TEST DE F-U-N

Esta prueba se basa en el hecho de que el hueso enterrado, conforme transcurre el tiempo, absorbe del entorno húmedo fluor y uranio, mientras que como consecuencia de la diagénesis, va perdiendo nitrógeno por la descomposición del colágeno. Estos dos fenómenos de absorción de fluor y uranio, junto a la pérdida del nitrógeno, dependen en gran medida del medio en que se encuentre el hueso, pudiendo producirse más rápidamente o más lentamente según las circunstancias del entorno. A pesar de ello dichas pruebas pueden emplearse como una herramienta muy eficaz en dataciones aproximadas.

Como ejemplo de las bondades del test podemos considerar la investigación que tuvo lugar en 1949 sobre el fraude del 'Hombre de Piltdown', descubierto en 1912 cerca de la localidad de Piltdown en Sussex (Inglaterra), y en la que la prueba del fluor desveló la falsedad del por entonces considerado primer homínido de Inglaterra. El test pudo demostrar que la parte superior del cráneo pertenecía a un Homo sapiens de cierta antigüedad, mientras que la mandíbula procedía de un orangután mucho más moderno. Una prueba adicional de la existencia de una falsificación vino más tarde con la aplicación de la técnica del radiocarbono. Esta última verificación dejó el caso del fraude del 'Hombre de Piltdown' definitivamente cerrado.

La disciplina de tratamiento de huesos o dentaduras fósiles. con objeto de encontrar su contenido en fluor, tiene más de 200 años. Como precursor de la técnica tenemos a D.L. Morichini, quien a comienzos del siglo XIX, analizó los restos fósiles de una dentadura de probóscido (probablemente un Elephas antiquus) encontrado en Roma. Para ello introdujo una porción de la dentadura en una solución concentrada de ácido sulfúrico (H_2SO_4). Como resultado se produjo la efervescencia de gases como el dióxido de carbono (CO_2) y el flúor (F_2). Éste último interpretado correctamente por D.L. Morichini, puesto que atacaba el vaso de vidrio que lo contenía, y por el hecho de que, mezclado con hidróxido de calcio ($Ca(OH)_2$), formaba fluoruro de calcio (CaF_2). Repitió el experimento con porciones de dentadura humana, llegando a la conclusión que la dentadura de los mamíferos contenía fluor como elemento.

Años más tarde, fue J. Middlenton quien consiguió establecer la relación entre la edad del resto óseo y la cantidad de CaF_2 obtenido en el experimento. Para ello comparó huesos de la India, Grecia y Egipto con restos óseos recientes, comprobando que el contenido en flúor de los restos óseos era una función del tiempo.

A mediados del siglo XX el proceso químico de extracción del flúor se había sofisticado considerablemente, convirtiendo el fluor en ácido hidrofluosilícico (H_2SiF_6), y realizando un análisis volumétrico (titration) con nitrato de torio ($Th(NO_3)_4$) y alizarina ($C_{14}H_8O_4$) (Cook y Ezra-Cohn, 1959). Este tipo de proceso químico alcanzó fama mundial una vez conseguida la detección del fraude del 'Hombre de Piltdown'. Sin embargo, con la advenimiento del método de datación por radiocarbono, el método basado en la extracción del flúor fue virtualmente abandonado.

Los primeros en resucitar el test del F-U-N, ya en época más reciente, fueron Haddy y Hanson (1982) en la investigación de enterramientos humanos en el yacimiento arqueológico de Moundville en Tuscaloosa (Alabama).[498] En estos experimentos se emplearon los electrodos de membrana (Ion Selective Electrode, ISE) como técnica para determinar la concentración de iones flúor a partir del potencial eléctrico de un electrodo dotado de una membrana selectiva. El potencial eléctrico en la celda electroquímica a través de una membrana, según la ecuación de Nernst es proporcional al logaritmo de la actividad del analito. En general, en el analito, que contiene los iones de flúor, se introducen dos electrodos: uno de referencia y otro el ISE, dotado de una membrana selectiva. La diferencia de potencial entre ambos electrodos será un indicador de la concentración de flúor.[499] La técnica ISE ofrecía ventajas frente al método de radiocarbono, cuando los huesos, debido a la diagénesis, contenían una cantidad insuficiente de proteína para su análisis por AMS. Así, por ejemplo, Tankersley y col. (1998) han podido aplicar esta técnica satisfactoriamente en la datación de huesos de mastodonte americano de finales de Pleistoceno en el yacimiento de Hiscock (Nueva York). Estos restos se encontraron junto a seis bifaces y cuentas de un collar de hueso. De este mismo estrato también se recuperaron restos de alce, cóndor de california y castor gigante. El test F-U-N indicó que los restos de mastodonte se habían acumulado paulatinamente durante más de 1 ka y no como consecuencia de un único suceso.

Incidiendo en los argumentos de Parker y col. (1974) sobre las dificultades de datación debido a las diferencias estructurales en huesos y dentaduras de distintas especies, Tankersley y Wells (2011) han demostrado que la datación debe realizarse siguiendo pautas rigurosas, teniendo en cuenta, por ejemplo, la porosidad del resto óseo y las diferencias estructurales indudables entre las distintas especies de mamíferos.

8.2. LA HIDRATACIÓN DE LA OBSIDIANA

La obsidiana es un vidrio volcánico[500] que ha sido utilizado frecuentemente por las culturas mesoamericanas como es silex, para la fabricación de útiles cortantes (Fig.8.1).[501] La técnica de datación por hidratación de la obsidiana se basa en el hecho que, la obsidiana, una vez fracturada, absorbe la humedad del ambiente, formando una capa de hidratación denominada perlita.[502] El proceso de hidratación continua hasta alcanzar el punto de saturación, en el que la superficie de la obsidiana contiene un 3,5% de agua. La datación se realiza midiendo el espesor de la perlita en una determinada muestra de obsidiana. Dicho espesor, sin embargo, depende de una serie de factores como: la composición de la obsidiana, la humedad intrínseca, la humedad relativa a la que ha sido sometida y la temperatura. Por ello, la datación sólo es posible comparando muestras que cumplan unas determinadas condiciones.

[498] Restos pertenecientes a la Cultura del Mississippi, entre el 1000 y el 1450 d.C

[499] En el sitio web http://infohost.nmt.edu/~jaltig/Toothpaste.pdf puede encontrarse una descripción muy interesante de un experimento para determinar la concentración de iones flúor mediante ISE en una muestra de pasta de dientes.

[500] La obsidiana no es un mineral, puesto que su composición varía de unas muestras a otras.

[501] En la actualidad se utilizan bisturís de obsidiana en algunas cirugías, puesto que su filo es mucho más delgado que el del acero.

[502] La perlita, o vidrio volcánico con un alto contenido en agua, es de color blanco. Al calentarse a 900ºC, tiene la propiedad de expandirse hasta 10 veces su volumen original. La perlita se emplea como compuesto para la construcción, frecuentemente como aislamiento térmico o como filtro, dado su carácter poroso. La obsidiana, al igual que la perlita, es particularmente abundante en Argentina y México.

Puesto que la humedad intrínseca es un factor importante en el futuro espesor de la capa hidratada de obsidiana, la humedad intrínseca debe medirse. Entre las técnicas más comunes para hacerlo se encuentran la micro-densiometría, la pérdida de masa bajo ignición, la espectrometría de transmisión infrarroja[503] y la espectrometría foto-acústica infrarroja[504]. Puesto que todas estas técnicas son destructivas y de precio excesivamente elevado, la medida de la humedad intrínseca se ha dejado en la mayoría de investigaciones arqueológicas prácticas como una variable estadística más a la incertidumbre de la medida.

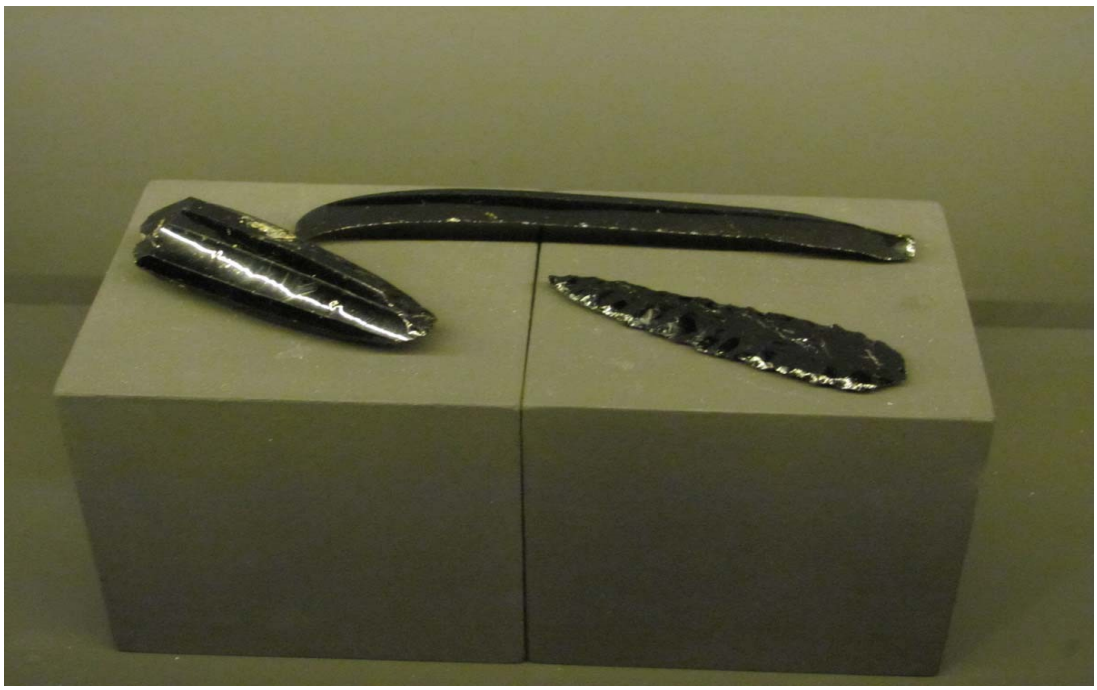


Fig.8.1. A la izquierda, núcleo de obsidiana procedente de Argentina del 1000-700 a.C. A la derecha, hoja y punta de laurel recreadas experimentalmente en el Laboratorio de Estudios Paleolíticos de la Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED).

Para determinar el espesor de la capa hidratada puede emplearse un microscopio óptico, realizando una sección transversal de la muestra. Sin embargo, una técnica no destructiva que se ha desarrollado últimamente es la espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS), la cual

[503] La espectrometría de transmisión infrarroja tiene que ver con los modos de vibración de las moléculas de la porción de muestra que atraviesa. Por ejemplo, la molécula de agua tiene 3 modos de vibración, una molécula diatómica simple tiene un único modo de vibración, mientras que una molécula orgánica similar al metano (CH_2X_2, donde X es cualquier otro elemento distinto al carbono) puede tener hasta nueve modos de vibración distintos. Si la frecuencia de la luz infrarroja coincide con alguno de los modos de vibración se produce la absorción, lo que queda perfectamente plasmado en su espectro de absorción. Las bandas de absorción en el modo vibracional suelen situarse en el intervalo entre los números de onda ($1/\lambda$) 4000 y 1000 cm^{-1}. Por ejemplo, el agua absorbe en el espectro infrarrojo medio, en 1650 cm^{-1} (banda-μ 6 μm) y en 3500 cm^{-1} (banda-X 2,9 μm).

[504] La luz infrarroja (sometida a la acción mecánica de un chopper) al incidir sobre un material produce un calentamiento local que es seguido por una expansión térmica y una onda de presión que genera sonido. El espectro sonoro puede emplearse para reconocer la composición del material (Bageshwar y col., 2010; http://www.spectroscopyonline.com/spectroscopy/article/articleDetail.jsp?id=373774).

detecta la concentración de iones hidrógeno en función de la profundidad (Riciputi y col., 2002). En este último trabajo se ha demostrado que la anchura de la capa hidratada se ajusta bien a una función del tiempo generalizada t^n (en la que n=0,75). Asimismo, se ha estudiado con rigor el proceso de difusión del agua en la obsidiana poniendo en duda la relación teórica n=0,5 (Doremus, 2000).

Aunque, en general, se puede afirmar que el método de datación por hidratación de la obsidiana conduce a resultados aceptables para edades entre los 0,2 y los 11 ka, son varios los autores que ponen en duda la eficacia de la técnica como método de datación (Anovitz y col., 1999; Ridings, 1996). Con objeto de hacer más consistente el método, Rogers (2008) y Rogers y Yohe II (2011) han mejorado la ecuación para el cálculo de la edad de la muestra de obsidiana empleando pare ello un término correctivo denominado temperatura de hidratación efectiva (Effective Hydration Temperature, EHT). Los autores proponen como ecuación para la hidratación de la obsidiana el valor teórico:

$$r^2 = Dt \tag{8.1}$$

en el que r es la anchura de hidratación en μm, $D^{1/2}$ es el ritmo de hidratación y t es el tiempo transcurrido en años. Esta ecuación propone como función del tiempo generalizada t^n (n=0,5), cuyo valor contrasta con el aportado por Riciputi y col. (2002), el cual, como ya hemos mencionado, afirma que n=0,75. Para añadir mayor polémica a este valor, Stevenson y Nowak (2011) parecen haberlo reducido a n=0,6, aplicando espectrometría infrarroja, por lo que Rogers y Yohe II (2011) son de la opinión que el valor correcto podría estar en la predicción teórica de la difusión del agua en la obsidiana de n=0,5 (Doremus, 2000).

El ritmo de hidratación varía con el EHT, la humedad relativa del ambiente y la humedad intrínseca de la obsidiana. Para calcular el EHT, Rogers y Yohe II (2011) proponen la ecuación:

$$\mathrm{EHT} = T_a\left(1 - 3{,}8 \times 10^{-5} \times Y\right) + 0{,}0096 \times Y^{0{,}95} \tag{8.2}$$

en la que T_a es la temperatura media anual e Y es un factor de variación definido por:

$$Y = v_a^2 + v_d^2 \tag{8.3}$$

en la que v_a es la variación de la temperatura anual y v_d es la variación de la temperatura diurna. Si le muestra de obsidiana se encuentra enterrada, las variaciones de temperatura v_a y v_d vendrán dadas por:

$$v_a = (v_a)_0 \exp(-0{,}44\, z) \tag{8.4a}$$

y

$$v_d = (v_d)_0 \exp(-8{,}5\, z) \tag{8.4b}$$

en la que $(v_a)_0$ y $(v_d)_0$ son las variaciones nominales en la superficie y z es la profundidad a que se encuentra la muestra de obsidiana en metros.

Después de los ajustes pertinentes con los datos experimentales de la obsidiana del Coso al norte del desierto de Mojave (California), Rogers y Yohe II (2011) han llegado a la ecuación:

$$t = (42{,}69 \pm 1{,}92)\, r^2 \tag{8.5}$$

en la que $0<t<11.000$ en años calibrados antes del 2000 (calibrated years before 2000, cyb2k) y $0<r<16$μm a una EHT de 20,4ºC. Si deseamos expresar la ecuación en años de radiocarbono antes del presente 1950 (radiocarbon years before present 1950, rcybp), la ecuación cambia a:

$$t=(39{,}03\pm 1{,}78)r^2 \tag{8.6}$$

Si se quiere calcular la edad t para un EHT distinto que 20,4ºC, debemos ver primeramente como afecta al espesor de hidratación r un cambio en EHT. Si definimos por Δr y ΔT_e los cambios de r y de EHT, en ese caso se verifica según la ecuación de Arrhenius que:

$$\frac{\Delta r}{r}=\frac{-1}{2}\frac{E}{RT_e^2}\Delta T_e \tag{8.7}$$

en la que E es la energía y R la constante universal de los gases ideales 8,314 J mol^{-1} K^{-1}. En condiciones arqueológicas normales

$$\frac{\Delta r}{r\Delta T_e}=\frac{-1}{2}\frac{E}{RT_e^2}\simeq -0{,}06 \tag{8.8}$$

lo que viene a significar una variación de un 6% ºC^{-1}. Así pues, la ecuación (8.5) adoptará la siguiente expresión:

$$t=(42{,}69\pm 1{,}92)r^2\exp\left[\frac{E}{RT_e^2}(20{,}4-T_e)\right]\simeq(42{,}69\pm 1{,}92)r^2\exp\left[0{,}12(20{,}4-T_e)\right] \tag{8.9}$$

en el que el último T_e entre paréntesis en la Ecuación (8.9) se expresa, como excepción, en ºC. Como ejemplo de la utilización de esta técnica de datación tenemos el trabajo realizado por Eerkens y col. (2008) en el que se han fechado muestras de obsidiana de Nazca (Perú),[505] teniendo en cuenta, en este caso, la influencia de la altitud en la EHT. En este caso los autores obtienen:

$$t=78\times\left[r\times\exp(0{,}00014\times A-0{,}23)\right]^2 \tag{8.10}$$

en la que r es el espesor de obsidiana hidratada en μm, A la altitud en metros sobre el nivel del mar y t es la edad calibrada en años antes del presente (calibrated years before present, cybp).

Por su parte, Anovitz y col. (2006) prefieren seguir el camino contrario; y en lugar de datar la obsidiana, emplean los valores conocidos de la edad de la obsidiana, para realizar un estudio sobre los valores climáticos del pasado.

8.3. EL MÉTODO DE REHIDROXILACIÓN

La rehidroxilación se basa en el hecho de que cualquier producto cerámico procedente de barro cocido aumenta su masa y se expande continuamente desde el momento de la cocción, como consecuencia de la recombinación química con la humedad ambiental. Este proceso es reversible, al menos en una primera prueba, y la cerámica puede volver a su estado inicial calentando la cerámica a alta temperatura. Se ha podido demostrar experimentalmente que el aumento de masa y su expansión en volumen sigue la ley general de potencia $t^{1/4}$ (Wilson y col., 2003), que permite realizar dataciones válidas de objetos cerámicos de hasta 2000 años de antigüedad.

En lo que se refiere a la datación de ladrillos y baldosas, en el momento de la cocción, la arcilla pierde el agua siguiendo una reacción de deshidroxilación:

[505] En Nazca es donde se encuentran las famosos geoglifos (Las lineas de Nazca) que representan figuras de animales a vista de pájaro.

$$2\,OH^- \rightarrow H_2O + O^{2-} \tag{8.11}$$

Después del proceso de enfriamiento, en la cerámica tiene lugar lenta y progresivamente la rehidroxilación, la cual se puede dividir en dos etapas. Una primera fase que dura unas horas, en la que la rehidroxilación no cumple $t^{1/4}$, y una fase posterior que verifica $t^{1/4}$.

Para realizar la datación, calentamos la muestra de cerámica y dejamos que el proceso de rehidroxilación tenga lugar durante unos 10 días a 25ºC y una humedad relativa del 35%. Si $m(t)$ es la masa de la muestra después de un tiempo t de su fabricación, es decir ahora, m_0 es la masa de la muestra después del segundo calentamiento de la muestra, m_1 es la masa de la muestra después de un tiempo t_1 de rehidroxilación (10 días), tenemos que:

$$\frac{m(t)-\left(m_1-\alpha_{25}t_1^{1/4}\right)}{m_0}=\alpha(T)t^{1/4} \tag{8.12}$$

en la que el factor α depende en gran medida de la temperatura T. Teniendo en cuenta la ecuación de Arrhenius, Wilson y col. (2009) han podido determinar la energía de activación E=182±5 kJ mol^{-1}, y en consecuencia $\alpha(T)$ a partir de tres muestras de cerámica antigua: un ladrillo romano de pavimento procedente de Londres, un ladrillo de la corte de Carlos II en Greenwich (Inglaterra), y una baldosa de la abadía de Westminster.

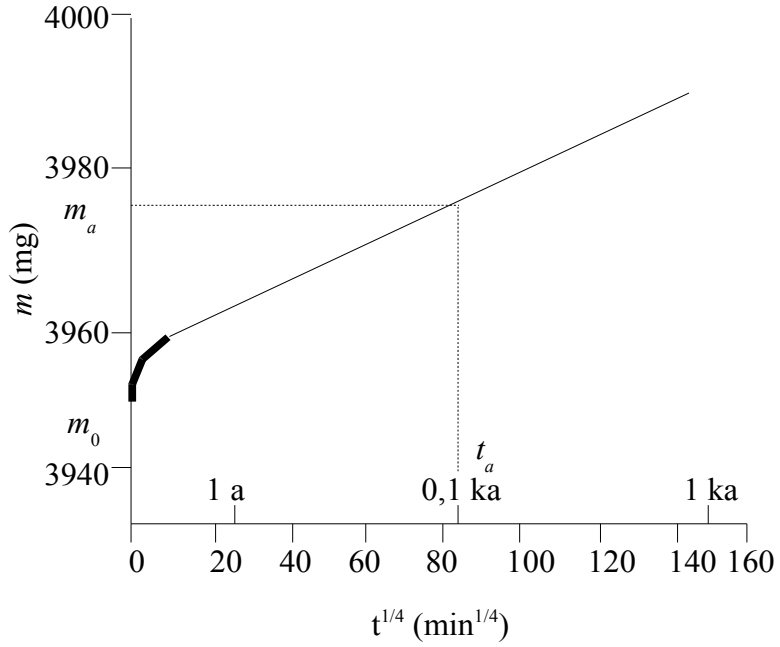


Fig.8.2. Cálculo de la edad de una muestra t_a a partir de la masa de agua desprendida m_a, aplicando el método de rehidroxilación.

Para realizar la datación se toma una muestra de 3-4 g, que se calienta a 105ºC para extraer toda el agua que contiene m_a. A continuación, se calienta a 500ºC durante 4 h, hasta obtener la masa m_0. A partir de este momento, la muestra se enfría entrando en un proceso de rehidroxilación, con el que se puede obtener, después de varios días de sucesivas pesadas con una microbalanza de precisión que mide el agua absorbida en la muestra,[506] la línea recta que ajusta la masa de la muestra en función de $t^{1/4}$. Bastará, por tanto, conocer el valor de $t_a^{1/4}$ correspondiente a m_a para conocer la edad de la muestra (Fig.8.2).

Un inconveniente importante es que se necesita conocer la temperatura media T_a a la que ha estado sometida la muestra durante el periodo de hidroxilación, para, de esta forma, reproducirla en la rehidroxilación. Con ello, a partir de todas las constantes experimentales conocidas, se puede calcular $\alpha(T_a)$, para finalmente, aplicando la Ecuación (8.12), obtener t_a.

8.4. METODOS DE DATACIÓN DE BARNICES ACUMULADOS SOBRE ROCAS DEL DESIERTO

Entre los métodos que han surgido para la datación de los barnices naturales formados sobre petroglifos, en abrigos exteriores de desiertos, podemos destacar tres: la datación por relación de cationes, la técnica del radiocarbono y la datación por microlaminación del barniz. El método por relación de cationes se centra en ciertos elementos traza más hidrosolubles (como el potasio y el calcio) frente a otros menos hidrosolubles (el titanio), que abandonan el barniz, y cuya relación parece disminuir exponencialmente con la edad del barniz. El método del radiocarbono se aplica sobre las substancias orgánicas en contacto con la roca y que fueron atrapadas en el barniz. Por último, técnica de datación por microlaminación se basa en el uso de la microscopía para desvelar las sucesivas capas de barniz de espesor del orden de varios μm, que se han ido acumulando en el lapso de miles de años. Los dos primeros métodos parecen haber caído en desuso a partir la década de los noventa del pasado siglo, mientras que la técnica basada en la microlaminación del barniz ha ido ganando adeptos en los últimos años. De todos modos, no vamos a despreciar por este motivo los dos primeros métodos. Esto nos permitirá mencionar la técnica en que se basan y la razón por la que han entrado en desuso.

Potter y Rossman (1977) han identificado las partículas de arcilla como los componentes más abundantes en los barnices de la superficie de las rocas en zonas desérticas. Estos barnices del desierto son normalmente negros o marrón oscuro y contienen un porcentaje elevado de hierro o manganeso. Por lo que pueden tornarse en color anaranjado si la cantidad en manganeso desciende significativamente. Empleando microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM) y difracción de rayos X (X-Ray Diffraction) se ha podido comprobar una disposición secuencial de componentes inorganicos, tales como el cuarzo y la arcilla, así como óxidos de hierro y manganeso, que constituyen las microláminas. La disposición de los barnices, por encima de de los petroglifos y geoglifos, debe permitir una datación más o menos precisa de su edad, si somos capaces de identificar el tiempo transcurrido a partir de características del barniz, como el espesor, la composición química o cualquier otro parámetro que dependa del tiempo.

El método de relación de cationes fue propuesto por primera vez por Dorn (1983), buscando una relación entre el contenido químico de los barnices en calcio y potasio frente a titanio y el tiempo transcurrido desde la formación del barniz. Después de varios años de investigación exhaustiva del método, se fue comprobando la existencia de ciertas inexactitudes en la medida de estos elementos, llegándose a recurrir a la emisión de rayos X inducida por protones (Proton Induced X-ray Emission, PIXE), en la que incluso se planteó un problema de solapamiento de los picos de bario (Lα) y titanio (Kα), el cual fue finalmente resuelto aplicando espectrometría de

[506] Se trata de una microbalanza CiSorp Water Sorption Analyser de CI Electronics.

plasma por acoplamiento inductivo (Inductively Coupled Plasma analysis, ICP). Posteriormente, Reneau y Raymond (1991) comprobaron que la relación de elementos entre el calcio y el manganeso, y el potasio y el silicio no parecía alterarse entre las capas microlaminares más recientes y más antiguas, por lo que la hipótesis de abandono preferente del potasio y el calcio frente al titanio, no parecía verificarse.

La aparición del método de datación por radiocarbono por AMS, en un intento por verificar la validez del método de relación de cationes, pareció volverse en contra de los mismos que defendían éste último método. Además, comenzaron a surgir discrepancias entre la datación de la roca a partir de las sustancias orgánicas atrapadas por el barniz y la datación de otros objetos coetáneos, como piezas de carbón vegetal y huesos (Watchman, 2000).

Por lo que se refiere a la formación de microlaminados en el barniz, existen cuatro modelos conceptuales. El primero explica el contenido abundante en manganeso como un proceso de fraccionamiento geoquímico y porterior oxidación abióticos (Madden y Hochella, 2005). El segundo propone una concentración del manganeso debido a la acción de bacterias, las cuales quedan cementadas a la roca después de muertas, por la arcilla transportada por el viento (Dorn, 1998). El tercero sugiere todo un conjunto de organismos que habitan sobre el barniz y son responsables de su composición. El cuarto se basa en la química de la sílice para explicar la unión o desunión de los gránulos sedimentarios, los compuestos orgánicos y los aerosoles (Perry y col., 2006).

Según se puede intuir, la datación de los barnices que se asientan sobre petroglifos y geoglifos requiere de una metodología completa que incluye la cuantificación progresiva de la acumulación de manganeso y hierro, el oscurecimiento temporal de ciertas partes, los cambios de la relación de cationes móviles y no móviles, el hallazgo de materiales históricos como el hierro en los petroglifos, la abundancia de contaminantes del siglo XX como el plomo, la relación de carbono móvil a estable, la datación por AMS de los carbonatos, materia orgánica y oxalatos en la superficie exterior y en contacto con la roca y la observación de las microláminas en secciones del barniz. Es precisamente en este último caso, en el estudio de las microláminas, donde se han conseguido los avances de mayor importancia en los últimos años. Entre los investigadores que más han estudiado el problema está T. Liu, quien ha dedicado más de 17 años a recopilar y analizar visualmente más de 10.000 secciones microestratigráficas de barnices (Liu, 1994; Liu y Broecker, 2000; Dorn, 2009)

8.5. DATACIÓN POR RACEMIZACIÓN DE AMINOÁCIDOS

Antes de comenzar a desarrollar el método de datación por racemización de aminoácidos, hemos de aclarar dos conceptos: la isomería estereoquímica de los aminoácidos y la racemización. Otros aspectos complementarios, necesarios para la comprensión de este apartado, como son la cinética química de las reacciones y la estructura y funciones de los aminoácidos, se encuentran desarrollados en los Apéndices M y H, respectivamente.

Isómeros son aquellos compuestos que tienen la misma fórmula molecular, pero diferente estructura. Existen dos tipos de isomería: la esctructural y la espacial. En nuestro caso nos centraremos en la isomería espacial o estereoisomería.

La isomería cis-trans se da en compuestos con estructuras indénticas, pero propiedades químicas y físicas diferentes. Suelen identificarse por la presencia de un enlace doble entre dos átomos de carbono o a un anillo, y hace referencia a la diferente posición que pueden adoptar los elementos o radicales a ambos lados del doble enlace o del anillo (las denominadas formas cis y trans).

La isomería óptica es la que presentan ciertos compuestos debido a su actividad óptica, o capacidad de desviar el plano de la luz polarizada en una dirección diferente debido a la presencia de un carbono asimétrico o quiral C*. Bien hacia la derecha, en cuyo caso se denominan

dextrógiros. Bien hacia la izquierda, en cuyo caso se denominan levógiros. Por lo que se refiere a las demás propiedades físicas o químicas de los isómeros ópticos, éstas permanecen inalterables. A los compuestos con actividad óptica distinta se les denomina enantiómeros. Con excepción de la glicina, todos los aminoácidos, obtenidos a partir de la hidrólisis de las proteínas, presentan actividad óptica. La polarimetría es una técnica que mide la rotación de un haz de luz polarizada al pasar por una sustancia ópticamente activa. Cada sustancia tiene su propia rotación óptica específica,[507] la cual depende de la temperatura T y de la longitud de onda de la luz monocromática empleada λ,[508] y se define por:

$$[\alpha]_{\lambda}^{T} = \frac{\alpha_{\lambda}^{T}}{C \times L} \qquad (8.13)$$

en la que α_{λ}^{T} es el ángulo de rotación en grados del plano de polarización, C es la concentración de la sustancia en g mL^{-1} y L la longitud recorrida por la luz en la sustancia en decímetros. Los isómeros ópticos pueden representarse mediante un tetraedro, en el que el átomo asimétrico o quiral ocupa el centro, y en el que uno de los tetraedros es la imagen especular del otro (Fig.8.3). Una muestra con igual número de moléculas de los dos enantiomeros no presenta actividad ópitica, y se denomina mezcla racémica. Por ello se denomina racemización al proceso por el que un enantiomero se transforma en su imagen especular.

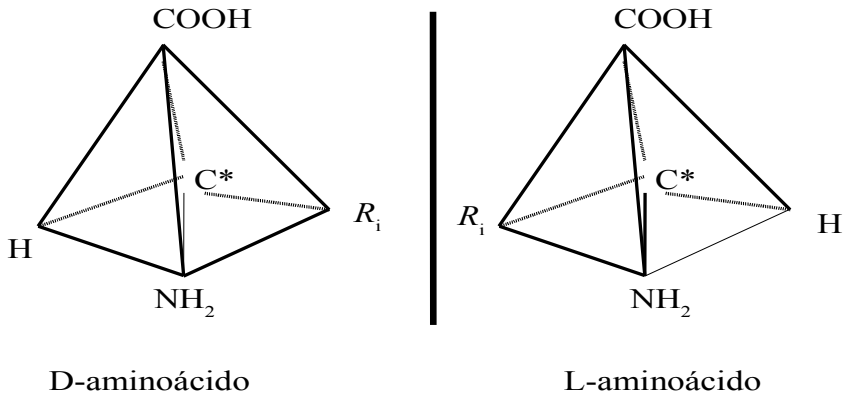


Fig.8.3. Con excepción de la glicina, todos los aminoácidos presenta actividad óptica. En la figura se representan los carbonos quirales C* de un aminoácido en el centro de los tetraedros enantiomeros, uno imagen especular del otro.

Los símbolos L y D hacen referencia a una propiedad absoluta, no a la dirección de rotación. En los seres vivos existen tanto D-aminoácidos como L-aminoácidos, pero, en cambio, predominan los L-aminoácidos (Fig.8.3). Por ejemplo, en el proceso de diagénesis de un hueso fósil, inmediatamente a la muerte del individuo predominan los L-aminoácidos. Sin embargo, conforme avanza la fosilización van aumentando los D-aminoácidos hasta alcanzar la mezcla racémica. El proceso de racemización, en condiciones ideales es un proceso lento, que según Horola (1998) puede llegar hasta los 20 Ma.

[507] El instrumento empleado para medir la rotación óptica específica de una sustancia se denomina polarímetro.
[508] La longitud de onda normalemente empleada es la de la línea D amarilla del sodio, de 289,3 nm

8.5.1. Algoritmo de racemización de aminoácidos

Aunque los aminoácidos de las proteínas de los seres vivos suelen presentarse en su forma levógira, una vez muerto el individuo comienza un proceso espontáneo de racemización tal que:

$$\text{L-AA} \leftrightarrow \text{D-AA} \tag{8.14}$$

Dependiendo del aminoácido el proceso de racemización puede variar en su velocidad. Por lo general, siguen la siguiente secuencia del más rápido al más lento:

ácido aspartico < alanina ~ ácido glutámico < isoleucina ~ leucina<valina

Si a las constantes de velocidad les asignamos el nombre k_D (D-AA→L-AA) y k_L (L-AA→D-AA), la velocidad de desaparición de la forma L-AA cumple la ecuación diferencial:

$$\frac{-d[\text{L-AA}]}{dt} = k_L[\text{L-AA}] - k_D[\text{D-AA}] \tag{8.15}$$

Podemos hacer el cambio de nomenclatura, llamando a las concentraciones A=[L-AA] y B=[D-AA] y las constantes de velocidad $K=k_L$ y $K'=k_D$, para simplificar la notación. De esta forma la Ecuación (8.15) queda como:

$$\frac{-dA}{dt} = KA - K'B \tag{8.16}$$

Teniendo en cuenta que el total de enantiomeros es constante:

$$C = A + B \tag{8.17}$$

De las dos Ecuaciones (8.16) y (8.17) tenemos que:

$$\frac{-dA}{dt} = KA - K'(C - A) \tag{8.18}$$

de donde, sacando factor común a A, queda como:

$$\frac{-dA}{dt} = (K + K')A - K'C \tag{8.19}$$

Poniendo las variables de cada elemento diferencial a un miembro de la igualdad se llega a:

$$\frac{dA}{(K + K')A - K'C} = -dt \tag{8.20}$$

Multiplicando ambos lados de la igualdad por K+K' e integrando tenemos:

$$(K + K')\int_{A_0}^{A_t} \frac{dA}{(K + K')A - K'C} = -(K + K')\int_0^t dt \tag{8.21}$$

Integrando convenientemente se llega a:

$$-\ln\frac{(K + K')A_t - K'C}{(K + K')A_0 - K'C} = (K + K')t \tag{8.22}$$

Por un lado, para el término a la derecha de la igualdad (8.22) tenemos que:

$$(K+K')t=\left(1+\frac{K'}{K}\right)Kt=(1+K_{\mathrm{eq}})Kt \tag{8.23}$$

Por el otro, para el término a la izquierda de la igualdad (8.22) tenemos que:

$$-\ln\frac{(K+K')A_t-K'C}{(K+K')A_0-K'C}=-\ln\frac{(K+K')A_t-K'(A_t+B_t)}{(K+K')A_0-K'(A_0+B_0)}=\ln\frac{KA_0-K'B_0}{KA_t-K'B_t} \tag{8.24}$$

multiplicando el numerador y el denominador por $K(A_t+B_t)$ y $K(A_0+B_0)$, respectivamente, llegamos a:

$$=\ln\frac{K(A_t+B_t)}{KA_t-K'B_t}+\ln\frac{KA_0-K'B_0}{K(A_0+B_0)} \tag{8.25}$$

Cambiando de signo el segundo logaritmo y dividiendo numerador y denominador por K, obtenemos:

$$=\ln\frac{1+B_t/A_t}{1-(K'/K)B_t/A_t}-\ln\frac{1+B_0/A_0}{1-(K'/K)B_0/A_0} \tag{8.26}$$

Transformando ahora A=[L-AA] y B=[D-AA] y $K_{eq}=K'/K$, llegamos a:

$$=\ln\left[\frac{1+[\text{D-AA}]/[\text{L-AA}]}{1-K_{eq}[\text{D-AA}]/[\text{L-AA}]}\right]_t-\ln\left[\frac{1+[\text{D-AA}]/[\text{L-AA}]}{1-K_{eq}[\text{D-AA}]/[\text{L-AA}]}\right]_0=(1+K_{eq})K_L t \tag{8.27}$$

el cual puede transformarse en una recta $y-y_0=at$, haciendo los cambios de variable:

$$y=\ln\left[\frac{1+[\text{D-AA}]/[\text{L-AA}]}{1-K_{eq}[\text{D-AA}]/[\text{L-AA}]}\right]_t \tag{8.28}$$

$$y_0=\ln\left[\frac{1+[\text{D-AA}]/[\text{L-AA}]}{1-K_{eq}[\text{D-AA}]/[\text{L-AA}]}\right]_0 \tag{8.29}$$

$$a=(1+K_{eq})K_L t \tag{8.30}$$

Como ejemplo de este tipo de ajustes lineales hacemos referencia al artículo de Ortiz y col. (2004) en el que se datan ostracodas[509] continentales depositadas en la depresión de Guadix-Baza (Granada) procedentes del Mediterráneo desde comienzos del Pleistoceno hasta la actualidad. Como los autores señalan, los caparazones de las ostracodas destacan por su capacidad de preservar aminoácidos durante al menos 1 Ma. Debemos señalar que las ecuaciones calculadas sólo son válidas para ostracodas que han sido sometidas a una misma evolución de temperaturas durante el proceso de racemización.[510] Para datar la turbera, y obtener la variable tiempo en el ajuste de las

[509] Las ostracodas son crustáceos de tamaño reducido (0,1-2 mm), que poseen un doble caparazón similar a la almeja.
[510] Recordemos que las velocidad de las reacciones químicas dependen de la temperatura según la ley de Arrhenius. Al contrario que ocurre con la temperatura, el pH del medido no parece interferir en la velocidad de la reacción de racemización.

rectas, se ha empleado el método de $^{230}Th/^{238}U$, lo que permite realizar dataciones siempre menores que 350 ka. Por ejemplo, para la la leucina los autores han obtenido la ecuación de la recta:

$$t = -0{,}8918 + 468{,}20 \times \ln\left[\frac{1+[\text{D-AA}]/[\text{L-AA}]}{1-[\text{D-AA}]/[\text{L-AA}]}\right] \tag{8.31}$$

y para el ácido glutámico:

$$t = -39{,}59 + 622{,}25 \times \ln\left[\frac{1+[\text{D-AA}]/[\text{L-AA}]}{1-[\text{D-AA}]/[\text{L-AA}]}\right] \tag{8.32}$$

Como puede apreciarse el ajuste a la recta de acuerdo con la expresión: $t=y/a-y_0/a$, proporciona los coeficientes $1/a$ y los términos independientes $-y_0/a$ de (8.31) y (8.32). Vemos también que K_{eq} adopta la forma más sencilla del equilibrio $K_{eq}=1$,[511] que el valor del coeficiente a se encuentra situado entre 0 y 1 ($0<a<1$) y que $y_0>0$. Según Hortolà (1998), algunos valores característicos de y_0 para el ácido aspártico son $y_0=0{,}014$, para la dentina reciente de dientes de mamífero, e $y_0=0{,}033$, para el esmalte reciente de la dentadura humana.

8.5.2. Preparación y equipos de medida de racemización de aminoácidos

Al igual que ocurría con las muestras orgánicas destinadas a la datación mediante radiocarbono, el método de recogida de muestras y su pretratamiento son fases esenciales previas a la preparación y análisis. Por lo que se refiere a la recogida, las muestras deben tomarse de zonas preferentemente profundas, para evitar en la medida de lo posible las condiciones ambientales. Se debe evitar tocar la muestra con las manos, y someterse a congelación para su almacenamiento, lo antes posible, con el fin minimizar cualquier actividad orgánica sobre ella. Antes de realizar cualquier trabajo sobre la muestra, debe garantizarse que posee una calidad adecuada. Para ello se verifica que el estado de conservación de su estructura es óptimo empleando un microscopio o mediante rayos X.

El pretratamiento de la muestra debe tener como finalidad el eliminar cualquier tipo de contaminación. Éste consta de varias fases. En primer lugar, con ayuda de una lupa binocular (microscopio estereoscópico) se elimina cualquier depósito secundario de carbonato cálcico mezclado con sedimentos que se haya podido adherir a la muestra. Para ello puede emplearse desde un cepillo de dientes, hasta un taladro de dentista o una rueda de carburo, dependiendo del tipo de adherencia. A continuación se aclara con agua destilada y se somete a un baño de ultrasonidos. Posteriormente, y con el fin de eliminar la capa más superficial de la muestra, se somete a ésta a un baño con ultasonidos en una disolución de clorhídrico 0,2 N durante una hora, aclarándose más tarde la muestra con agua destilada. Seguidamente, se somete la muestra a un proceso de secado en vacío. Después del pretratamiento, se muele la muestra en un mortero de ágata previamente esterilizado hasta obtener un polvo grueso.

Para separar los aminoácidos puede recurrirse a varias técnicas cromatográficas. Previamente a ello, se recurre al desalado de la muestra, por ejemplo, empleando para ello una columna de intercambio iónico; y a su hidrólisis,[512] disolviendo la muestra en ácido clorhídrico 6 N durante 24 h a 100 ºC. Las técnicas cromatográficas más empleadas son la de cromatrografía líquida de alta resolución (High Performance Liquid Cromatography, HPLC) y la cromatografía de gases. En ambos casos debe recurrirse a la cromatografía quiral, la cual es capaz de separar los estereoisomeros. En el caso particular de las columnas HPLC tenemos las denominadas columnas

[511] $K_{eq}=1$ es válido para aminoácidos con un solo centro quiral.
[512] Con la hidrólisis se consigue fragmentar las proteinas en su correspondientes aninoácidos.

HPLC quirales. De esta forma, es posible obtener la relación entre los isómeros L-AA y D-AA, necesaria para realizar las dataciones.

8.5.3. Ejemplos de datación por racemización de aminoácidos

La racemización del ácido aspártico en la dentina o el esmalte de los seres humanos permite a los forenses estimar la edad de fallecimiento. Se escoge, entre otros aminoácidos, el ácido aspártico, ya que es el único en el que se genera la racemización durante la vida del individuo. Empleando la Ecuación (8.27) se ha obtenido una constante de velocidad K_L=8,29×10^{-4} a^{-1} para el esmalte y K_L=7,87×10^{-4} a^{-1} para la dentina. Haciendo uso de la racemización del ácido aspártico procedente del núcleo de la lente del ojo de narvales, Garde y col. (2007) han podido verificar la longevidad de esta especie, que puede llegar, en el caso de las hembras, a una edad estimada de 115 años. La constante de velocidad obtenida para estos animales ha sido de K_L= 10,45×10^{-4} a^{-1}.

Canoira y col. (2003) han estudiado el efecto de la temperatura en la racemización de distintos aminoácidos presentes en la dentina de muestras de oso actual. Para ello han calentado tres muestras a diferentes temperaturas durante más de 50 días. Del estudio de los parámetros de la ecuación de Arrhenius (factor de frecuencia y energía de activación) se ha podido llegar a la conclusión de que el aminoácido menos afectado por la temperatura es la valina. La misma conclusión puede extenderse a otros aminoácidos como la alanina, leucina y el ácido glutamático, aunque en menor medida. Por el contrario, el ácido aspártico es extremadamente sensible a los cambios de temperatura.

Penkman y col. (2008) han estudiado que los aminoácidos intra-cristalinos en conchas de moluscos están mucho menos expuestos a su destrucción o modificación, por efecto de la temperatura o la acidificación del medio, que los inter-cristalinos. Por ello, se recomienda la utilización de los primeros para la datación de moluscos.

Johnson y Miller (1997) han realizado un estudio pormenorizado de las aportaciones de la racemización de aminoácidos a la arqueología. Los autores hacen especial mención a las aplicaciones como la datación o los estudios de paleotemperaturas a partir huevos de aves, moluscos, huesos y dentaduras. El aminoácido más utilizado en dataciones arqueologicas implica la epimerización[513] de la L-isoleucina (L-Ile) en D-alloisoleucina (D-aIle). Por ejemplo, Ortiz y col. (2004) han proporcionado para la epimerización de la isoleucina de las ostracodas de la depresión de Guadix-Baza (Granada) la ecuación:

$$t = 106{,}67 + 370{,}04 \times \ln\left[\frac{0{,}565}{0{,}565 - \dfrac{\text{D-aIle}/\text{L-Ile}}{1 + \text{D-aIle}/\text{L-Ile}}}\right] \qquad (8.33)$$

Según Brooks y col. (1990), la epimerización de la isoleucina puede proporcionar dataciones fiables entre los 20 y los 200 ka en el caso de cáscaras de huevos de avestruz africana del Pleistoceno. El mismo método ha sido utilizado por Miller y col. (1999) para datar la extinción del Genyornis mewtoni,[514] y el impacto de las primeras poblaciones humanas en Australia sobre la macrofauna.

Para datar las muestras fósiles, la forma de proceder más conveniente parece ser la de realizar una datación previa mediante radiocarbono (por ejemplo, con muestras del Holoceno), con objeto de calibrar la técnica de racemización/epimerización de aminoácidos, y de esta forma poder datar posteriormente muestras del mismo yacimiento que excedan el intervalo de datación del

[513] Los epimeros son diasteroisómeros que difieren en la configuración en un único centro estereogénico. Los epímeros no pueden considerarse moléculas quirales, puesto que no son una la imagen especular de la otra.

[514] El Genyornis newtoni es un ave extinta no voladora de aproximadamente 2,5 m de altura que habitó en Australia hasta hace unos 50 ka.

radiocarbono (por ejemplo, con muestras del Pleistoceno). No obstante, a pesar de esta precaución, no parece fácil encontrar publicaciones en revistas internacionales sobre la solvencia del método en dentaduras y huesos. Este tipo de muestras se asemejan a sistemas abiertos, susceptibles de posibles contaminaciones externas, lo que no hace fácil su datación por racemización de aminoácidos. Por el contrario, las cáscaras de huevos (Brooks y col., 1990; Miller y col., 1999) o las conchas de moluscos (Carroll, 2001; Ortiz y col., 2004), como ya hemos visto, ofrecen sin duda resultados mucho más fiables.

REFERENCIAS

Anovitz. L.M., Elam, J.M., Riciputi, L.R., Cole, D.R. (1999) The failure of obsidian hydration dating: sources, implications and new directions. *Journal of Archaeological Science* **26**, 735-736.

Anovitz, L.M., Riciputi, L.R., Cole, D.R., Fayek, M., Elam, J.M. (2006) Obsidian hydration: A new paleothermometer. *Geology* **34**(7), 517-520.

Bageshwar, D.V., Pawar, A.S. , Khanvilkar, V.V., Kadam, V.J. (2010) Photoacoustic spectroscopy and its applications-A tutorial review. *Eurasian Journal of Analytical Chemistry* **5**(2), 187-203.

Brooks, A.S, Hare, P.E., Kokis, J.E. Miller, G.H., Ernst, R.D., Wendorf, F. (1990) Dating Pleistocene archaeological sites by protein diagenesis in ostrich eggshell. Science 248, 60-64.

Canoira, L., García-Martinez, M.J., Llamas, J.F., Ortíz, J.E., De Torres, T. (2003) Kinetics of amino acid racemization (epimerization) in the dentine of fossil and modern bear teeth. *International Journal of Chemical Kinetics* **35**(11), 576-591.

Carroll, M. (2001) Quantitative estimates of time-averaging in brachiopod shell accumulations from a Holocene tropical shelf (SW Brazil) (Ph.D., Virginia Polytechnic Institute).

Cook, S.F., Ezra-Cohn, H.C. (1959) An evaluation of the fluorine dating method. *Southwestern Journal of Antropology* **15**, 276-290.

Doremus, R.H. (2000) Diffusion of water in rhyolite glass: diffusion reaction model. *Journal of Non-Crystalline Solids* **261**(1), 101-107.

Dorn, R.I. (1983) Cation-ratio dating: a new rock varnish age-determination technique. *Quaternary Research* **20**, 48-73.

Dorn, R.I. (1998) Rock coatings (Elsevier, Amsterdam).

Dorn, R.I. (2009) The rock varnish revolution: new insights from microlaminations and the contributions of Tanhuo Liu. *Geography Compass* **3**, 1-20.

Eerkens, J.W., Vaughn, K.J., Carpenter, T.R., Conlee, C.A., Grados, M.L., Schreiber, K. (2008) Obsidian hydration dating on the South Coast of Peru. *Journal of Archaeological Science* **35**, 2231-2239.

Garde, E., Jorgensen, P.H., Hansen, S.H., Nachman, G., Forchhammer, M.C. (2007) Remarkable longevity in narwhals (Monodon.monoceros) from west Greenland as estimated by aspartic acid racemization. Journal of Mammalogy 88(1), 49-58.

Haddy, A., Hanson, A. (1982) Nitrogen and fluorine dating of Mondville Skeletal Samples. *Archaeometry* **24**, 37-44.

Hortola, P. (1998) Datación por racemización de aminoácidos. Principios, técnicas y aplicaciones (Edicions de la Universitat de Barcelona).

Johnson, B.J., Miller, G.H. (1997) Archaeological applications of amino acid racemization. Archaeometry **39**(2), 265-287.

Liu, T. (1994) Visual microlaminations in rock varnish: a new paleoenvironmental and geomorphic tool in drylands (Ph.D., Arizona State University)

Liu, T., Broecker, W.S. (2000) How fast does rock varnish grow? *Geology* **28**, 183-186.

Madden, A.S., Hochella, M.F. (2005) A test of geochemical reactivity as a function of mineral size: manganese oxidation promoted by hematite nanoparticles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 389-398.

Miller, G.H., Magee, J.W., Johnson, B.J., Fogel, M.L., Spooner, N.A., McCulloch, M.T., Ayliffe, L.K. (1999) Pleistocene extinction of Genyornis newtoni: human impact on Australian megafauna. Science 283, 205-208.

Ortiz, J.E., Torres, T., Julià, R., Delgado, A., Llamas, F.J., Soler,V., Delgado, J. (2004) Numerical dating algorithms of amino acid racemization ratios from continental ostracodes. Application to the Guadix-Baza Basin (southern Spain). *Quaternary Science Reviews* **23**(5-6), 717-730.

Parker, R.B., Murphy, J.W., Toots, H. (1974) Fluorine in fossilized bone and tooth distribution among skeletal tissues. *Archaeometry* **16**(1), 98-102.

Penkman, K.E.H., Kaufman, D.S., Maddy, D., Collins, M.J. (2008) Closed-system behaviour of the intra-cystalline acids in mollusc shells. *Quaternary Geochronology* **3**(1-2), 2-25.

Perry, R.S., Lynne, B.Y., Sephton, M.A. Kolb, V.M., Perry, C.C., Staley, J.T. (2007) Baking black opal in the desert sun: the importance of silica in desert varnish. *Geology* **34**(7), 537-540.

Potter, R.M., Rossman, G.R. (1977) Desert varnish: the importance of clay minerals. *Science* **196**, 1446-1448.

Reneau, S.L. Raymond, R Jr. (1991) Cation-ratio dating of rock varnish: why does it work? *Geology* **19**, 937-940.

Riciputi, L.R., Elam, J.M., Anovitz, L.M, Cole, D.R. (2002) Obsidian diffusion dating by secondary ion mass spectrometry: a test using results from Mound 65, Chalco, Mexico. *Journal of Achaeological Science 2***9**(10), 1055-1075.

Ridings, R. (1996) Where in the world does obsidian hydration dating work? *Antiquity* **61**, 136-148.

Rogers, A.K. (2008) Hydration ages of projectile point types form the Coso volcanic field. *Pacific Coast Archaeological Society Quarterly* **39**(4), 23-38.

Rogers, A.K., Yohe II R.M. (2011) An improved equation for Coso obsidan hydration dating based on obsidian-radiocarbon association. *Society for California Archaeology Proceedings* **25**, 1-15.

Stevenson, C.M., Nowak, S.W. (2011) Obsidian hydration dating by infrared spectroscopy: method and calibration. *Journal of Archaeological Science* **38**, 1716-1726.

Tankersley, K.B., Schlecht, K.D., Laub, R.S. (1998) Fluoride dating of mastodon bone from an early paleoindian spring site. *Journal of of Archaeological Science* **25**, 805-811.

Tankersley, K.B., Wells, D.H. (2011) Further evaluation of fluoride dating by ion selective electrode analysis. *North American Achaeologist* **32**(3), 247-265.

Watchman, A. (2000) A review of the history of dating rock varnishes. *Earth Science Reviews* **49**, 261-277.

Wilson, M.A., Hoff, W.D., Hall, C., McKay, B., Hiley, A. (2003) Kinetics of moisture expansion in fired clay ceramics: a (time)1/4 law. *Physical Review Letters* **90**, 125503.

PROBLEMAS

8.1. Suponiendo que la anchura de hidratación de un objeto de obsidiana de Nazca (en la costa del Perú) a 1000 m de altitud es 4 μm, calcular aplicando la Ecuación (8.10) la edad de la pieza en años.

Capítulo 9

DATACIONES EN YACIMIENTOS PALEÓTOLOGICOS EN ESPAÑA

La formalización de dataciones son igualmente necesarias tanto en yacimientos arqueológicos históricos como en arqueológicos prehistóricos. Sin embargo, la verdadera dimensión de los métodos de datación es únicamente apreciable en los de tipo paleontológico, o arqueológico prehistórico, especialmente en el caso de fechas anteriores a los 30 ka, en los que las medidas por radiocarbono no son posibles con la debida exactitud, y las que las medidas por termoluminiscencia son poco factibles. Rebasada la barrera del radiocarbono, deben aplicarse los métodos de datación alternativos en todo su potencial, buscando la buena concordancia entre los pocos que se puedan emplear en cada caso específico. La datación de vestigios animales puede parecer de menor importancia que la de restos humanos, sin embargo, en la actualidad, la bioestratigrafía es, sin lugar a dudas, una de las herramientas más fiables y directas para datar un emplazamiento paleontológico que, en principio, aparece sin fecha. La fauna no perdura eternamente, se renueva y evoluciona, de tal forma que, a partir de un registro fósil de las distintas especies que habitaron una fracción de periodo geológico determinado, puede perfectamente datarse cualquier yacimiento paleontológico sin apenas recurrir a la utilización de métodos físico-químicos. Existen, no obstante, casos en los que los métodos físico-químicos aportan información inestimable. Son en las agrupaciones de yacimientos, en donde verdaderamente se aprecia el valor de los métodos físico-químicos de datación. Mediante su utilización, de manera única, pueden establecerse correlaciones entre las edades de los distintos emplazamientos. Así, por ejemplo, gracias a los métodos físico-químicos, es como se han podido correlacionar los tres grandes yacimientos de la Trinchera del Ferrocarril en la Sierra de Atapuerca (Burgos). También se suele recurrir a métodos físico-químicos cuando se sospecha que la especie encontrada es demasiado reciente (extinción) o demasiado antigua (aparición). Ante todo, para poder relacionar el hallazgo con cualquier acontecimiento climático o catastrófico ya fechado que permita explicar su extinción. En este sentido, son bastante comunes las dataciones con objeto de determinar la edad de extinción de determinada especie de macrofauna, que pudo desaparecer como consecuencia de la sobrecaza humana. Por último, en el mundo científico despierta especial interés los avatares que ha experimentado la especie humana, por lo que es bastante común recurrir a métodos físico-químicos cuando se trata de determinar la edad de de los vestigios, de herramientas o útiles de los antepasados del hombre moderno.

9.1. LOS YACIMIENTOS DE LA SIERRA DE ATAPUERCA

La Sierra de Atapuerca está situada en España a escasos 15 km de la ciudad de Burgos. Se trata de una formación de roca caliza que se originó en el fondo del mar durante el Cretácico hace unos 90 Ma. Durante el Oligoceno (hace 25 Ma) se produjo el plegamiento de estas calizas marinas, al que posteriormente se añadieron nuevas fuerzas de plegamiento que lo elevaron aún más. El techo de la sierra es plano debido a la erosión, y ha ido conformando La Rasa, nombre con el que denominan

los lugareños a la Sierra de Atapuerca. Tres son los ríos que rodean la sierra: el Arlanzón (que nace en la Sierra de la Demanda), el Pico y el Vena (estos últimos afluentes del Arlanzón). En la Sierra de Atapuerca, la lluvia fue labrando cuevas y galerías en su interior. El agua discurría por estos recovecos hasta alcanzar los ríos que rodean la Sierra, los cuales cada vez discurrían más profundos por efecto de la erosión. Esta red de cuevas y galerías se denomina Karst de Atapuerca. Podemos afirmar que el karst conforma una red de tres pisos que se superponen. En el piso superior se encuentra la Cueva Mayor, a cuya entrada se accede por el denominado Portalón, en donde se han encontrado vestigios de asentamientos humanos recientes, pertenecientes al Neolítico. En el nivel medio se encuentran los tres grandes yacimientos: La Gran Dolina, la Galería y la Sima del Elefante, los cuales se encuentran alineados a lo largo de la antigua línea de ferrocarril (Fig.9.1). En el nivel inferior se encuentra el yacimiento de la Sima de los Huesos, descubierto ya hace tiempo por excursionistas aficionados, que dedicaron su tiempo, no sólo a plasmar graffitis en las paredes de la Cueva Mayor y la Sala de los Cíclopes, sino también saquear de restos fósiles de oso en la misma Sima de los Huesos.

Desde el Portalón, hacia el Este, se halla la Galería del Sílex, testigo de grabados y pinturas neolíticas. Este yacimiento fue descubierto intacto a finales de los 70 del pasado siglo por el Grupo Espeleológico Edelweiss (GEE).[515] Desde el Portalón hacia el Oeste se encuentra, tras un paso estrecho, una caverna de techo alto, llamada Sala del Coro, de la cual parten tres galerías en direcciones diferentes: La Galería de las Estatuas, La Galería Baja y La Galería del Silo (Fig.9.2). La Galería Baja llega a cortar la Trinchera del Ferrocarril y a estar próxima a la Sima del Elefante, mientras que la Galería del Silo conduce a la misma Sima de los Huesos.

En la Sierra de Atapuerca son cuatro los yacimientos del Pleistoceno de capital importancia: la Sima del Elefante, la Sima de los Huesos, la Gran Dolina y la Galería (Bermúdez de Castro y col., 2004; Rodriguez y col., 2011).

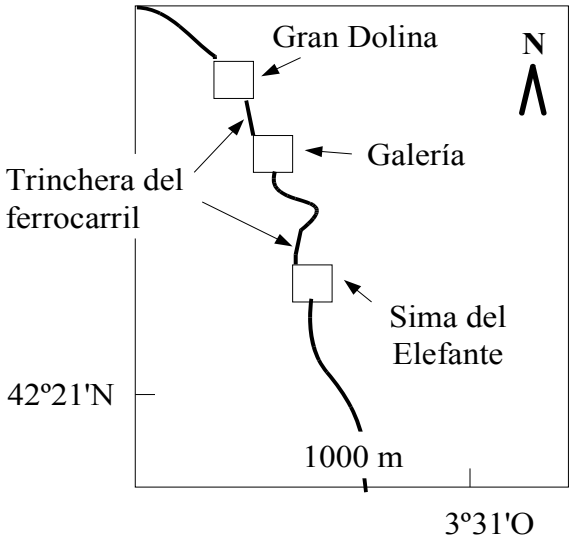


Fig.9.1. Los tres yacimientos paleóntologicos en la Trinchera del Ferrocarril de la Sierra de Atapuerca.

[515] http://www.grupoedelweiss.com/

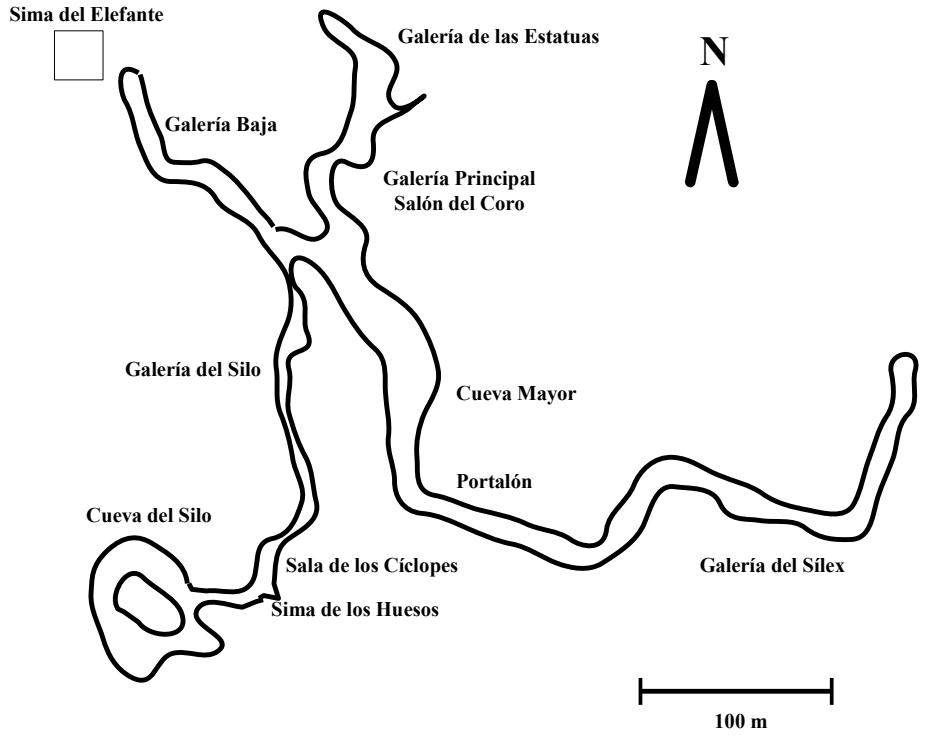


Fig.9.2. El karst de la Sierra de Atapuerca

9.1.1. La Sima del Elefante

Las excavaciones de la Sima del Elefante comenzaron en 1996 y todavía persisten en el 2013 (Rosas y col., 2006). El relleno de la sima tenía una profundidad de unos 15 m y se dividió en 16 unidades estratigráficas, desde la más profunda TE7 hasta la más superficial TE21 (Fig.9.3). Las unidades más profundas, de la TE7 a la TE16, corresponden al Pleistoceno Inferior (1,5-0,78 Ma). Están separadas del resto por la inversión de polaridad geomagnética de Brunhes-Matuyama (0,78 Ma), entre las unidades estratigráficas TE16 y TE17. Esta primera fase del Pleistoceno ha sido confirmada por su contenido en fauna de la época y mediante la datación por la relación de radionucleidos cosmogénicos $^{26}Al/^{10}Be$ (Carbonell y col., 2008). Con ayuda de estos procedimientos de datación se ha podido fechar un fragmento de mandíbula encontrada en la unidad TE9 y que corresponde al denominado Homo antecessor.[516] Junto a esta mandíbula se han encontrado numerosos útiles de piedra pertenecientes al Modo 1 y huesos de grandes herbívoros manipulados para extraerles el tuétano. Las unidades entre la TE17 a la TE21 corresponden al Pleistoceno Medio (0,78-0,2 Ma).[517] Son también de interés las unidades entre la TE8 y la TE14, que denotan, debido a los restos de fauna vertebrada de pequeño tamaño de tipo acuático, un clima húmedo en el que puede intuirse la proximidad de un lago. Este hecho particular, parece confirmarlo con mayor certeza el hallazgo en la unidad TE14 de restos fósiles de un hipopótamo. Por lo que se refiere a la vegetación, en la unidad TE9, se han encontrado restos de carbón vegetal de roble y encina. En las últimas unidades, en particular en la unidad TE19, se han hallado restos de pino silvestre, lo que

[516] En relación con este tipo de dataciones, Shen y col. (2009) también han empleado dicha relación $^{26}Al/^{10}Be$ (junto con dataciones paleomagnéticas y de series del uranio) para datar la edad del Homo erectus de Zhoukoudian (Hombre de Peking) en 0,77 Ma a partir de los sedimentos.

[517] La clasificación del Pleistoceno por intervalos de tiempo es: Pleistoceno Inferior (0,781-1,806 Ma), Pleistoceno Medio (0,126-0,781 Ma) y Plesitoceno Superior (0,126-0,0117 Ma)

parece indicar un clima Mediterráneo a lo largo de toda la secuencia estratigráfica. Curiosamente varias unidades de la Sima del Elefante (TE15-TE19) están desprovistas de todo tipo rastro de polen. La explicación de esta densidad extremadamente baja de polen parece estar en ambiente sedimentario altamente oxidante de la cavidad (Carrion y col., 2009).

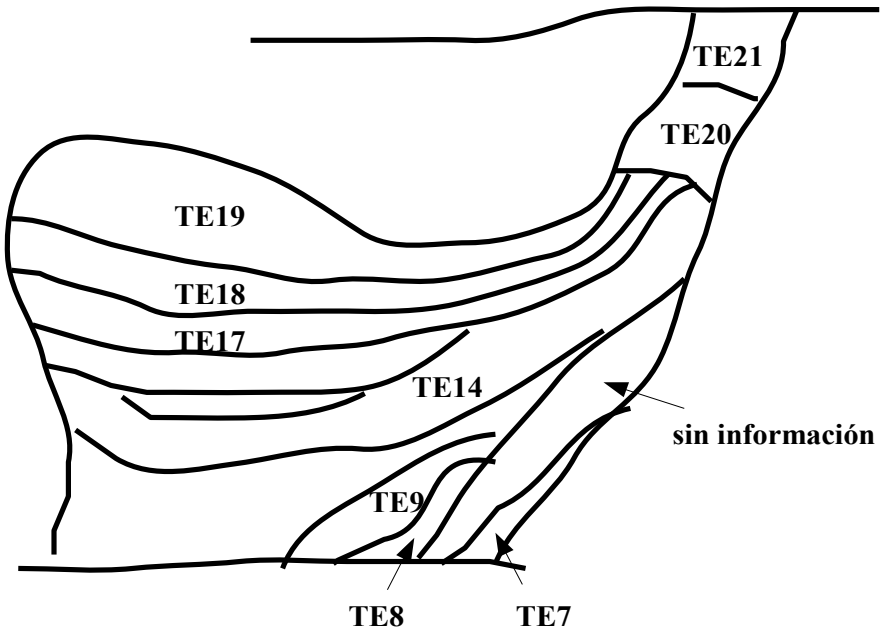


Fig.9.3. Sección de la Sima del Elefante

9.1.2. La Sima de los Huesos

La Sima de los Huesos es el yacimiento de restos de Homo heidelbergensis del Pleistoceno Medio de mayor relevancia encontrado hasta el momento. Esta sima ha sido visitada, ya desde hace varios siglos, por sucesivas oleadas de excursionistas sin demasiados escrúpulos, como atestiguan los graffitis de la Sala de los Cíclopes. Los visitantes estaban ante todo interesados en los fósiles de caninos de oso que abundaban en la Sima de Huesos. Por ello, la parte más superficial de la sima quedó removida, lo que dificultó el estudio de los paleontólogos, que a partir de 1984 iniciaron su estudio sistemático. A la sima se accede tras descender por un pozo de unos 15 m y atravesar una rampa de aproximadamente la misma longitud (Fig.9.4). En un principio se comenzó a estudiar la zona más profunda de la sima, precisamente donde los excursionistas habían alterado los niveles superiores de sedimentos. Para ello se lavaron y tamizaron un conjunto ingente de sedimentos, desvelándose, por el número de fósiles encontrados, como un yacimiento de singular importancia. Al final de la campaña de 1984, pudo conocerse la dimensión del daño producido por los sedimentos removidos. Afortunadamente se trataba solo de una capa fina. Para facilitar la tarea se instaló luz eléctrica en la Sima de los Huesos y en la Sima-Rampa aneja. Asimismo se añadió una plataforma suspendida que impedía pisar el suelo. También se mejoró la ventilación, comunicando con un orificio la Sima de los Huesos con la Sala de los Cíclopes.

A partir de 1991 comenzaron a encontrarse piezas fósiles de mayor relevancia. En los primeros días de la campaña de 1992 se halló un cráneo de H.heidelbergensis completo, al que se

denominó Cráneo 4 (Agamenón), posteriormente un segundo cráneo, denominado Craneo 5 (Miguelón), y más tarde un tercer cráneo muy fragmentado, llamado Craneo 6 (Rui) (Arsuaga y col., 1997).[518] En la campaña de 1994 se halló una pelvis, denominada Pelvis 1 (Elvis). En las campañas sucesivas se llegaron a exhumar hasta 5.500 restos fósiles de H.heidelbergensis, pertenecientes a esqueletos completos de al menos 28 individuos distintos. Entre ellas numerosas falanges de los dedos, consideradas como una de las partes del esqueleto de más difícil preservación.

La edad del yacimiento ha ido incrementándose conforme iban realizándose nuevas técnicas de datación. En un primer momento se estimó que el yacimiento debía tener una edad mínima de 120 ka. Los restos de H.heidelbergensis aparecían junto a numerosos fósiles de oso que pertenecían a la especie (Ursus deningeri), extinta hace ya 120 ka. Sin embargo, en el 2001 se logró encontrar una estalagmita horizontal en la parte superior de la rampa, justo encima de decenas de fósiles humanos, lo que permitió datar la edad mínima del yacimiento por $^{230}Th/^{238}U$ en 350 ka. Basándose en estudios paleontológicos, paleomagnéticos y radiométricos ($^{230}Th/^{238}U$), Lozano y col. (2009)[519], Martinón-Torres y col. (2007)[520] y Martinez y col. (2008)[521] han propuesto en sus trabajos como última datación una edad mínima aproximada de 500 ka.

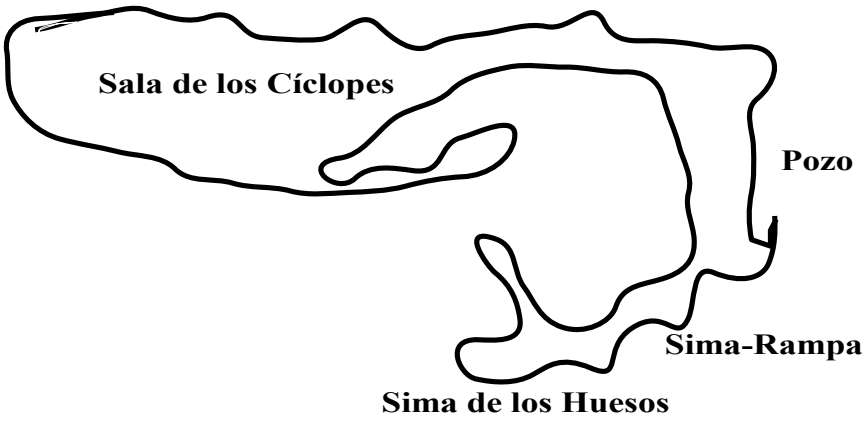


Fig.9.4. Sección de la Sima de los Huesos.

9.1.3. La Gran Dolina

El relleno de la Gran Dolina, de un espesor aproximado de unos 18 m, se ha dividido estratigráficamente en 11 unidades, desde la más profunda TD1 hasta la más próxima a la superficie TD11. La inversión de la polaridad magnética de Brunhes-Matuyama se ha detectado entre las

[518] En el articulo de Arsuaga y col. (1994) se analizan las diferencias craneales entre H.heidelbergensis y H.neanderthalensis.
[519] En el artículo de Lozano y col. (2009) se estudia como el H.heidelbergensis era mayoritariamente diestro como los humanos modernos.
[520] En este capítulo del libro se analizan las diferencias morfológicas entre la dentición del H.heidelbergensis y el H.antecessor.
[521] El artículo de Mantinez y col. (2008) pone de manifiesto la posibilidad de estudiar el habla en el H.heidelbergensis a partir de la morfología de su capacidad auditiva respecto al hombre moderno.

unidades TD7 y TD8, por lo que las unidades entre TD1 y TD7 corresponden al Pleistoceno Inferior, mientras que las unidades entre TD8 y TD11 corresponden al Pleistoceno Medio. Con objeto de confirmar los resultados paleomagnéticos se han realizado dataciones complementarias por luminiscencia estimulada ópticamente (OSL), por resonancia paramagnética de espín y por la relación $^{230}Th/^{238}U$. Estas dataciones se llevaron a término fundamentalmente en las unidades estratigráficas anteriores al Brunhes-Matuyama: TD6 (Falguères y col., 2001) y TD7 (Berger, 2008); y en las posteriores al Brunhes-Matuyama: TD8-TD11 (Falguères y col., 2001; Berger, 2008) .

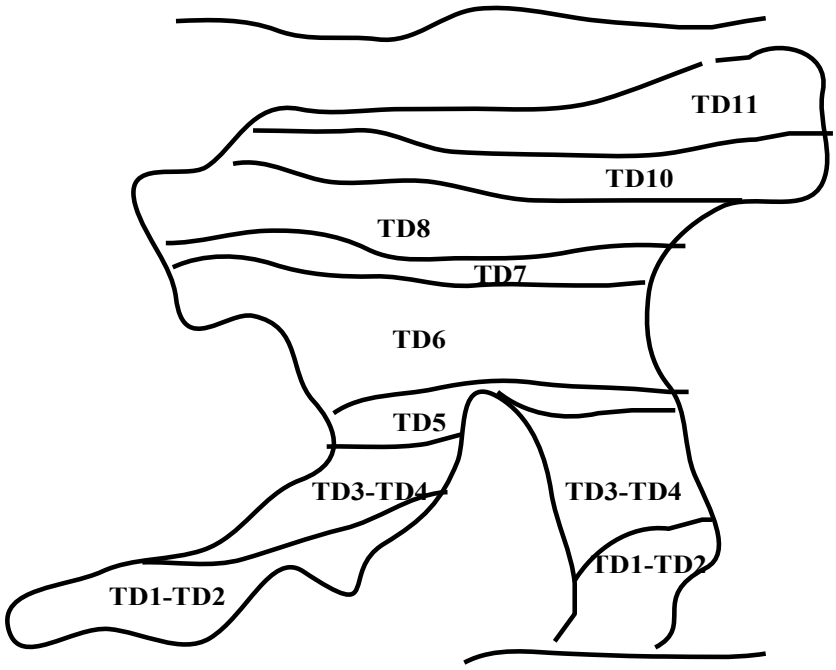


Fig.9.5. Sección de la Gran Dolina

Durante 1993 comenzó la excavación intensiva de la Gran Dolina. A finales de la campaña de ese mismo año se pudo alcanzar la unidad TD8, en el que se encontraron numerosos restos fósiles de carnívoros, los cuales se extrajeron en su mayor parte a comienzos de la campaña del año siguiente. En la unidad TD7 se halló un bóvido. Pero el descubrimiento más espectacular tuvo lugar en la unidad TD6, en la que se encontraron numerosos restos de H.antecessor. El individuo más completo, el Hominido 1, incluía un fragmento de cráneo y un fragmento de mandíbula con un par de dientes y un molar y algunas piezas dentales sueltas, que correspondían a un adolescente de una edad estimada de 14 años.[522] Junto a este habían otros restos de fragmentos de cara, huesos de manos y pies y vertebras, hasta un total de 36 fragmentos, correspondientes al menos a seis individuos diferentes (Pablos y col., 2012). Junto a los restos del Hominido 1 se encontraron los

[522] Existen numerosos indicios que permiten discernir el sexo e incluso la edad a partir de los restos óseos y dentales. Por ejemplo los cráneos masculinos tienen elevaciones más grandes por encima de la abertura de los ojos, la apófisis mastoidea es también más grande y se producen marcas musculares más evidentes. Pero la marca de dimorfismo sexual más clara se encuentra en la pelvis, siendo más ancha la femenina que la masculina, aunque este rasgo no se encuentra suficientemente marcado hasta los 18 años. Por lo que se refiere a la edad, uno de los indicadores más comunes son las uniones epifisiales. Por ejemplo, la epífisis (partes extremas del hueso largo) del tobillo se une a los 16 años, la de las rodillas hacia los 17 años, la de las muñecas a los 19 años y la de la clavícula a los 20.

dientes de la rata de agua Mimomys savini, pertenecientes a una especie extinta hace ya 600 ka. Por otro lado, como ya hemos mencionado la unidad TD6 se encontraba por debajo de la línea frontera de Brunhes-Matuyama, lo que proporcionaba una edad mínima de 780 ka. Este resultado pudo corroborarse tras las medidas por resonancia paramagnética de espín y por la relación $^{230}Th/^{238}U$ de Falguères y col. (2001).

En las unidades TD4 y TD5 resultaron estar repletas de restos de diferente fauna extinta: rinocerontes, bisontes y hienas y hasta un elefante. La unidad superior de la Gran Dolina (TD11) se consiguió datar en 240 ka mediante luminiscencia estimulada en el infrarrojo por Berger y col. (2008).

9.1.4. La Galería

La Galería constaba de 17 m de relleno divididos en seis unidades estratigráficas GI en lo más profundo hasta GVI en el extremo superior. La inversión de la polaridad magnética de Brunhes-Matuyama se encontraba en la primera de las unidades estatrigráficas, mientras que la edad de la unidad estatigráfica superior se pudo datar en 180 ka por luminiscencia estimulada en el infrarrojo (Berger y col., 2008). Entre medias se han hallado numerosos fragmentos de macro y micro vertebrados, así como fragmentos de cráneo y mandíbulas pertenecientes a H.heidelbergensis. Las unidades estatigráficas GII y GIII se han podido datar mediante luminiscencia estimulada ópticamente (OSL) por Berger y col. (2008) en 500 y 200 ka, respectivamente.

Se cree que la Galería en sus unidades GII y GIII actuó como una trampa natural para ungulados (en especial ciervos y caballos jóvenes). Este hecho era aprovechado por homínidos para entrar en la cueva en busca de carroña. Los cadáveres eran desgranados en grandes piezas para su transporte a otro lugar, como atestiguan las marcas de descarnación, la presencia de los cráneos de estos animales y existencia de bifaces del Modo 2.

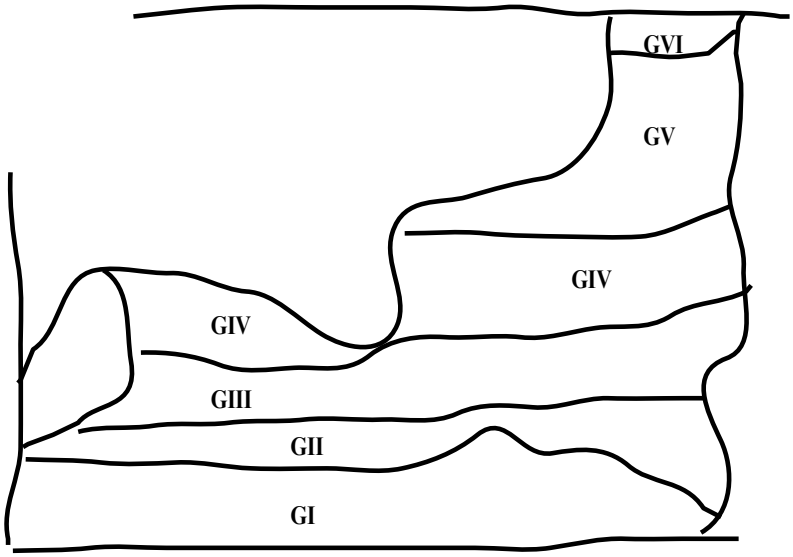


Fig.9.6. Sección de la Galería

9.2. EL YACIMIENTO DE LA CUEVA-ABRIGO DE BAJONDILLO EN TORREMOLINOS

En este caso, el yacimiento no destaca por la espectacularidad de sus hallazgos, sino más bien por el trabajo meticuloso realizado por los investigadores Cortés-Sánchez y col. (2011), a fin de conseguir datar toda la secuencia estratigráfica por diferentes métodos. Destaca también por el estudio isotópico de las conchas y de los componentes orgánicos encontrados en el suelo. Asimismo, tampoco podemos olvidar sus investigaciones en palinología. En realidad, la cueva de Bajondillo no cuenta con restos óseos de homínidos, en este caso, los vestigios de Homo neanderthalensis, únicamente cuentan con los restos de lo que podría ser su dieta: fósiles de algunos mamíferos (uros, ciervos, cabras salvajes y conejos), pero también moluscos de distintas especies y gran número de útiles de piedra. La unidad estratigrafica en que se centra el estudio es la más profunda, la Bj_{19}, que corresponde según las dataciones a hace unos 150 ka. Esta fecha es demasiado temprana para poder atribuir los vestigios al Homo sapiens. En este caso, sólo pueden pertenecer al Homo neanderthalensis, como único habitante humano de las costas del sur de España, Gibraltar y Portugal. La Tabla 9.1 muestra algunos de los asentamientos de Homo neanderthalensis hallados en dicha costa.

Tabla 9.1. Yacimientos de H.neanderthalensis en la costa del sur de España y Portugal

País	Región	Yacimiento	Referencias
España	Murcia	Cueva Perneras	Montes (1988)
		Hoyo de los Pescadores	
		Cueva de los Aviones	
		Cueva Antón	
	Andalucía	Abrigo 3 del Humo	
		Abrigo 4 del Humo	
		Cueva Bajondillo	Cortés-Sánchez y col. (2011)
Portugal	Algarve	Ibn Ammar	
		Vale Boi	
	Estremadura	Figueira Brava	
		Furninha	
Gibraltar		Devil's Tower	
		Gorham's Cave	Waechter (1964)
		Vanguard Cave	

Para realizar la datación completa de toda la estratigrafía del yacimiento Cortés-Sánchez y col. (2011) han empleado tres métodos distintos. Se ha aplicado la técnica del radiocarbono por AMS para datar muestras de carbón vegetal y de restos orgánicos en general procedentes de un mismo estrato. Asimismo, han utilizado la termoluminiscencia para datar los útiles y restos de sílex que los H.neardenthalensis, y posteriormente los H.sapiens, calentaron en hogueras. Por último, y para determinar la edad de los estratos inferiores, Bj_{16}-Bj_{20}, han empleado las series de uranio $^{230}Th/^{238}U$ sobre muestras de hueso fósil de animal. En el límite inferior del depósito sedimentario han realizado dataciones de un espeleotema tipo colada[523] y del travertino inferior mediante series del uranio, proporcionado una edad aproximada de 150 ka.

En el cálculo de la edad de los huesos fósiles mediante las series del uranio, Cortés-Sánchez y col. (2011) han realizado cálculos para los tres modelos ya descritos en el Capítulo 3: el modelo de incorporación reciente (UE), el modelo lineal sin incorporación reciente (LU84) y el modelo

[523] La colada es un tipo de espeleotema muy común en las cuevas en las que el agua fluye laminarmente sobre una determinada superficie facilitando la pérdida del dióxido de carbono y, por tanto, la formación del depósito.

lineal con incoporación reciente, en el que se absorbe ^{234}U en cantidad muy superior al ^{238}U (LU4). Después de los cálculos, han llegado a la conclusión que el modelo LU84 es el que mejor se adapta a los resultados del travertino en la base y del espeleotema tipo colada en Bj_{20}. Las edades obtenidas para los estratos inferiores fueron de unos 40 ka para Bj_{16}, de unos 70 ka para Bj_{17} y de 150 ka para Bj_{19}.

Para la determinación de las actividades específicas (en mBq g^{-1}) del ^{238}U, el ^{234}U y el ^{230}Th se empleó espectrometría α mediante detectores de silicio plano pasivado (Passivated Implanted Planar Silicon, PIPS). Las muestras se prepararon disolviendo 1 g de cada hueso fósil en ácido nítrico (HNO_3), para posteriormente separar el residuo sólido, empleando un tamizado de tamaño de malla de 0,45 μm. La disolución obtenida se empleó para el análisis de tanto el torio como del uranio. Con objeto de conocer el rendimiento químico de la separación, se añadieron a la disolución cantidades conocidas de ^{232}U y ^{229}Th como trazadores. A la disolución también se incorporó cloruro férrico ($FeCl_3$) con el fin de conseguir un precipitado de hidróxido férrico ($Fe(OH)_3$) añadiendo amoniaco (NH_3) concentrado. En este momento, el uranio se separó del torio empleando el tributilfosfato (TBP) en una extracción líquido-líquido.[524] Para purificar el torio se empleó una columna de intercambio iónico. Finalmente, las muestras de uranio y torio se electrodepositaron en placas separadas de acero inoxidable para su medida por espectrometría α mediante PIPS.

El objetivo esencial del artículo Cortés-Sánchez y col. (2011) es demostrar que el H.neardenthalensis era capaz de aprovechar los recursos marinos durante el nivel isotópico marino MIS6. Para ello aporta pruebas de que la orilla del mar se encontraba durante la etapa interglaciar MIS6 a escasos 200 m de la cueva de Bajondillo (una distancia muy similar a la actual). También aporta pruebas de como fueron manipuladas las almejas según su tipología, probando por la forma de consumirlas, que únicamente fue posible por manos expertas. En los estratos superiores se puede apreciar una disminución de la dienta marina, provocada sin duda por el hecho de que la orilla del mar se encontrara a mucha mayor distancia (varios km) de la cueva.

Por lo que se refiere al estudio isotópico de la materia orgánica del suelo, los valores más negativos de $\delta^{13}C$ han correspondido al Holoceno y a las etapas MIS5 y MIS6, lo cual coincide con los resultados palinológicos. Por otro lado, el estudio isotópico de $\delta^{18}O$ en las conchas ha proporcionado temperaturas muy semejantes a las recogidas en otros estudios, demostrando que el estrato Bj_{19} efectivamente pertenece a la etapa MIS6.

9.3. LOS YACIMIENTOS DE CERRO DE LOS BATALLONES

Los trabajos de datación del Cerro de los Batallones exhiben, al contrario de lo ocurrido en la cueva de Bajondillo, una ausencia total de métodos físico-químicos de datación. Este hecho no debe sorprender. Los yacimientos de Cerro de los Batallones son ricos en restos de mamíferos del Vallesiense Superior, lo que permite datar los restos fósiles en unos 9 Ma simplemente por el tipo de fauna encontrada (Tabla 9.2) (Morales y col., 2008). Esto no quiere decir que los métodos físico-químicos sean impracticables o carentes de interés. La unidad estratigráfica en la que se encuentran los restos fósiles, por tratarse de un antiguo lago, es rico en diatomeas, que pueden hacer factible una datación por ^{10}Be.

El Cerro de los Batallones, como ya hemos mencionado, constituye los restos de un antiguo lago del Mioceno, y forma en la actualidad una planicie casi perfecta, con un contorno de roca erosionada, como el que muestra la Fig.9.7. Los yacimientos se encuentran ubicados en el término municipal de Torrejón de Velasco (Madrid), y fueron encontrados como consecuencia de las prospecciones de sepiolita realizadas por la empresa TOLSA. En el subsuelo de los yacimientos pueden distinguirse tres unidades estratigraficas, en las que la zona fosilífera se encuentra formando parte de rellenos, más o menos superficiales, en la unidad III.

[524] El proceso de extracción del uranio se denomina UREX (URanium EXtraction).

Tabla 9.2. Subdivisiones del Mioceno según la fauna de foraminifera o de mamiferos

Mioceno (Foraminifera)	Edad (Ma)	Mioceno (Mamíferos)	Edad (Ma)
Messinienese	5,33-7,25	Turoliense	5,3-9,0
Tortoniense	7,25-11,6	Vallesiense	9,0-11,6
Serravalliense	11,6-13,6	Astaraciano	11,6-16,0
Langhiense	13,6-16,0		
Burdigaliense	16,0-20,4	Orleaniano	16,0-20,0
Aquitaniense	20,4-23,0	Ageniano	20,0-23,8

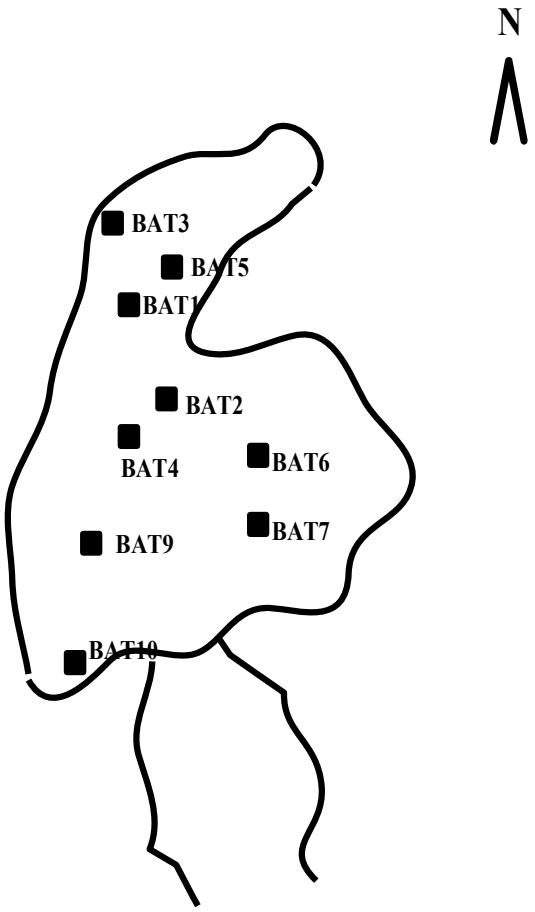


Fig.9.7. Disposición de los distintos yacimientos en la planicie de contorno rocoso.

La unidad estratigráfica I (la más profunda) está compuesta por facies bentoníticas. La unidad intermedia II la constituyen facies sepiolíticas. Por último, la unidad III, la componen facies detríticas y calcáreas, con riqueza en restos de diatomeas y ostracodas, ligadas a su pasado lacustre. Sobre el terreno se han realizado hasta 32 prospecciones geofísicas por el método de tomografía eléctrica de resistividades, utilizando para ello dos tipos de dispositivos polo-polo y dipolo-dipolo. Este tipo de tomografía permite obtener información de secciones bidimensionales. El dispositivo consta de cuatro electrodos que se disponen de forma alineada, y en los que se va variando la distancia relativa entre pares de electrodos emisor-receptor en múltiplos de un valor. De esta forma se puede conformar una malla de dos dimensiones, en la que se representan curvas de isorresistividad.

Las excavaciones se realizaron secuencialmente. De julio de 1991 hasta septiembre de 1993 se sucedieron excavaciones en BAT-1, durante un total de 7 meses, confirmándose una asociación rica en mamíferos carnívoros de diferentes tallas (Fig.9.8). Desde 1991 hasta 1999 las investigaciones en el yacimiento se centraron en aspectos paleobiológicos, tratando de avanzar sobre las razones que pudieron desencadenar a BAT-1 como trampa de carnívoros. Durante el año 2000 se descubrieron los yacimientos BAT-2, BAT-3 y BAT-4, y en el 2001, BAT-5. En el 2002 se localizó BAT-6, mientras que en el 2004 se encontró BAT-7. Los yacimientos BAT-9 y BAT-10 fueron descubiertos en 2006 y 2007, respectivamente.

Fig.9.8. Cráneo de tigre de dientes de sable, Promegantereon ogygia, procedente de BAT-1. Se exhibe en el Museo de Ciencias Naturales de Madrid.

La asociación de mamíferos en BAT-1 es típica del Vallecense, como demuestra la presencia del caballo tridáctilo primitivo, el Hipparion, en asociación con los primeros tigres dientes de sable. Es de destacar la mayor presencia de múridos frente a cricétidos,[525] lo cual parece indicar que el yacimiento pertenece a los niveles más altos del Vallecense Superior (9 Ma). La fauna de BAT-2 no permite una datación bioestratigráfica exacta. En este yacimiento destaca el hallazgo de dos mastodontes, de los que se han recuperado 250 piezas óseas, incluyendo los dos cráneos. En BAT-3 predominan, como es el caso de BAT-1, los mamíferos carnívoros. Es de destacar la presencia de restos de un oso (al contrario de lo que ocurre en BAT-1, en el que los osos se encuentran ausentes). Los restos de mamíferos en BAT-4 son escasos (huesos dispersos de Hipparion y rinoceronte), como excepción es de destacar el hallazgo de un ejemplar de jirafa completamente articulado. Los restos fósiles de macrofauna en BAT-5 se asemejan bastante a BAT-1, aunque al igual que BAT-2, éste yacimiento presenta una menor proporción de rinocerontes. Todo parece indicar, no obstante que los hallazgos de este yacimiento a nivel faunístico son coetáneos con los de los demás yacimientos. El resto de yacimientos (BAT-6, BAT-7 y BAT-9), exceptuando BAT-10, no han sido excavados. En el yacimiento BAT-10 destacan los restos de dos herbívoros: jirafa e Hipparion, aunque existen restos de otras especies en menor medida, como tigres dientes de sable, rinocerontes y mastodontes.

9.4. LOS YACIMIENTOS DE LAS TERRAZAS DEL MANZANARES

Las terrazas del Manzanares (Madrid) han desvelado a lo largo de los años, y acompañados con el crecimiento de la ciudad de Madrid, un conjunto de yacimientos de singular importancia paleontológica, de los que se han nutrido los cuatro museos que presentan entre sus vitrinas restos paleontológicos en la Comunidad de Madrid: el Arqueológico Nacional, el de Ciencias Naturales, el de los Orígenes en la antigua casa de san Isidro y el Arqueológico Regional en Alcalá de Henares. Por su espectacularidad, siempre han impactado en el público los restos del Paleoloxodon antiquus, o elefante antiguo, y algunas de las bifaces de singular belleza halladas junto a los restos de fauna extinta. A modo de aclaración debemos añadir que el Paleoloxodon es un subgénero del género Elephas, por lo que comúnmente también se denomina Elephas antiquus. Sin embargo, el hecho que más aviva la imaginación del público es la convivencia en la rivera del Manzanares de estos animales con el género Homo. De la presencia de homínidos no se han hallado restos fósiles reseñables, excepto un molar, que actualmente se expone en el museo de los Origenes. Lo que sí ha llegado hasta nosotros es un sinnúmero de utensilios en forma de bifaces, de mayor o menor grado de elaboración, que actualmente se exponen en los museos anteriormente mencionados. La Fig.9.9, muestra un mapa con algunos de los yacimientos más significativos en los que se han hallado restos de Elephas antiquus. Como puede apreciarse la práctica totalidad de ellos se encuentran en la rivera derecha del Manzanares. En las siguientes líneas dedicaremos algunos comentarios a cada uno de estos yacimientos.

El primero de los yacimientos que merece especial mención es el de San Isidro. Enclavado en las cercanías del cementerio del mismo nombre, fue descubierto a mediados del siglo XIX. En el arenero allí situado, los trabajadores llevaban extrayendo durante algún tiempo, piezas fósiles de animales extintos y trozos de sílex, cuya forma no parecía elaborada por la naturaleza. Este hecho llamó la atención del ingeniero de minas C. de Prado. Sin embargo, no se atrevió a publicarlo debido a que en Europa todavía era muy polémica la interpretación de una intervención humana sobre las bifaces encontradas en otros lugares. No obstante, C. de Prado anunció a los trabajadores que recolectasen todo aquello que les resultase llamativo, en cuanto a fósiles y bifaces. Fue más tarde, en una visita de los franceses E. Lartet y M. de Verneuil en 1863, cuando se apreciaron las verdaderas dimensiones del descubrimiento, que relacionaba las tallas de sílex de San Isidro con las

[525] Los múridos y cricétidos son distintas familias del orden de los roedores.

que se habían hallado en otros lugares de Francia e Inglaterra. A la muerte de C. de Prado en 1866, fue el médico polifacético J. Vilanova quien se encargó de continuar la labor de su antecesor. En esta ocasión, J. Vilanova realizó algunas publicaciones sobre el yacimiento de San Isidro, donando multitud de sus hallazgos al Museo Arqueológico Nacional, entre ellos el magnífico ejemplar de bifaz que se expone en este museo (Fig.9.10) (Ayarzagüena Sanz, 2002).

Fig.9.9. Algunos de los yacimientos más importantes de Elephas antiquus en las terrazas del Manzanares y el río Jarama.

En cuanto a la edad de los restos arqueológicos del yacimiento de San Isidro, estos pertenecen a la tercera terraza del Manzanares (Fig.9.11), correspondiente al periodo interglaciar de Midel-Ross, entre 200 y 450 ka. Sobre la fauna encontrada, destacaron dos defensas cruzadas, una tibia y dos molares de Elephas antiquus, hallados en 1847 (Pérez-González y Uribalerrea del Val, 2002). Algunas de estas piezas, junto con parte de la mandíbula de un Equus caballus (caballo) se exponen en el Museo Arqueologico Nacional.

El yacimiento de Orcasitas fue descubierto en 1959. En él se encontró un cráneo de Elephas antiquus, en excelente estado de conservación, con las defensas insertadas en los alveolos. Sus restos se exhiben en el Museo Arqueologico Nacional (Fig.9.12). El resto de la fauna encontrada: una cuerna de Dama dama (gamo) (Fig.9.13) y un occipital de un Bos primigenius, pueden contemplarse en el Museo de los Origenes de Madrid. En cuanto a la edad de los restos fósiles, parece difícil precisar si pertenecen a la segunda o a la tercera terraza, por lo que el intervalo de datación es muy amplio entre 750 ka y 200 ka.

El yacimiento de Transfesa vio la luz en 1958, cuando el operario de una máquina excavadora se topó con los restos de un Elephas antiquus, en las instalaciones de la empresa Transportes Ferroviarios Especiales, S.A. (TRANSFESA), en Villaverde Bajo. Junto al elefante antiguo, en un nivel algo superior, se encontraron también restos de Bos primigenius (uro), Cervus elaphus (ciervo rojo) y Equus sp (caballo). La recuperación e investigación de los restos ha sido recogida en el trabajo de Meléndez y Aguirre (1958). Como manifiestan los autores, aunque parezcan los restos de un único elefante, se trata de al menos dos especímenes, debido a la presencia de dos húmeros izquierdos y dos cúbitos derechos en las extremidades anteriores. El cráneo completo junto a las extremidades anteriores se exhiben en el Museo de Ciencias Naturales de

Madrid (Fig. 9.14). Los restos del elefante antiguo descansaban sobre un nivel de cantos rodados en donde pudo hallarse abundante industria lítica de tipo primitivo. La presencia de dicha industria es indicativa de que los restos se hallaron en la Terraza 3ª (200 a 450 ka).

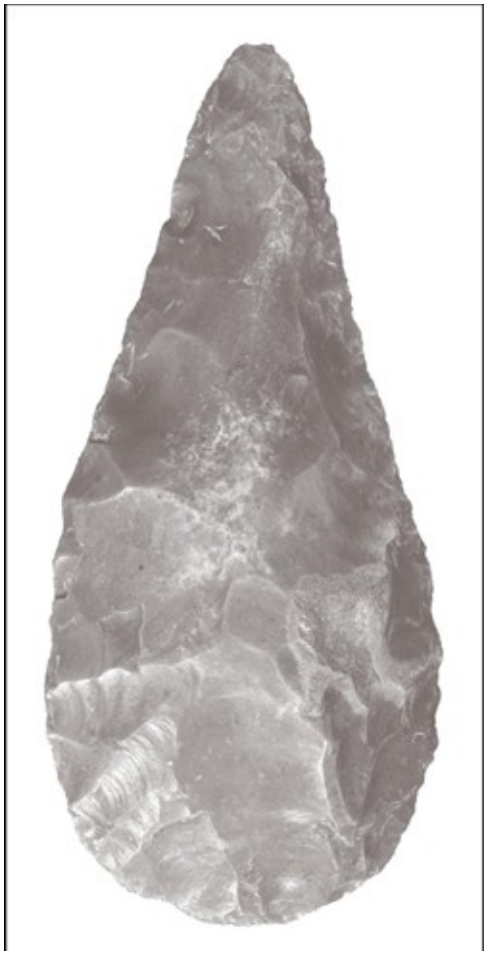


Fig.9.10. Bifaz del yacimiento de San Isidro donada por J. Vilanova al Museo Arqueológico Nacional.

Tabla 9.3. Terrazas del Manzanares

Terraza	Periodo Interglaciar	Años
Terraza 1 Siliciense	Donau-Günz	1.800.000-1.100.000
Terraza 2 Milaciense	Grünz-Mindel	750.000-580.000
Terraza 3 Tirreniense	Midel-Riss	450.000-200.000
Terraza 4 Lusitaniense	Riss-Würn	140.000-80.000

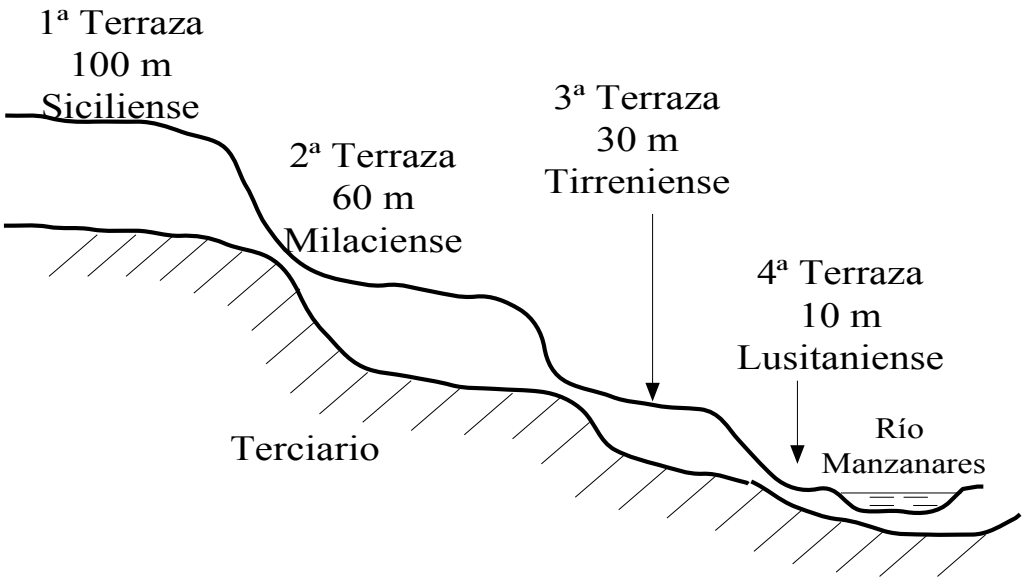


Fig.9.11. Terrazas del Manzanares y su pasado geológico

Fig.9.12. Restos del Elefante de Orcasitas en el Museo Arqueológico Nacional

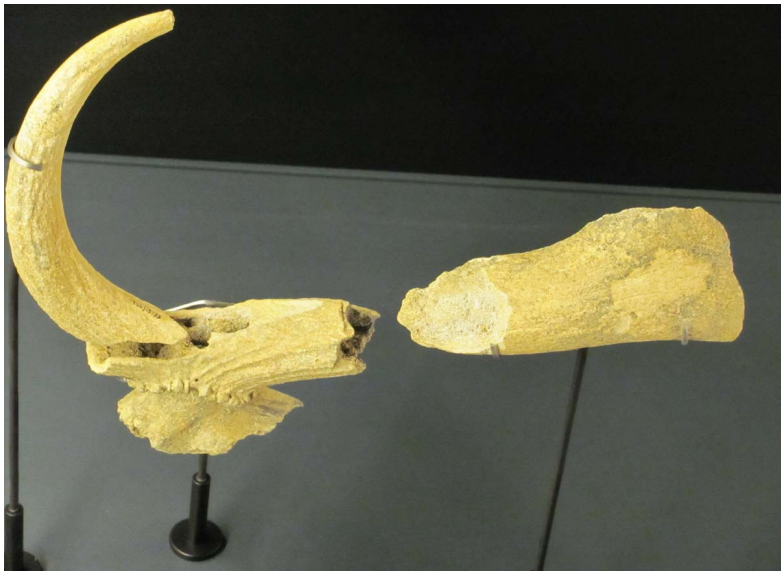


Fig.9.13. Cuerna de gamo procedente del Arenero de Orcasitas. Se exhibe en el Museo de los Orígenes de Madrid.

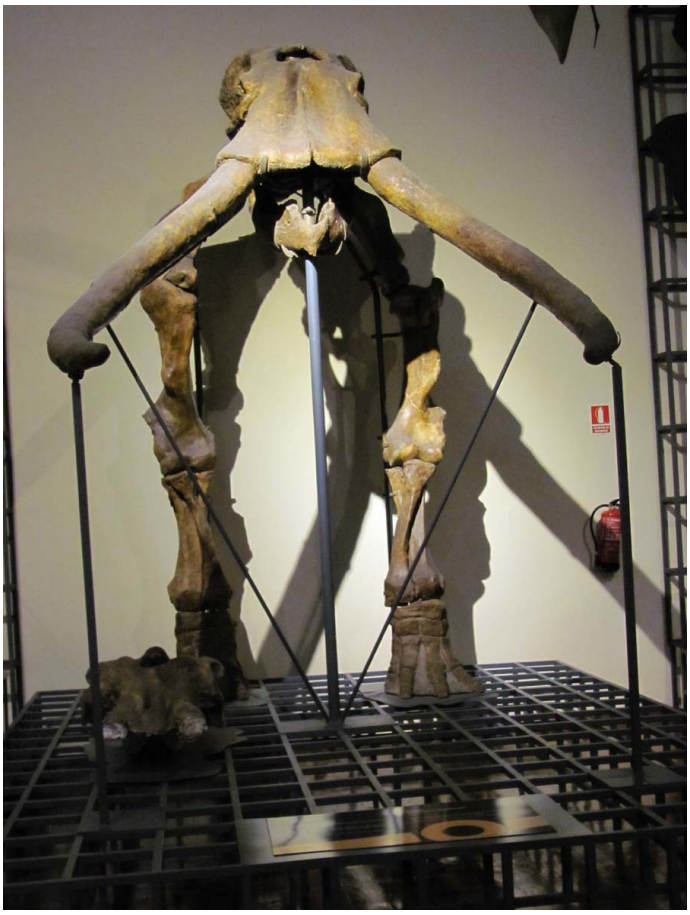


Fig.9.14. Elefante de Transfesa en el Museo de Ciencias Naturales de Madrid.

En el arenero de Pedro Jaro se hallaron restos de elefante antiguo (una defensa), de ciervo rojo y de caballo. La mayor parte de los fósiles allí encontrados se muestran actualmente en el Museo de los Origenes de Madrid, excepto una mandíbula de caballo, que se encuentra en el Museo Arqueológico Nacional. En el arenero del Oxígeno se descubrió un tipo de fauna similar a la del arenero de Pedro Jaro. Destacando los restos de industria lítica de tipo Achelense. Tanto las bifaces como el cráneo de un toro de gran tamaño del arenero del Oxígeno se encuentran expuestos en el Museo Arqueológico Nacional. En el yacimiento de los Pinos, la fauna es también de características similares a la de los dos yacimientos anteriores. La mayor parte de los restos se encuentran expuestos en el Museo de los Origenes de Madrid, excepto los restos de Elephas antiquus que se hallan en el Museo Arqueológico Nacional. En el yacimiento de Arroyo Culebro se pudo encontrar un omóplato de Elephas antiquus, actualmente expuesto en el Museo de los Orígenes de Madrid (Fig.9.15). En el arenero de Salmedina destaca, junto a restos de la misma fauna de yacimientos anteriores (Fig.9.16), una defensa de Mammuthus meridionalis (Fig.9.17), una versión más primitiva del conocido Mammuthus primigenius (o elefante lanudo), que habitó climas más fríos. El yacimiento de Aridos en Arganda constituye un conjunto fósil de excepcional riqueza, en la que abunda tanto la macrofauna como la microfauna. La mayor parte de la colección se encuentra en el Museo Arqueológico Nacional.

Fig.9.15. Omóplato de un Elephas antiquus procedente de Arroyo Culebro. Se halla en el Museo de los Orígenes de Madrid.

Fig.9.16. Cuerna de ciervo rojo procedente del arenero de Salmedina. Se puede contemplar en el Museo de los Orígenes de Madrid.

Fig.9.17. Defensa de Mammuthus meridionalis descubierto en los areneros de Salmedina. Se exhibe en el Museo de los Orígenes de Madrid.

9.5. LOS YACIMIENTOS DE TORRALBA Y AMBRONA

De edad y fauna similares a las terrazas del Manzanares son los yacimientos de Torralba y Ambrona, pertenecientes a dos localidades próximas del sur de Soria, cerca de Medinaceli en la frontera con Guadalajara. El primer hallazgo de fauna del Pleistoceno Medio se produjo en Torralba, en las inmediaciones de la antigua estación de ferrocarril de la linea Torralba-Soria, al instalarse una tubería destinada a proporcionar agua al depósito de la estación. El primer investigador del yacimiento de Torralba fue Enrique de Aguilera y Gamboa, el marqués de Cerralbo, quien, sufragando los gastos de su propio bolsillo, inició las excavaciones en 1909 cerca de la antigua estación, en la denominada Loma del Saúco. En el yacimiento apareció pronto abundante fauna del Pleistoceno (525 piezas de elefante, 86 de caballo 37 de uro, 25 de ciervo y 3 de rinoceronte) junto a numerosas piezas de industria lítica (hasta un total de 557 piezas). También se encontraron puntas de defensa de elefante cortadas deliberadamente con objeto de utilizarse, al igual que la piedra tallada, como herramientas. En fecha algo posterior, en 1914, el marqués de Cerralbo también inició excavaciones en el borde Noroeste de la Loma de los Huesos, sin obtener resultados tan espectaculares como los de Torralba. Por lo que pronto se optó por abandonar el yacimiento, suponiéndolo agotado.

El yacimiento de Torralba no estaba en absoluto agotado. En 1961, F.C. Howell, patrocinado por la National Science Foundation (NSF) consiguió fondos para seguir explotando los yacimientos de Torralba y Ambrona. De esta forma extendió la zona de explotación de Torralba hacia el Oeste, obteniendo, si cabe, aún mejores réditos que el marqués de Cerralbo. Por lo que se refiere a Ambrona, se decidió, de acuerdo con su colaborador E. Aguirre, dejar como museo in situ, un área con numerosos restos semidesenterrados de Paleoloxodon antiquus (Fig.9.18). Junto a esta instalación, se construyó una casa museo que expone numerosos restos de fauna y de industria lítica (Fig.9.19). Para adornar el lugar, se erigió una estatua a tamaño natural de un elefante antiguo, como testigo de la abundancia de este animal en épocas pasadas (Fig.9.20).

Fig.9.18. Restos de Elephas antiquus parcialmente desenterrados en el Museo in situ de Ambrona.

Fig.9.19. Resto de radio de Panthera leo (león) en el Museo de Ambrona

Fig.9.20. Estatua a tamaño natural de un Elephas antiquus junto al el Museo de Ambrona

Por lo que se refiere a la datación, los estudios geológicos del material travertínico de los arroyos del Alto Tajo mediante series del uranio (Ordoñez y col., 1990) parecen indicar que las terrazas de Torralba y Ambrona son de edades distintas. Asignándose una edad mayor que 350 ka al de Ambrona, mientras que el de Torralba sería más reciente, entre 200 y 350 ka (Pérez-Gonzalez y col., 2005). Ambos en el periodo interglaciar de Midel-Riss, y siempre por debajo de los 781 ka de la inversión magnética de Bruhnes-Matuyama, según los estudios de Parés y col. (2005).

Los sedimentos analizados estaban constituidos por carbonatos y materiales detríticos finos. Es decir, los minerales más abundantes eran los carbonatos, seguidos por el cuarzo y, en menor cantidad, micas y feldespatos. Las unidades estratigráficas se han tomado del sector central de la Loma de los Huesos. En el yacimiento de Ambrona se ha establecido la secuencia estratigráfica siguiente: AS1 (gravas), AS1/2 (arcilla-limo-arenosa y gravas calizas), AS2 (gavas soportadas por arenas), AS3 (depósitos arcillo-limoso), AS4 (unidad de grano decreciente), AS5 (nueva unidad de grano decreciente), AS6 (se superponen arcillas, limos y arenas) y AS7 (aluviones rojos). Toda la secuencia hasta AS5 pertenece al miembro inferior, AS6 pertenece al miembro intermedio, mientras que AS7 conforma el miembro superior. Los niveles en los que aparece la distinta megafauna son los siguientes: Paleoloxodon antiquus (AS1, AS1/2, AS2, AS3, AS4, AS5), Canis lupus (AS4), Panthera leo (AS3, AS4), Sephanorhinus hemitoechus (rinoceronte de nariz tabicada) (AS1), Equus caballus (AS1, AS2, AS3, AS4, AS5, AS6), Cervus elaphus (AS1, AS1/2, AS2, AS3, AS4), Dama dama (gamo) (AS1, AS1/2, AS2, AS3, AS4), Bos primigenius (AS1, AS1/2, AS3, AS4).

En el yacimiento de Ambrona se han realizado estudios de presencia de diatomeas (Pinilla y col., 2005) y ostracodas (Baltanás y col., 2005). Asimismo se han conseguido desvelar el entorno vegetal de cada época a partir de los análisis palinológicos (Zapata y col., 2005). Las biomineralizaciones más comunes son los silicofitolitos, especialmente los de las gramíneas del grupo C_3. A partir de estas se establecen las cantidades de otras biomineralizaciones como las diatomeas. Curiosamente, la presencia de diatomeas en únicamente significativa entre la unidad AS4 y la AS6. En las unidades AS1/2 y AS3 pueden apreciarse ciertos indicios de diatomeas, pero a partir de la mitad superior de AS6 destaca una ausencia total de éstas. El esquema de representación de diatomeas en cada unidad estratigráfica marca las pautas de evolucion de la charca o laguna que se formó en este emplazamiento. En él destaca la completa desaparición de la charca después de la mitad superior de AS6, sin duda, debido al cambio de las condiciones climáticas, con una disminución de las precipitaciones, como consecuencia de la posible entrada en un periodo glaciar. Cabe señalar la ausencia, en este estudio de las diatomeas, de una determinación del contenido en ^{10}Be, con objeto de realizar una datación más exhaustiva de las distintas unidades estratigráficas.

9.6. LOS LAGERSTÄTTEN DE LAS HOYAS (CUENCA) Y LIBROS (TERUEL)

En este apartado se pretende realizar un inciso sobre aquellos yacimientos españoles en los que se ha logrado preservar fosilizadas, y con una calidad excepcional, los tejidos blandos de ciertos animales. El yacimiento de las Hoyas en Cuenca es uno de estos casos, puesto que ha contribuido con sus aportaciones a una mejor comprensión de la evolución aviar a partir de los dinosaurios en el Cretácico Inferior (140 Ma). La primera de estas aportaciones es la mineralización de piel y músculos de un ejemplar de Pelecaniminus, un ornitomimosaurio de unos 2 m de longitud, precursor de las aves actuales (Derek y col., 1997). La segunda de las aportaciones considera los hallazgos de tres aves, también del Cretácico Inferior (en particular del Barremiense, 125-129,4 Ma),[526] de las que se conservan las marcas de las plumas. Entre ellas destaca el denominado

[526] El comienzo del Barremiense se caracteriza por la aparición del ammonites Spitidiscus hugii y el final por la inversion magnética cercana a la aparición del ammonites Paradeshayesites oglanlensis. Vemos que, como en el caso de Cerro de los Batallones, los Periodos Geológicos pueden subdividirse en edades siguiendo un criterio faunístico

Iberomesornis romerali (Fig.9.21) (Sanz y col., 1988; Sanz y col., 1996), del que el Museo de Ciencias Naturales de Madrid muestra al público una recreación (Fig.9.22) y el Concornis lacustris (Sanz y Buscalioni, 1992) de aproximadamente el doble de tamaño que el Iberomesornis.

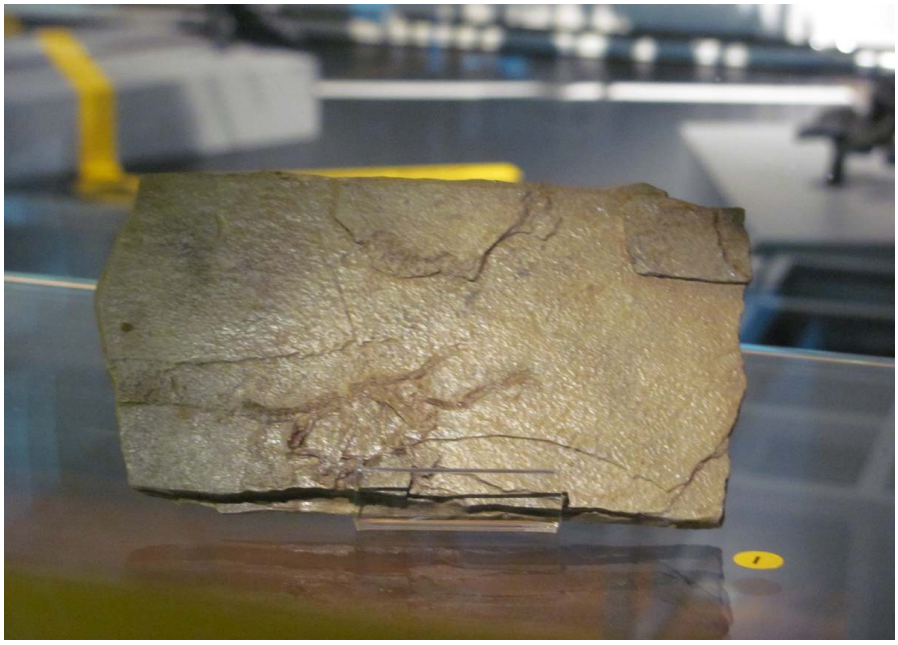


Fig.9.21. Reproducción del ejemplar fosilizado de Iberomesornis romerali hallado en el yacimiento de Las Hoyas (Cuenca) y mostrado en el Museo de Ciencias Naturales de Madrid.

Fig.9.22. Recreación del Iberomesornis romerali en el Museo de Ciencias Naturales de Madrid.

exclusivamente.

De menor relevancia que las Hoyas en Cuenca, tenemos el Lagerstätte de Libros en Teruel. Este yacimiento fue un sistema lacustre desarrollado a comienzos del Mioceno, finales del Plioceno (5 Ma).[527] Contiene entre sus restos fósiles: salamandras, pájaros, serpientes, insectos, arácnidos, y en especial la denominada Rana pueyoi (Navás, 1922), de la que se pueden contemplar múltiples ejemplos en las vitrinas de los museos Geológico y Minero, la Escuela Superior de Ingenieros de Minas y el de Ciencias Naturales de Madrid. En la Fig.9.23 se muestra un ejemplar de la Escuela Superior de Ingenieros de Minas. En publicaciones recientes se ha intentado indagar sobre las razones de una preservación tan excepcional de los tejidos blandos (McNamara y col., 2009; McNamara y col., 2010).

Fig.9.23. Rana pueyoi en la Escuela Superior de Ingenieros de Minas.

[527] En las distintas publicaciones sobre el yacimiento pueden encontrarse dataciones diferentes. La edad proporcionada en el texto corresponde a McNanamara y col. (2010). Sin embargo, en McNamara y col. (2009) el yacimiento se considera del Mioceno Superior.

9.7. EL YACIMIENTO DE LA CUEVA DE ALTAMIRA

La cueva de Altamira se encuentra en lo alto de de una colina de roca caliza en el término municipal de Santillana del Mar (Cantabria). Su altitud sobre el nivel del mar es de 156 m. En dirección Norete, a únicamente 5 km de distancia, se encuentra el mar Cantábrico. A menor distancia, 2 km, se sitúa el río Saja. La cueva tiene 270 m de longitud, variando su altura entre los 2 y los 12 m, y su anchura entre los 6 y los 20 m. Al final de la galería existe un corredor de unos 50 m de longitud, de escasamente un metro y medio de altura y anchura denominado la Cola de Caballo. en el que se han podido hallar dispersos numerosos grabados de figuras y signos. En la Fig. 9.24 se muestra un mapa simplificado de la cueva con sus diferentes partes.

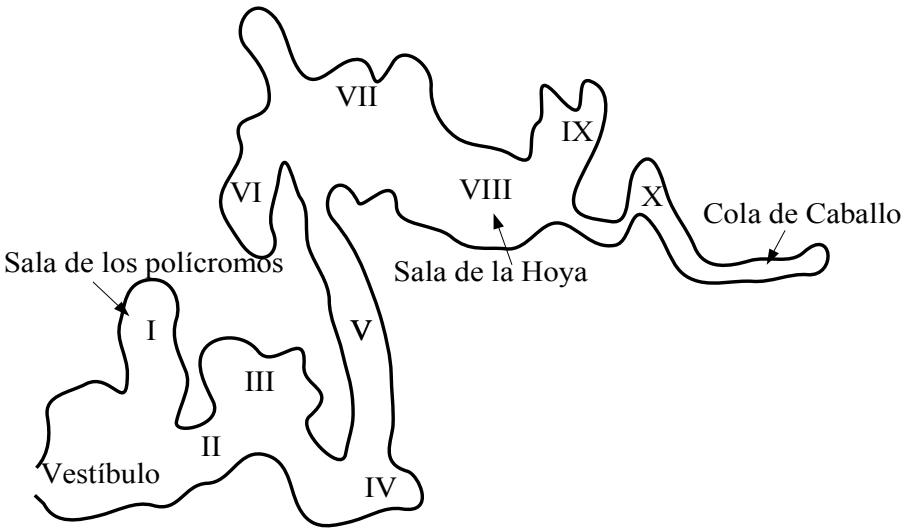


Fig.9.24. Mapa esquemático de las diversas partes de la cueva de Altamira.

A lo largo de la historia la cueva pasó inadvertida debido al derrumbamiento, en época prehistórica, de los 6 primeros metros del techo del vestíbulo. Este hecho selló definitivamente la entrada de la cueva. En 1876, un lugareño encontró una grieta que permitía el acceso a la cueva y se la mostró a M. Sanz de Sautuola, un rico hacendado, graduado en leyes, con inquietudes en arqueología, botánica e historia. Dos años más tarde, M. Sanz de Sautuola tuvo la oportunidad de visitar la Exposición Universal en París, en donde pudo contemplar diversos objetos prehistóricos hallados en el Sur de Francia, generalmente anejos a cuevas. Animado por estos descubrimientos, se propuso averiguar si en el Norte de España, era posible encontrar objetos de índole similar. Después de visitar varias cuevas, se decidió por Altamira, en donde, junto a la entrada pudo recuperar diversos utensilios de piedra y hueso. No obstante, tan preocupado estaba M. Sanz de Sautuola por el hallazgo de piezas prehistoricas que pasaron inadvertidas las excepcionales pinturas en el techo de la Sala I. De hecho, fue su hija de siete años, la que por primera vez se percató de su presencia.

El descubrimiento de las pinturas fascinó a M. Sanz de Sautuola, quien en 1880 publicó un artículo titulado 'Breves apuntes sobre algunos objetos prehistóricos de la provincia de Santander' en el que expuso gráficamente sus descubrimientos en la cueva de Altamira. Además de los objetos de piedra y hueso ya mencionados, pudo detallar la presencia de un colgante, pigmentos minerales (Fig.9.25), huesos de animales (Fig.9.26), testimonios de los trabajos y la dieta de los antiguos pobladores. Asimismo, reprodujo algunas de las numerosas pinturas y grabados que poblaban la

práctica totalidad de la cueva. En Francia, por su parte, las primeras reacciones frente a la publicación se desarrollaron entre la cautela y el ridículo. Sin embargo, todo cambió cuando años más tarde, en 1901, comenzaron a descubrirse en territorio francés cuevas conteniendo bisontes de similares características.

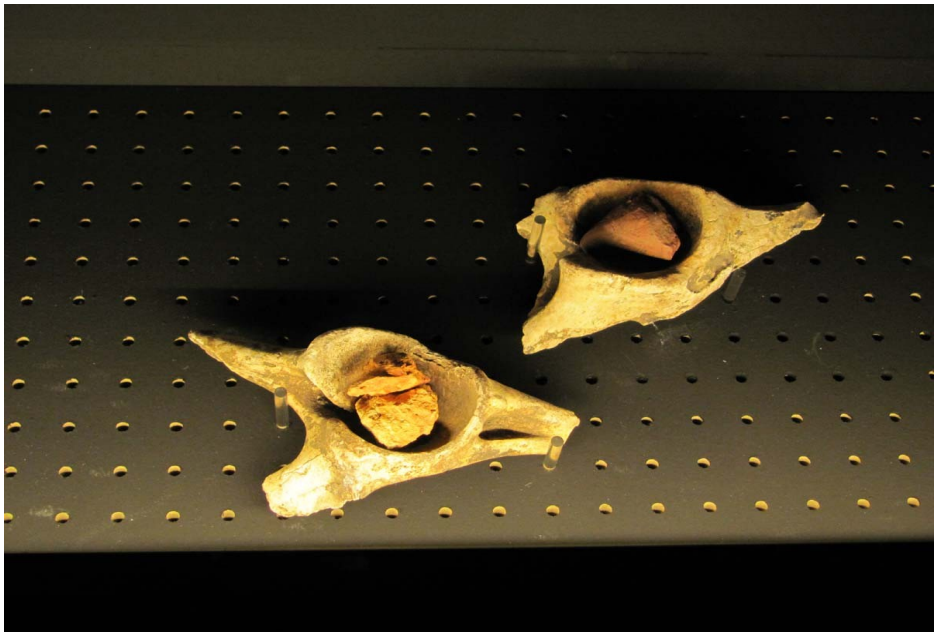


Fig.9.25. Fragmentos de pelvis de ciervo con piedras de ocre y limonita. Exposición temporal 'Arte sin Artistas' del Museo Arqueológico Regional de Madrid. Piezas pertenecientes al Museo Nacional y Centro de Investigación de Altamira.

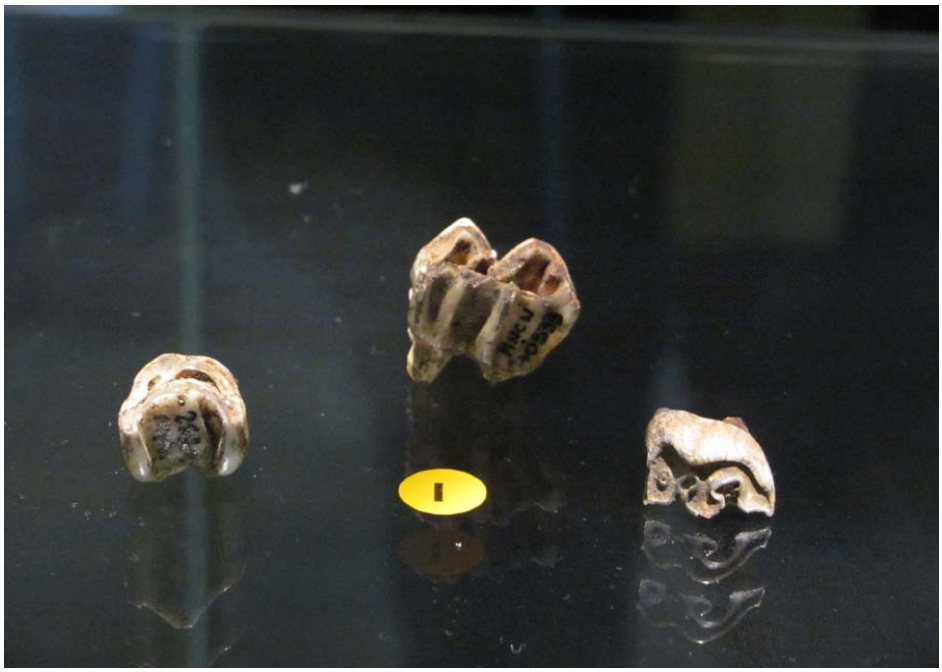


Fig.9.26. Dientes de Cervus elaphus hallados en Altamira. Se exhiben en el Museo de Ciencias Naturales de Madrid.

Posteriormente a los trabajos de M. Sanz de Sautuola (muerto en 1988), se decidió encargar a H. Alcalde del Río la excavación de 20 m^2 del suelo del vestíbulo. Después de remover gran cantidad de tierra y cantos rodados se pudieron apreciar dos niveles bien diferenciados: uno magdaleniense más arriba y otro solutrense más abajo. Las diferencias estratigráficas no eran sólo atribuibles a la textura y el color de los estratos, sino también a la menor presencia, conforme se profundizaba, de guijarros, huesos y conchas marinas (Fig.9.27).

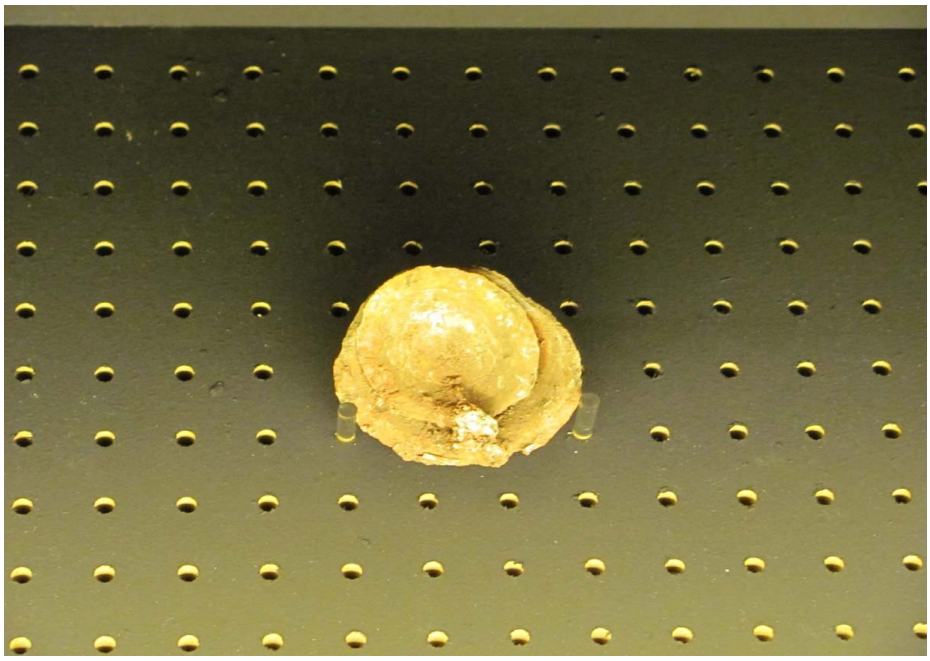


Fig.9.27. Concha de lapa con restos de ocre. Exposición temporal 'Arte sin Artistas' del Museo Arqueológico Regional de Madrid. Pieza perteneciente al Museo Nacional y Centro de Investigación de Altamira.

A las excavaciones de H. Alcalde del Río siguieron trabajos posteriores, hasta que en el 2004 el Museo de Altamira sometió a los estratos ya excavados a una datación minuciosa. En la estratigrafía del terreno se distinguen ocho unidades estratigráficas. Las cinco primeras unidades corresponden al periodo magdaleniense (entre hace 14 ka y 15,6 ka), a las que preceden dos unidades del periodo solutrense (entre hace 17,2 y 19,6 ka). La principal contribución de este último estudio fue el descubrimiento de una unidad más profunda, perteneciente al periodo gravetiense (con una edad de 21,9 ka), la cual amplia el tiempo de ocupación de la cueva. Por tanto, la datación del contorno de carbón vegetal de pinturas de los bisontes, realizada por Valladas y col. (1992), parece indicar que pertenecen a la última etapa de ocupación de la cueva (entre hace 13,5 y 14,3 ka), sin poderse precisar con exactitud, si fueron realizadas por el mismo artista o por varios diferentes.

Aunque no podamos precisar si los bisontes son del mismo artista, lo que si parece claro es que la cueva de Altamira fue visitada por innumerables artistas a lo largo de su existencia. Por ejemplo, el techo de la Sala de los Polícromos parece estar dividida en dos zonas en las que las características del arte desarrollado parecen ser completamente distintas. La zona derecha aparecen expresiones artísticas de un estilo más primitivo, como es el caso de los hasta siete caballos rojos. Una prueba contundente de que se trata de un tipo de arte más primitivo está en el hecho de que algunos de ellos se encuentren parcialmente cubiertos por los bisontes polícromos. Es más, en el interior de la cueva, a unos 65 m de la boca aparecen signos y representaciones abstractas en rojo.

También existen innumerables ejemplos de figuras en carbón vegetal y grabados desperdigados por toda la cueva, incluyendo, por increíble que parezca hasta la galería X o Cola de Caballo. Recientemente, Pike y col. (2012) han conseguido datar algunas de las pinturas ocres de la cueva de Altamira mediante series del uranio, en una edad mínima entre 35,6 y 40 ka. De confirmarse estas dataciones, algunas de las pinturas podrían remontarse a una cultura más antigua que la gravetiense, es decir, la auriñaciense

A pesar de las apariencias, los bisontes no son estrictamente polícromos. En ellos aparecen dos únicos colores: el carbón vegetal y el oligisto rojo. La tonalidad más amarillácea que parece dar vida a los bisontes corresponde al fondo de roca, y ha sido provocado por la acción del agua, que ha deteriorado parte del rojo, con el paso del tiempo. Es curioso resaltar que las figuras de los animales aparezcan siempre aisladas, excluyendo en todo momento cualquier entorno vegetal. En ellas no se ha representado ni siquiera el suelo sobre el que se apoyan. Se intenta aprovechar las estructuras del techo, ondulaciones y grietas, más que representar un conjunto ordenado de animales. Los artistas de la Sala de los polícromos demostraron una gran pericia, pudiéndose afirmar sin lugar a dudas, que eran auténticos especialistas del tema, ya que en las pinturas y grabados no aparece ningún tipo de rectificación sobre la traza inicial. Por ello, teniendo en cuenta que no se repitió una misma representación, ni en forma ni en tamaño, se demuestra una gran habilidad pictórica. A esto hay que añadir que las pinturas se realizaban con los dedos de las manos, sin utilizar ningún instrumento o pincel.

REFERENCIAS

Arsuaga, J.L., Martínez, I., Gracia, A. Lorenzo, C. (1997) The Sima de los Huesos crania (Sierra de Atapuerca, Spain). A comparative study. *Journal of Human Evolution* **33**(2-3), 219-281.

Ayarzagüena Sanz, M. (2002) El yacimiento de San Isidro y los primeros estudios prehistóricos de campo realizados en España (2863-1893). (Elefantes y bifaces, Museo Arqueológico Regional).

Baltanás, A., Alcorlo, P., Namiotko, T. (2005) Ostracodos (Crustacea, Ostracoda) del yacimiento pleistoceno de Ambrona. (Los yacimientos paleontológicos de Ambrona y Torralba (Soria), Museo Arqueológico Regional).

Berger, G.W., Pérez-González, A., Carbonell, E., Arsuaga, J.L., Bermúdez de Castro, J.-M., Ku, T.L. (2008) Luminescence chronology of cave sediments at the Atapuerca paleoanthropological site, Spain. *Journal of Human Evolution* **55**, 300-311.

Bermudez de Castro, J.M., Martinón-Torres, M., Carbonell, E., Sarmiento, S., Rosas, A., van der Made, J., Lozano, M. (2004) The Atapuerca sites and their contribution to the knowledge of human evolution in Europe. *Evolutionary Anthropology* **13**, 25-41.

Carbonell, E., Bermúdez de Castro, J.M., Parés, J.M., Pérez-González, A., Cuenca-Bescós, G., Olle, A., Mosquera, M., Huguet, R., van der Made, J., Rosas, A., Sala, R.,Vallverdú, J., García, N., Granger, D.E., Martinón-Torres, M., Rodríguez, X.P.,Stock, G.M., Vergès, J.M., Allué, E., Burjachs, F., Cáceres, I., Canals, A., Benito, A.,Díez, C., Lozano, M., Mateos, A., Navazo, M., Rodríguez, J., Rosell, J., Arsuaga, J.L. (2008) The first hominin of Europe. *Nature* **452**, 465-470.

Carrión, J.S., Fernández, S., González-Sampériz, P., Leroy, S.A.G., Bailey, G.N., López-Sáez, J.A., Burjachs, F., Gil-Romera, G., García-Antón, M., Gil-García, M.J., Parra, I.,Santos, L., López-García, P., Yll, E.I., Dupré, M. (2009) Quaternary pollen analysis in the Iberian Peninsula: the value of negative results. *Internet Archaeology* **25**,1-53. http://intarch.ac.uk/journal/issue25/5/toc.html.

Cortés-Sánchez, M., Morales-Muñiz, A., Simón-Vallejo, M.D., Lozano-Francisco, M.C., Vera-Pelaez, J.L., Finlayson, C., Rodríguez-Vidal, J., Delgado-Huertas, A., Jimenez-Espejo, F.J., Martinez-Ruiz, F., Martinez-Aguirre, M.A., Pascual-Granged, A.J., Bergada-Zapata, M.M., Gibaja-Bao, J.F., Riquelme-Cantal, J.A., López-Saez, J.A., Rodrigo-Gázmiz, M., Sakai, S., Sugisaki, S., Finlayson, G., Fa, D.A., Bicho, N.F. (2011) Earliest known use of marine resoures by neanderthals. *Plos One* **6**(9), 1-15.

Derek, E., Briggs, G., Wilby, P.R., Pérez Moreno, B.P., Sanz, J.L., Fregenal-Martinez, M. (1997) The mineralization of dinosaur soft tissue in the Lower Cretaceous of Las Hoyas, Spain. *Journal of the Geological Society* **154**, 587-588.

Falguères, C., Bahain, J.J., Yokoyama, Y., Bischoff, J.L., Arsuaga, J.L., Bermúdez de Castro, J.M., Carbonell, E., Dolo, J.M. (2001) Datations par RPE et U-Th des sites Pleistocenes d'Atapuerca: Sima de los Huesos, Trinchera Dolina et Trinchera Galería. Bilan géochronologique. *L'Anthropologie* **105**, 71-81.

Lozano, M., mosquera, M, Bermúdez de Castro, J.M., Arsuaga, J.L., Carbonell, E. Right handednesss of Homo heidelbergensis from Sima de los Huesos (Atapuerca, Spain) 500,000 years ago. *Evolution and Human Behavior* **30**(5), 369-376.

Martinez, I., Michael Quam, R., Rosa, M., Jarabo, P., Lorenzo, C., Arsuaga, J.L. (2008) Auditory capacities of human fossils: a new approach tod the origin of speech. *Journal of the Acoustical Society of America* **123**(5), 3606-3606.

Martinón-Torres, M., Bermúdez de Castro, J.M., Gómez-Robles, A., Bastir, M., Sarmiento, S., Muela, A., Arsuaga, J.L. (2007) Gran Dolina-TD6 and Sima de los Huesos dental samples: Preliminary approach to some dental characters of interest for phylogenetic studies (Dental Perspectives on Human Evolution: State of the Art Research in Dental Paleoanthropology). Chap. 5.

McNamara, M.E., Orr, P.J., Kearns, S.L., Alcalá, L., Anadón P., Peñalver Mollá, E. (2009) Soft-tissue preservation in Miocene frogs from Libros Spain: insights into the genesis of decay microenvironments. *Palaios* **24**(2), 104-117.

McNamara, M.E., Orr, P.J., Kearns, S.L., Alcalá, L., Anadón, P., Peñalver-Mollá, E. (2010) Exceptionally preserved tadpoles from the Miocene of Libros, Spain: ecomorphological reconstruction and the impact of ontogeny upon taphonomy. *Lethaia* **43**, 290–306.

Meléndez, B., Aguirre, E. (1958) Hallazgo de Elephas en la terraza media del río Manzanares (Villaverde, Madrid). *Las Ciencias* **23**, 597-606.

Montes, R. (1988) Restos malacológicos y paleontológicos del musteriense en la costa de Murcia (sureste de España). *Anales de Prehistoria y Arqueología* **4**, 27-31.

Morales, J., Pozo, M., Silva, P.G., Domingo, M.S., López-Antoñanzas, R., Alvarez Sierra, M.A., Antón, M., Martin Escorza, C., Quiralte, V., Salesa, M.J., Sánchez, I.M., Azanza, B., Calvo, J.P., Carrasco, P., García-Paredes, I., Knoll, F., Hernández Fernández, M., van den Hoek Ostende, L. Merino, L., van der Meulen, A.J., Montoya, P., Peigné, S., Peláez-Campomanes, P., Sánchez Marco, A., Turner, A., Abella, J., Alcalde, G.M., Andrés, M., DeMiguel, D., Cantalapiedra, J.L., Fraile, S., García Yelo, B.A., Gómez Cano, A.R., López Guerrero, P., Oliver

Pérez, A., Siliceo, G. (2008) El sistema de yacimientos de mamíferos miocenos del Cerro de los Batallones, Cuenca de Madrid: estado actual y perspectivas. *Paleontologica Nova SEPAZ* **8**, 41-117.

Navás, L. (1922) Algunos fósiles de Libros (Teruel) *Boletín de la Sociedad Ibérica de Ciencias Naturales* **21**, 52-61.

Ordoñez, S., Gonzalez, J.A., García del Cura, M.A. (1990) Datación radiogénica (U-234/U-238 y Th-230/U-234) de sistemas travertínicos del Alto Tajo (Guadalajara). *Geogaceta* **8**, 53-56.

Pablos, A., Lorenzo, C., Martinez, I., Bermúdez de Castro, J.M., Martinón-Torres, M., Carbonell, E., Arsuaga, J.L. (2012) New foot remains from the Gran Dolina-TD6 Early Pleistocene site. *Journal of Human Evolution* **63**, 610-623.

Parés, J.M., Pérez-González, A., Santonja, M. (2005) Datos arqueomagnéticos del yacimiento de Ambrona. (Los yacimientos paleontológicos de Ambrona y Torralba (Soria), Museo Arqueológico Regional).

Pérez-González, A., Uribelarrea del Val, D. (2002) Geología del Cuaternario de los valles fluviales del Jarama y Manzanares en las proximidades de Madrid. (Bifaces y Elefantes, Museo Arqueológico Regional).

Pérez-Gonzalez, A., Santonja, M., Benito, A. (2005) Secuencias litoestratigráficas del Pleistoceno medio del yacimiento de Ambrona. (Los yacimientos paleontológicos de Ambrona y Torralba (Soria), Museo Arqueológico Regional).

Pike, A.W.G.,, Hoffmann, D.L., Garcia-Diea, M., Pettitt, P.B., Alcolea, J., De Balbin, R., González-Sainz, C, de las Heras, C., Lasheras, J.A., Montes, R., Zilhao, J. (2012) U-series dating of paleolithic art in 11 caves in Spain. *Science* **336**, 1409-1413.

Pinilla, A., López-García, M.J., Pérez-González, A., Santonja, M. (2005) Contribución de la biomineralizaciones silíceas a la investigación paleoecológica de yacimientos arqueológicos. El caso de Ambrona (Los yacimientos paleontológicos de Ambrona y Torralba (Soria), Museo Arqueológico Regional).

Rodriguez, J., Burjachs, F., Cuenca-Bescós, G., García, N., van der Made, J., Pérez Gonz´lez, A., Blain, H.A., Expósito, I., López-García, J.M., García Antón, M., Allué, E., Cáceres, I., Huguet, R., Mosquera, M., Ollé, A., Rosell, J., Parés, J.M., Rodriguez, X.P., Díez, C., Rofes, J., Sala, R., Saladié, P., Vallverdú, J., Bennasar, M.L., Blasco, R., Bermúdezde Castro, J.M., Carbonell, E. (2011) One million years of cultural evolution in a stable environment at Atapuerca (Burgos, Spain). *Quaternary Science Reviews* **30**, 1396-1412.

Rosas, R., Huguet, R., Pérez-Gonzalez, A., Carbonell, E., Bermudez de Castro, J.M., Vallverdú, J., van der Made, J, Allué, E., García, N., Martinez-Pérez, R., Rodríguez, J., Sala, R., Saladie, P., Benito, A., Martinez-Maza, C., Bastir, M., Sánchez, A., Parés, J.M. (2006) The "Sima del Elefante" cave site at Atapuerca (Spain). *Estudios Geológicos* **62**(1), 327-348.

Sanz, J.L., Bonaparte, J.F., La Casa, A. (1988) Unusual early Cretaceous birds from Spain. *Nature* **331**, 433-435.

Sanz, J.L., Buscalioni, A.D. (1992) A new bird from the early Cretaceous of Las Hoyas, Spain, and the early radiation of birds. *Paleontology* **35** (4), 829-845.

Sanz, J.L., Chiappe, L.M., Perez-Moreno B.P., Buscalioni, A.D., Moratalla, J.J., Ortega, F., Poyato-Ariza, F.J. (1996) An early Cretaceous bird from Spain and its implications for the evolution of avian flight. *Nature* **382**, 442-445.

Shen, G., Gao, X., Gao, B., Granger, D.E. (2009) Age of Zhoukoudian Homo erectus determined with $^{26}Al/^{10}Be$ burial dating. *Nature* **458**, 198-200.

Valladas, H., Cachier, H., Maurice, P., Bernaldo de Quiros, F., Clottes, J., Valdes, V.C., Uzquiano, P., Arnold, M. (1992) Direct radiocarbon dates for prehistoric paintings at Altamira, El Castillo and Niaux caves, *Nature* **357**, 68-70.

Waecchter, J.D. (1964) The excavation of Gorham's cave. Gibraltar, 1951-1954. *Bulletin of the Institute of Archaeology* **4**, 189-222.

Zapata, M.R., Gil García, M.M, Dorado Valiño, M., Valdemorillos, A. (2005) Paisaje vegetal durante el Pleistoceno medio en el interior peninsular. (Los yacimientos paleontológicos de Ambrona y Torralba (Soria), Museo Arqueológico Regional).

Apéndice A

LA DESINTEGRACIÓN RADIACTIVA

Los núcleos de los átomos están constituidos por un número determinado de protones (*Z*) y de neutrones (*N*). Por lo general, los núcleos estables contienen un número similar de protones y neutrones. Sin embargo, esto no es una regla definitiva para garantizar la estabilidad, los isótopos estables de número elevado de protones, como por ejemplo el ^{208}Pb (Z=82), parecen necesitar de un número extra de neutrones para ser estables. Nada menos que N=126.

La definición de isótopo estable es en apariencia clara. Se trata de un isótopo que se supone[528] no sufre ningún tipo de desintegración radiactiva. Por desintegración radiactiva entendemos que el núcleo isótopo se encuentra en una situación inestable, que necesita reestructurarse, emitiendo o absorbiendo masa (y carga según los casos), y cuya emisión puede además venir acompañada por la emisión de energía electromagnética (o radiación γ). Sin embargo, este proceso de reestructuración de carga y masa del núcleo no puede realizarse de cualquier manera. Tiene ciertas reglas. Por ejemplo, no se pueden emitir fracciones de carga (digamos perdiendo media carga negativa o ganando ¾ de carga positiva). Tampoco la masa puede perderse o ganarse de cualquier manera. En la desintegración radiactiva sólo pueden perderse cantidades determinadas de masa: como la masa del electrón (partícula β^-), o la de un núcleo de helio (partícula α). También un núcleo inestable puede ganar a la vez masa y carga negativa, como la de un electrón atómico exterior al núcleo (caso de la captura electrónica) e incluso perder antimateria y carga positiva, en la misma magnitud que la masa del electrón (caso de la desintegración β^+). Otra emisión, un tanto exótica, de la que hablaremos más tarde, y que se produce en la desintegración β, tanto positiva como negativa, es la emisión, conjuntamente a la partícula β, de un neutrino, una partícula elemental sin carga y probablemente también sin masa, que viene a equilibrar el balance energético en la desintegración β.

En el contexto de las desexcitaciones espontaneas del núcleo podría situarse la fisión espontánea (o rotura espontanea del núcleo). Ésta únicamente se produce en núcleos de Z>90, en las que las fuerzas coulombinanas producidas por los protones del núcleo son suficientemente fuertes como para hacerlo inestable. El isótopo natural que sufre fisión espontanea por excelencia, con un periodo de semidesintegración de 10^{16} años, es el ^{238}U.

Con estos tipos de desintegraciones nucleares antes mencionadas concluiríamos con lo que son las reacciones espontáneas. No obstante, esto no es todo. Existen un sinnúmero de reacciones nucleares producidas por la colisión de otras partículas con el núcleo. Entre ellas podríamos destacar: la activación neutrónica y la fisión inducida (en las que la partícula que interviene en la colisión es el neutrón) o la generación de ^{14}C en la atmósfera (en la que un neutrón colisiona con un núcleo de ^{14}N para producir ^{14}C y un protón) o las denominas reacciones de espalación (en las que, tras colisionar violentamente un neutrón o un protón con un núcleo, éste se fracciona dando lugar a uno o varios núcleos distintos de menor tamaño, además de protones y neutrones extra).

[528] Se supone, porque existen ciertos isótopos que no se conoce a ciencia cierta si son estables o no. Su periodo de semidesintegración puede ser tan largo que den la impresión de ser estables, cuando en realidad no lo son.

A.1. TIPOS DE DESINTEGRACIÓN RADIACTIVA

En este apartado vamos a tratar con algo más de detalle las formas de desintegración radiactiva más importantes. En toda desintegración β se emite una partícula β, bien negativa o positiva, o se produce captura electrónica, conjuntamente con la emisión de un neutrino:

$$^{n}X \rightarrow {}^{n}Y + \beta + \nu \qquad \text{(A.1)}$$

Puesto que en la reacción nuclear debe conservarse la carga, en la desintegración β^-, donde se emite una partícula β negativa o electrón, el número atómico del elemento *Y* debe se mayor en una unidad al número atómico del elemento *X*. Dicho de otra forma, el isótopo ^{n}Y debe tener un protón más que ^{n}X. Puesto que el número másico se conserva en la reacción, es decir, es el mismo en ^{n}X e ^{n}Y, si ^{n}Y tiene un protón más que ^{n}X, ^{n}Y debe tener un neutrón menos que ^{n}X. Internamente lo que sucede al núcleo ^{n}X, es que uno de sus neutrones pasa a ser protón, transformándose ^{n}X en ^{n}Y. En la desintegración β^+, el núcleo emite una partícula β positiva o positrón. En este caso, un protón de ^{n}X pasa a ser neutrón en ^{n}Y.

Como se ha mencionado anteriormente, puede ocurrir que además se emitan rayos γ

$$^{n}X \rightarrow {}^{n}Y + \beta + \nu + \gamma \qquad \text{(A.2)}$$

En el caso de que no se emitan rayos γ, la transición se denomina β pura. Un ejemplo de transición β pura es la desintegración del ^{14}C (cuyo esquema de desintegración está en la Fig. 1.1). Por otra parte, el esquema de desintegración del ^{137}Cs, en la Fig. A.1, muestra una transición β en la que el núcleo hijo se desexcita emitiendo un rayo γ.

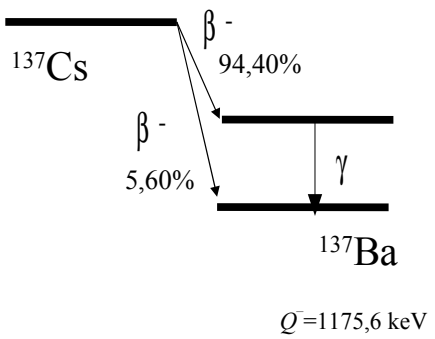


Fig. A.1. Esquema de desintegración del ^{137}Cs, en el que aparece la emisión γ típica del ^{137m}Ba.

Una particularidad de la desintegración β es que la energía cinética de la partícula β emitida no es constante para cada desintegración de los núcleos de ^{n}X. En este tipo de desintegración, la partícula β y el neutrino se reparten la energía de la transición de acuerdo con una ley de distribución. Aplicando la denominada regla de Oro de Fermi se obtiene la distribución de energías cinéticas de

las partículas β emitidas. Aunque existen expresiones más sofisticadas que tienen en cuenta efectos relativistas, una ecuación que describe la distribución energética de partículas β emitidas con bastante aproximación es (Blatt y Weisskoft, 1952):

$$N(W) = AW^2 q^2 \frac{1}{1-e^{-2\pi y}} \qquad \text{(A.3)}$$

siendo A una constante de normalización, $W=E/511+1$ es la energía total del la partícula β^- en unidades mc^2, $q=W_0-W$ es el momento lineal del neutrino e $y=\alpha ZW/p$, en la que α es la constante de estructura fina y $p=(W^2-1)^{1/2}$ es el momento lineal de la partícula β^-.

Una característica importante de la desintegración β es la violación de la paridad en la emisión de las partículas β, o dicho de otra forma, existe una dirección preferente de emisión respecto al espín nuclear. En 1957, C.S. Wu y colaboradores estudiaron la emisión de partículas β del ^{60}Co. Para ello vaporizaron los átomos de cobalto, sometiéndolos a temperaturas de 0.01 K, para evitar en lo posible las vibraciones térmicas. A continuación, orientaron el espín nuclear de los átomos de cobalto en una dirección determinada utilizando para ello un campo magnético. Observaron que las partículas β se emitían preferentemente en sentido opuesto al espín nuclear.

En el caso de la captura electrónica, el núcleo radiactivo no emite ninguna partícula cargada. El núcleo absorbe un electrón de una capa interna de la corteza electrónica del átomo y, para conservar la carga, transforma un protón en neutrón, emitiendo un neutrino:

$$^{n}X + e \rightarrow {}^{n}Y + \nu \qquad \text{(A.5)}$$

La captura de un electrón exterior por parte de núcleo induce, no obstante, inestabilidad en la corteza electrónica del átomo Y. Como consecuencia, los electrones de las capas externas del átomo comienzan a reestructurarse, produciéndose sucesivas emisiones de rayos x y de electrones Auger. De esta forma, la desintegración por captura electrónica no se caracteriza por la emisión de una partícula cargada por parte del núcleo, como ocurría en la emisión β o α, sino por la emisión de rayos x y electrones de baja energía por parte del isótopo hijo.

Aunque la desintegración por captura electrónica puede producirse independientemente, la desintegración β^+ siempre viene acompañada por un porcentaje de captura electrónica. El esquema de desintegración del ^{22}Na en la Fig. A.2 ilustra como la emisión β^+ y la captura electrónica son competitivas.

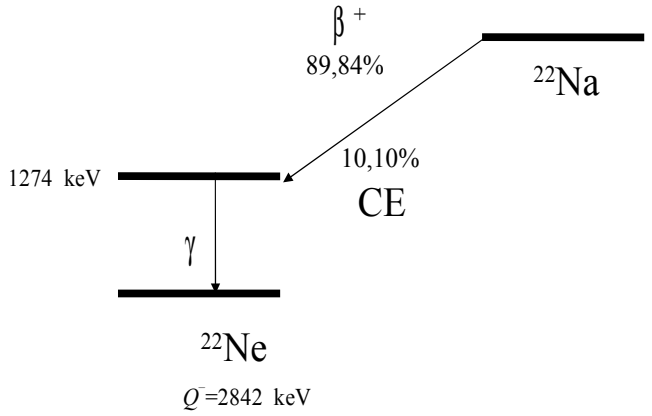


Fig. A.2. Esquema de desintegración simplificado del ^{22}Na, en el que se muestra que los procesos de emisión β^+ y captura electrónica son competitivos.

La desintegración α considera la emisión espontánea por parte del núcleo de un núcleo de ^{4}He (partícula α).

$$^{n}X \rightarrow {}^{n-4}Y + \alpha \qquad \text{(A.4)}$$

En este caso, el número atómico del elemento resultante *Y* debe ser 2 unidades menor que el número atómico de *X*. Por otro lado, el número másico debe disminuir en 4 unidades. La desintegración α suele producirse en nucleidos de número atómico elevado. La Fig. A.3 muestra el esquema de desintegración del ^{238}U. Como puede apreciarse, la emisión de partículas α también puede venir acompañada por la emisión de rayos γ (de 49,5 keV en el caso del ^{238}U), además de rayos x y electrones Auger debido a la conversión interna.[529]

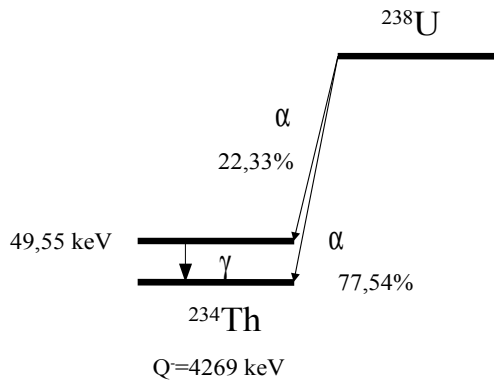


Fig. A.3. Esquema simplificado de la desintegración del ^{238}U. Debe aclararse que este esquema no terminaría con el ^{234}Th, el cual, a su vez, también es radiactivo.

A.2. ECUACIÓN DE LA DESINTEGRACIÓN RADIACTIVA

En una muestra, dado un número *N* de núcleos del isótopo radiactivo ^{n}X, que se desintegran al isótopo estable ^{m}Y (siendo *m*=*n* o *m*=*n*-4), la ecuación de desintegración radiactiva establece que el número de desintegraciones por segundo es proporcional al número *N* inicial, con constante de proporcionalidad λ (en unidades s^{-1}).[530] Por tanto,

$$\frac{dN}{dt} = \lambda N \qquad \text{(A.6)}$$

Resolviendo la Ecuación diferencial (A.6) se obtiene que después de un tiempo t (en s), el número de isótopos radiactivos *N*(*t*) será:

[529] La conversión interna es el proceso atómico por el cual la energía del fotón γ, procedente del núcleo, se invierte en ionizar el átomo internamente. Como consecuencia de la reestructuración electrónica del átomo, se emiten rayos x y electrones Auger.

[530] La constante de proporcionalidad λ se denomina constante de desintegración radiactiva.

$$N(t)=N_0\,\mathrm{e}^{-\lambda t} \tag{A.7}$$

en la que N_0 es el número de nucleos del isótopo radiactivo ^{n}X en el momento en que t=0. Es bastante frecuente expresar el tiempo t de la ecuación (A.7) en años. Para ello bastará en pasar las unidades de la constante de desintegración radiactiva λ de s^{-1} a a^{-1}.

En lugar de sustituir la contante de desintegración radiactiva λ, suele emplearse el periodo de semidesintegración $T_{1/2}$, o tiempo necesario para que los núcleos del isótopo radiactivo ^{n}X se reduzcan a la mitad en la muestra. La relación entre ambos es:

$$T_{1/2}=\frac{\ln 2}{\lambda} \tag{A.8}$$

en la que $T_{1/2}$, se expresará en segundos o en años según las unidades empleadas para λ. Otro concepto que suele usarse con frecuencia es el de vida media τ, o tiempo promedio que el isótopo radiactivo ^{n}X tarda en desintegrarse a 0,366 de su valor inicial, el cual adopta el valor:

$$\tau=\frac{1}{\lambda}=\frac{T_{1/2}}{\ln 2} \tag{A.9}$$

El número de isótopos radiactivos que se desintegran por unidad de tiempo, es decir, λN, se denomina actividad del radioisótopo, y tiene por unidades en el SI, el bequerelio (Bq).

Siempre que se empleen detectores de radiaciones ionizantes, la Ecuación que nos interesa será (A.6). Sin embargo, en espectromentría de masas, podemos estar interesados tanto en los núcleos del isótopo radiactivo ^{n}X, como en los del radionucleido hijo ^{m}Y que se hayan podido generar. En realidad, después de un tiempo t, el número de núcleos del radionucleido hijo ^{m}Y en la muestra, no es otra cosa que N_0-N.

A.3. CADENAS DE DESINTEGRACIÓN RADIACTIVA

En ocasiones ocurre que en la desintegración radiactiva el nucleido hijo ^{m}Y también es radiactivo. Es decir, se verifica que $X \rightarrow Y \rightarrow Z$, en la que Z sería el isótopo estable. A esta cadena se denomina de 3 elementos. Existen, no obstante en la naturaleza 3 cadenas con muchos más miembros: la del ^{238}U, la del ^{235}U y la del ^{232}Th. Por ejemplo, la larga cadena del ^{238}U sería, de forma simplificada, la siguiente:

$^{238}U \rightarrow {}^{234}Th \rightarrow {}^{234m}Pa \rightarrow {}^{234}U \rightarrow {}^{230}Th \rightarrow {}^{226}Ra \rightarrow {}^{222}Rn \rightarrow {}^{218}Po \rightarrow {}^{214}Pb \rightarrow {}^{214}Bi \rightarrow {}^{214}Po \rightarrow {}^{210}Pb \rightarrow {}^{210}Bi \rightarrow {}^{210}Po \rightarrow {}^{206}Pb$

En caso de que la cadena cuente con tres eslabones únicamente, la ecuación de la desintegración radiactiva adopta la forma:

$$N_2=\frac{\lambda_1}{\lambda_2-\lambda_1}N_1^0\left(\mathrm{e}^{-\lambda_1 t}-\mathrm{e}^{-\lambda_2 t}\right) \tag{A.10}$$

Si el número de eslabones es n, tenemos la siguiente ecuación general:

$$N_n=C_1\mathrm{e}^{-\lambda_1 t}+C_2\mathrm{e}^{-\lambda_2 t}+\ldots+C_n\mathrm{e}^{-\lambda_n t} \tag{A.11}$$

en la que las constantes C_1, C_2, … , C_n, vienen dada por las expresiones:

$$C_1 = \frac{\lambda_1 \lambda_2 \ldots \lambda_{n-1} N_1^0}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)\ldots(\lambda_n - \lambda_1)} \tag{A.12a}$$

$$C_2 = \frac{\lambda_1 \lambda_2 \ldots \lambda_{n-1} N_1^0}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)\ldots(\lambda_n - \lambda_2)} \tag{A.12b}$$

$$C_3 = \frac{\lambda_1 \lambda_2 \ldots \lambda_{n-1} N_1^0}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)\ldots(\lambda_n - \lambda_3)} \tag{A.12c}$$

En ocasiones, por ejemplo cuando $\lambda_1 << \lambda_2$, la Ecuación (A.10) puede simplificarse, obteniéndose que:

$$N_1 \lambda_1 = N_2 \lambda_2 \tag{A.13}$$

En realidad, si se espera el tiempo suficiente, se terminan alcanzando actividades idénticas (equilibrio secular) para el nucleido padre *X* y para el nucleido hijo *Y*. En una cadena como la del ^{238}U, en la que el ^{238}U tiene un periodo de semidesintegración ($4{,}47 \times 10^9$ a) mucho más largo que el resto de sus hijos, también se alcanza el equilibrio secular, de tal forma que:

$$N_1 \lambda_1 = N_2 \lambda_2 = N_3 \lambda_3 = \ldots = N_n \lambda_n \tag{A.14}$$

En el caso de equilibrio secular, el número de núcleos del isótopo estable final de la cadena en un momento dado, puede determinarse a partir de los valores, inicial y actual, del primer eslabón de la cadena:

$$D = N_1^0 - N_1 \tag{A.15}$$

A.4. LAS REACCIONES NUCLEARES

Para que se produzca una reacción nuclear, una partícula determinada (protón, neutrón, deuterón o alfa) debe colisionar con el núcleo de un isótopo determinado. Como resultado de la colisión pueden emitirse nuevas partículas y energía en forma de radiación. Asimismo, el núcleo del isótopo diana, puede convertirse en otro isótopo, del mismo u otro elemento. Para describir una reacción pueden emplearse dos notaciones. Por ejemplo, la colisión de una partícula α con el núcleo del isótopo ^{n}X de la que resulta el isótopo ^{n+2}Y y 2 neutrones, puede escribirse empleando la notación:

$$^{n}X + {}^{4}\mathrm{He} \rightarrow {}^{n+2}Y + 2\mathrm{n} \tag{A.16}$$

o bien, utilizando esta otra forma:

$$^{n}X(\alpha, 2\mathrm{n})^{n+2}Y \tag{A.17}$$

Por lo general, en caso de proyectiles con carga positiva, cuanto mayor sea la carga, mayor tendrá que ser la aceleración de éstos, para conseguir una reacción nuclear. Esto no ocurre así, sin

embargo, con proyectiles en forma de neutrón, para los que, con muy poca energía cinética, se pueden conseguir reacciones nucleares.

A.5. ACTIVACIÓN NEUTRÓNICA

La activación neutrónica[531] es un caso particular de reacción nuclear en la que interviene un proyectil neutrón y en la que el isótopo resultante de la colisión, aún tratándose del mismo elemento, aumenta en una unidad su número másico. En la activación neutrónica suelen intervenir neutrones de muy baja energía, de los denominados térmicos.[532] Por lo general, la captura neutrónica no es pura. Suele caracterizarse por ser radiativa, (n,γ), en la que simultáneamente se produce la emisión de radiación γ. Otro tipo de reacciones nucleares en las que intervienen neutrones son: la emisión de partículas α, (n,α), como en la formación de ^{7}Li a partir de ^{10}B, mediante bombardeo con neutrones; o las reacciones de espalación (n,p), como es la obtención de ^{16}N a partir del ^{16}O, mediante bombardeo con neutrones rápidos. Además de estas reacciones también pueden producirse colisiones inelásticas, en las que se emite radiación γ al desexcitarse el núcleo, aunque verdaderamente no llegue a existir ningún tipo de reacción nuclear. Por lo que se refiere al nivel macroscópico del material irradiado, un flujo de neutrones intenso puede producir daños estructurales en el material, como puede ser, por ejemplo, un cambio en sus propiedades físicas y mecánicas.

La activación neutrónica tiene una aplicación clara. Cuando un material dispone de elementos traza difíciles de identificar, puede recurrirse a la activación neutrónica en un flujo intenso de neutrones, para, con ayuda del radioanálisis de los isótopos activados, detectar que tipo de trazas existen en el material. Otra aplicación importante de la activación neutrónica es la preparación de patrones de muy distintos radionucleidos (DeSoete y col., 1972). La producción de un radioisótopo (*P*), a un ritmo constante (*R*), por activación neutrónica en un reactor, mediante un flujo de neutrones constante, puede obtenerse mediante la expresión:

$$P = \frac{R}{\lambda}\left(1 - \mathrm{e}^{-\lambda t}\right) \qquad \text{(A.18)}$$

en la que λ es la constante de desintegración del radionucleido *P* y *t* es el tiempo de irradiación. Para obtener el ritmo de producción *R* del radioisótopo *P* puede emplearse la expresión:

$$R = Na\,\sigma\,\Phi \qquad \text{(A.19)}$$

en la que *N* es el número de núcleos diana, *a* es la abundancia isotópica de los isótopos diana, σ es la sección eficaz de captura neutrónica del núcleo diana en barn[533] y Φ es el flujo de neutrones (en unidades $cm^{-2}\ s^{-1}$).

A.6. LA FISIÓN NUCLEAR

Para comprender mejor el fenómeno de la fisión, podemos comparar el núcleo de un isótopo con un una gota de agua. En caso de tratarse de un isótopo masivo, cualquier perturbación puede provocar que la gota de agua se divida en dos partes. De hecho, la fisión puede llegar a ser incluso espontánea (Bohr y Wheeler, 1939). Existe una barrera energética, determinada por Friedlander y

[531] La activación neutrónica también se denomina captura neutrónica. El término activación proviene de que, el isótopo resultante, es casi siempre un radioisótopo emisor β^-.
[532] En los denominados neutrones térmicos, el movimiento se produce únicamente por pura agitación térmica.
[533] 1 barn = 10^{-14} cm^2.

col. (1981), que impide la fisión para valores determinados del número atómico Z y el número másico A. La energía, en MeV, necesaria para producir la fisión del núcleo es:

$$\Delta E = 19{,}0 - 0{,}36 \frac{Z^2}{A} \qquad \text{(A.20)}$$

De hecho la barrera en contra de la fisión disminuye para números atómicos entre Z=82 (Pb) y Z=96 (Cm).

La fisión espontánea de los isótopos del uranio fue observada por primera vez por G.N. Flerov y K.A. Petzhak en 1940 y en ella se produce la emisión de neutrones, rayos γ y partículas α. La fisión espontanea ocurre también en otros isótopos transuránicos como: ^{94}Pu, ^{95}Am o ^{96}Cm.

Para que se produzca la fisión inducida, debe bombardearse el isótopo de uranio con neutrones. Este tipo de fisión fue descubierta por Hahn y Strassmann en 1939, cuando se percataron de la aparición subsiguiente a la fisión, de isótopos como el ^{139}Ba y el ^{140}La. Debido a la sobreabundancia de neutrones en el uranio, los productos de fisión suelen ser emisores β^-. Aunque los productos de fisión pueden ser cualesquiera, se observa una preponderancia de radioisótopos con número másico en torno a 90 y a 140. Se ha podido demostrar que la fisión inducida por neutrones térmicos es únicamente factible en el ^{235}U, pero no en el ^{238}U. Razón por la cual, para producir bombas nucleares se precisa ^{235}U enriquecido (mucho menos abundante en la naturaleza que el ^{238}U). La fisión inducida del ^{238}U es posible con neutrones energéticos de más de 1 MeV (o partículas energéticas α, protones, o deuterones).

REFERENCIAS

Blatt, J.M., Weisskopf, V.F. (1979) Theoretical nuclear physics (Dover Publications, Nueva York).
Bohr, N., Wheeler, J.A. (1939) The mechanism of nuclear fission. *Physical Review* **5**, 426-450.
DeSoete, D., Gijbels, R., Hoste, J. (1972) Neutron activation analysis (Wiley, Nueva York).
Friedlander, G.J., Kennedy, W., Miller, J.M. (1981) Nuclear radiochemistry(Wiley, Nueva York).

Apéndice B

EQUIPOS DE DETECCIÓN DE RADIACIONES IONIZANTES

La misión de un detector de radiaciones ionizantes (partícula cargada, α o β, o radiación electromagnética intensa, rayos x o γ) es transformar parte de la energía de la radiación en una corriente eléctrica proporcional a la energía de la radiación que se pretende detectar. La detección de partículas ionizantes pasa por la interacción de la radiación con la materia (en fase sólida, líquida o gas). Dicha interacción precisa de una cesión parcial o total de la energía de la radiación al material que forma parte del detector. Son, pues, los efectos de la radiación sobre la materia, los que hacen factible su detección y la determinación de su energía.

B.1. DETECTORES DE IONIZACIÓN DE GAS

En los detectores de ionización de gas, el material con el que interacciona la radiación suele ser un gas inerte de energía de ionización alta (caso del helio o el argón)[534] al que suele añadirse metano (en torno al 10%) para aumentar químicamente el rendimiento en las ionizaciones. Los detectores de ionización de gas disponen de dos electrodos capaces de atraer o repeler los iones y electrones formados en el gas como consecuencia de las ionizaciones. Este tipo de detectores se clasifican en tres grandes grupos (cámaras de ionización, contadores proporcionales y contadores Geiger-Müller) dependiendo del potencial aplicado a los electrodos. Si representamos en un gráfico el número de iones recolectados por el electrodo en función del potencial aplicado, podemos distinguir seis regiones bien definidas. De las regiones I y II, caracterizadas por la recombinación y la ionización simple, la región II sería la adecuada para las cámaras de ionización. De las regiones III y IV, denominadas de recuento proporcional y de recuento proporcional limitado, la región III sería la adecuada para los contadores proporcionales. De las dos últimas regiones V y VI, caracterizadas por una descarga en cascada y por una descarga continua, la región V sería la adecuada para los contadores Geiger-Müller (L'Annunziata, 2003).

Dentro de las cámaras de ionización podemos distinguir múltiples variaciones en forma y diseño con el fin de adaptarlas lo mejor posible a las características de la radiación que se pretende medir. Tenemos, por ejemplo, las cámaras de ionización multi-electrodo diseñadas especialmente para la detección de rayos x (Saito y Suzuki, 1999), las cámaras de ionización multi-electrodo de xenón líquido[535] diseñadas para la detección de fotones γ de 511 keV, resultado de la aniquilación de positrones, en tomografía de positrones (Positron Emission Tomography, PET) (Chepel y col., 1995) o las cámaras de ionización multi-electrodo diseñadas para la detección en el Espacio Exterior de radiación cósmica de iones de masas por encima del hierro (Binns y col., 1981). Otro tipo de cámaras son las denominadas cámaras de ionización de malla Frisch (Frisch Grid Ionization Chamber, FGIC) (Al-Adili y col., 2012), las cuales han sido especialmente diseñadas para la detección de partículas alfa procedentes de muestras planas de gran área (Osborne y Hill, 1964; Hötzl y Winkler, 1984) o fragmentos de fisión (Tutin y col., 2001). Las cámaras Frisch Grid se caracterizan por medir no solo la corriente de iones, sino también la de electrones, producida como consecuencia de las ionizaciones en el gas. Para solventar la dependencia de la amplitud del

[534] Muchos detectores de ionización de gas tienen simplemente aire como gas de llenado del detector.
[535] Se trataría en este caso de gas xenón licuado.

impulso con la distancia a que se ha producido la ionización dentro de la cámara, se añade una malla metálica a cierto potencial, la cual debe interferir lo menos posible en la trayectoria de los electrones hacia el electrodo positivo. Otra variante de este tipo de detectores, de importancia singular en la datación por métodos radiométricos, son las cámaras de ionización de flujo continuo de gas (Horiuchi, 1983; Yoshida y col., 1996). Su utilidad radica en que son capaces de medir pequeñas cantidades de radiactividad natural en un volumen grande de gas. Una de las aplicaciones prácticas de las cámaras de ionizacion de flujo continuo de gas es su capacidad de actuar como detectores de humo, ya que son capaces de detectar su presencia, gracias al cambio que se produce en la corriente de ionización constante producida por una fuente de radiación α.

Los contadores proporcionales, como ya hemos mencionado, funcionan con un potencial mayor entre los electrodos que las cámaras de ionización. Este mayor potencial, tiene como consecuencia directa que la corriente producida por los iones sea significativamente más intensa, debido a las ionizaciones secundarias que tienen lugar en el contador proporcional. El gas empleado con más frecuencia para rellenar un contador proporcional es el denominado P10 (90% argón y 10% metano), aunque existen otras mezclas como el gas Penning (una mezcla de neón y argón con pequeñas cantidades de metano o acetileno). Una de las aplicaciones más conocidas de los contadores proporcionales es la posibilidad de discriminación de partículas α y β. Puesto que las partículas α producen impulsos de corriente de altura mucho mayor que las partículas β, pueden separarse electrónicamente con un nivel de discriminación adecuado. Rachinhas (2000) ha diseñado un contador proporcional de xenón que permite discriminar los rayos x y los electrones Auger emitidos en la desintegración por captura electrónica. Para ello, ha acoplado al contador proporcional un tubo fotomultiplicador, con el fin de detectar la fluorescencia los rayos x. Análogamente a las cámaras de ionización multi-electrodo, existen los contadores proporcionales multi-electrodo (Charpak y Sauli, 1979), los cuales han permitido el desarrollo posterior de los detectores de partículas Micropattern y Microstrip (Sauli y Sharma, 1999). Los contadores proporcionales también se han empleado para la medida de la radiactividad natural, en particular, para la realización de dataciones por radiocarbono y para la medida de la radiactividad medioambiental, como, por ejemplo, la de gas radón (Rn) en agua (Zikovsky y Roireau, 1990).

Como ya hemos indicado, en los contadores Geiger-Müller se aplican potenciales entre los electrodos mucho mayores que en los contadores proporcionales, lo cual provoca avalanchas simultaneas de iones en distintas partes del contador. El resultado es una corriente de carga que poco tiene que ver con la energía inicial de la radiación que la desencadenó. Como ejemplo reciente de la aplicación contadores Gaiger-Müller, destacaremos el diseñado por Bigu (1992) para la detección del radón medioambiental.

B.2. DETECTORES DE CENTELLEO

Los detectores de centelleo aprovechan la emisión de luz por fluorescencia, que presentan ciertos materiales al interaccionar una partícula ionizante con ellos, para generar un impulso eléctrico con ayuda de uno o varios tubos fotomultiplicadores. Aunque los más conocidos son los detectores de centelleo líquido, también existen detectores de centelleo de gas y sólidos.

La principal característica de los detectores de centelleo líquido es que el material con que interacciona la radiación es un cóctel líquido orgánico en el que se suele disolver la muestra radiactiva. El cóctel consta de un disolvente como el tolueno o metilbenceno, $C_6H_5CH_3$, junto con otros componentes, como el PPO y el POPOP, cuya misión es la de adaptar la emisión de luz a una longitud de onda adecuada a los tubos fotomultiplicadores. Si la muestra se encuentra en forma acuosa, resulta imprescindible, para conseguir una distribución uniforme en un disolvente orgánico como el tolueno, la incorporación de un surfactante al cóctel centelleador. En el caso particular de dataciones por radiocarbono, no es necesaria la utilización de un surfactante, puesto que la muestra

sintetizada de ^{14}C se encuentra en forma de benceno. Los gases nobles licuados de argón o xenón tienen propiedades fluorescentes y se han empleado como detectores de partículas α y electrones de conversión (Tanaka y col., 2001), y en la detección de neutrones (Akimov y col., 2002). En los últimos años, se han desarrollado detectores de gran tamaño de gases nobles licuado para el estudio de la doble desintegración β, o en la búsqueda de materia oscura galáctica a través de iones masivos que interaccionan levemente con la materia.

Un grupo de detectores de centelleo sólido está basado en plásticos centelleadores. Entre los plásticos centelleadores más comunes está el poliestireno, dopado con desplazadores de onda para conseguir adaptar la emisión de luz a las características del fotomultiplicador (Bross, 1990; Senshishin y col., 2000; Martins y col., 2003). Este es el caso de las microplacas de plástico centelleador (Turlais y col., 2001) o el de las pruebas de proximidad por centelleo (Scintillation Proximity Assay, SPA), consistentes en microesferas de plástico o cristal centelleador, que permiten estudiar si dos pares de moléculas (antígenos y anticuerpos o ligandos y receptores) se encuentran próximos (Evans y col., 2002; Park y col., 1999). Con este fin, las microesferas se impregnan con un tipo de moléculas, mientras que la otra se marca con ^{125}I, ^{3}H, ^{14}C, ^{35}S o ^{33}P de esta forma, si las dos moléculas se encuentran próximas, se produce el centelleo. Otra aplicación de los centelleadores plásticos es como detectores de moléculas marcadas (con, por ejemplo, el emisor de positrones ^{18}F) resultantes de la cromatografía de gases (Knickelbein y col., 1983). Los centelladores plásticos también pueden utilizarse como detectores de neutrones rápidos (10-150 MeV), la luz se produce como consecuencia de la transferencia de energía de los neutrones a los núcleos de hidrógeno (protones) del material plástico. Es también de destacar la utilización de fibras plásticas centelleadoras (Scintillating Fiber Detectors, SFD), las cuales han hecho posible, en combinación con fotomultiplicadores de pequeño tamaño o también CCD, obtener imágenes de tomografía por emisión de positrones (Positron Emission Tomography, PET) (Kulkarni y col., 1993). Asimismo, las fibras plásticas centelleadoras se han empleado para visualizar las trayectorias de neutrones y protones en Física de altas energías (Ryan, 1999).

Son también de destacar los centelleadores sólidos de fibra óptica cargada con litio y activados con cerio o terbio, empleados fundamentalmente para la detección de neutrones (Spector y McCollum, 1991, 1992). Algunos otros detectores de características especiales a citar son: la esfera de Bonner (Hajek y col., 2000) y la celda de Lucas (Semkov y col., 1994).

Otro grupo de centelleadores sólidos lo constituyen ciertos cristales inorgánicos como el yoduro sódico (NaI), el yoduro de cesio (CsI) o el BGO ($Bi_4Ge_3O_{12}$). Este tipo de cristales se han aplicado en la detección de radiación γ, aunque en este aspecto han sido casi completamente sustituidos por los detectores de germanio, que, aunque de menor eficiencia, poseen mucha mejor resolución en energías. Debido a la sección eficaz de captura de neutrones térmicos extremadamente alta para el gadolinio, en ocasiones suelen emplearse cristales centelleadores como ortosilicato de gadolinio (Gadolinium Orthosilicate, Gd_2SiO_5, GSO) (Ishabashi, 1989; Reeder, 1993; Konishi y col., 1999), frecuentemente dopados con cerio (Takanai y col., 2000), para la detección de neutrones. Asimismo, el uso de este cristal centelleador ha contribuido a aumentar el rendimiento de emisión luminosa respecto al BGO en detectores de radiación γ (Dahlbom y col., 1985). El cristal de fluoruro de bario y litio ($LiBaF_3$) dopado con cerio puede emplearse para la detección de neutrones, consiguiendo una discrimininación óptima de neutrones y rayos γ (Knitel y col., 1996; Reeder y Bowyer, 2002). Otro subgrupo de cristales centelleadores de amplia aplicación en la detección de neutrones son los boratos activados con cerio (Chaminade y col., 2001). Para la detección de neutrones rápidos (10-150 MeV), se han empleado cristales de fluoruro de bario (BaF_2), con los que es posible la discriminación de los fotones γ (Wagner y col., 1997).

B.3. DETECTORES DE SEMICONDUCTOR

Los detectores de semiconductor actúan de forma similar a una cámara de ionización. Es decir, la partícula ionizante pierde energía en el volumen del detector, creando cargas, que contribuyen a generar un impulso eléctrico proporcional a la energía de la partícula. En los átomos de elementos semiconductores, tales como el silicio y el germanio, existen 4 electrones de valencia. Se diferencian en que la ionización de electrones del germanio es considerablemente más sencilla que la del silicio. Los átomos de, por ejemplo, el silicio pueden combinarse formando moléculas, mediante enlaces covalentes, en los que cada átomo de silicio de la celda fundamental del cristal se encuentra unido a otros 4 átomos de silicio. En cada átomo de silicio del cristal existen diversas bandas de energía, separadas por bandas prohibidas. En el caso de que el átomo se encuentre desexcitado, la banda de conducción, por encima de la de valencia, se encontrará despoblada de electrones. En ciertos casos, por acción, por ejemplo de algún tipo de radiación ionizante, un electrón de la banda de valencia, puede pasar a la banda de conducción, creándose, de esta forma, un hueco en la banda de valencia, y un electrón libre. Al conjunto se le denomina par electrón-hueco. De esta forma, si aplicamos un potencial eléctrico a ambos lados del semiconductor, la acción de una partícula ionizante, provocará un flujo de electrones libres hacia el electrodo positivo, y de huecos (que se desplazan de un átomo a otro inmediatamente contiguo) hacia al electrodo negativo. Sin embargo, un detector construido de esta manera sería muy poco efectivo, debido a que los electrones que pasan a la banda de conducción son escasos. Por este motivo, se han diseñado los semiconductores tipo p y los semiconductores tipo n. Ello se consigue añadiendo al semiconducotor un dopante o impureza, que incrementa considerablemente el número de portadores de carga, electrones o huecos. En los semiconductores tipo n, se introducen átomos de un dopante con 5 electrones de valencia, como por ejemplo, el arsénico, el fósforo o el antimonio, lo que aumenta considerablemente el número de electrones libres. Por el contrario, en los semiconductores de tipo p, se añaden átomos de valencia 3, como es el caso del aluminio, el boro o el galio, lo que contribuye a aumentar el número de huecos. En general, se recurre a la unión de un semiconductor tipo n con un semiconductor tipo p. De esta unión, tras la aplicación de un campo eléctrico adecuado y la acción de una partícula ionizante, el semiconductor p presentará una banda de conducción cargada de electrones libres, mientras que el semiconductor n presentará una banda de valencia con un exceso de huecos. Estos portadores de carga (electrones y huecos) se desplazarán en sentidos inversos para compensar el desequilibrio, creando el impulso eléctrico correspondiente.

En ciertos casos, los electrones libres y los huecos se desplazarán hacia la superficie de la unión pn. Sin embargo, puede conseguirse que el equipo funcione como un condensador, similar al de una cámara de ionización, cambiando la polaridad de la corriente continua aplicada. En este último caso, la capacidad del condensador dependerá del tamaño del área de contacto entre p y n. Las características del impulso generado requieren la utilización de un preamplificador y amplificador capaces de aumentar la señal considerablemente. En realidad, en torno a un 33% de la energía de la partícula ionizante se convierte en portadores de carga, el resto se invierte en producir vibraciones en la red cristalina. Puesto que la temperatura influye de forma apreciable en la generación de portadores de carga, los detectores de semiconductor suelen someterse a temperaturas criogénicas, por lo general, a los 77 K del nitrógeno líquido.

La sección eficaz de interacción fotoeléctrica para fotones γ es para el germanio varios órdenes de magnitud mayor que la del silicio. Es por ello que los detectores de germanio se empleen fundamentalmente en espectrometría γ. En la detección de rayos x, por el contrario, suelen emplearse detectores de silicio, en los que para compensar el exceso de huecos en el semiconductor tipo p, se emplean átomos de litio como acumuladores. Los detectores de silicio también se emplean como detectores de iones. Entre ellos podemos distinguir los detectores de contacto difuso (Diffused Junction Detectors, DJD) y los de barrera de superficie (Silicon Surface Barrier, SSB). En la actualidad estas dos modalidades de detectores han sido casi completamente sustituidas por los

detectores de silicio plano pasivado (Passivated Implanted Planar Silicon, PIPS) (Walton y Haller, 1983; Hansen y Goulding, 1964; De Coster y col., 1992; Oetliker, 1993; Yang y col., 2002).

B.4. DETECTORES DE TRAZAS DE PARTÍCULAS

La detección de las trayectorias de partículas ionizantes impresas en diversos materiales sólidos (Solid State Nuclear Track Detection, SSNTD) constituye, desde su primera utilización por Young (1958) y Silk y Barnes (1959), uno de los procedimientos indispensables en dataciones geológicas y en el estudio de colisiones de partículas en reacciones nucleares. Una de las indudables ventajas de esta técnica es la relativa sencillez del instrumental a emplear, que en términos generales, únicamente requiere de un material sensible en el que queden impresas las trayectorias de las partículas y de un microscopio, óptico o ocasionalmente electrónico de transmisión (Transmission Electron Microscope, TEM), para poder observarlas. Entre los materiales empleados, que permiten la impresión de las trayectorias de partículas ionizantes, tales como protones, partículas α e iones de mayor masa,[536] podemos diferenciar dos categorías fundamentales: polímeros o plásticos de origen artificial y cristales inorgánicos o minerales de origen natural. Uno de los polímeros más empleados a este fin un carbonato poli-alilo-diglicol (Columbia Resin #39, CR-39) (Allyl Diglycol Carbonate, ADC)[537]. También suelen emplearse celulosa y acetatos para la detección de partículas α e iones pesados. En general, el detector debe ser de naturaleza dieléctrica, es decir, un mal conductor del calor y la electricidad.

Previamente a la observación de las trazas, es frecuente recurrir a técnicas que podríamos denominar de tinción, como es el caso de someter el detector a baños químicos en una disolución de hidróxido sódico (NaOH) a temperatura constante, Otro procedimiento considera el ensanchamiento de las trazas por procedimientos electroquímicos, aplicando un campo eléctrico intenso (30-60 kV m^{-1}) de alta frecuencia (varios kHz). También es frecuente la irradiación del detector con radiación ultravioleta para facilitar la visión de las trazas.

La durabilidad de las trazas en minerales es realmente asombrosa, llegando a conservarse, en condiciones favorables, desde épocas tan tempranas como la creación del Sistema Solar. Por lo que se refiere al recuento de las trazas, éste puede realizarse aplicando una metodología puramente manual, o bien recurriendo a sistemas automatizados de recuento, entre los que podemos destacar ELBEK-Bildanalyse GmbH[538], AUTOSCAN[539] o TRACOS (Izerrouken y col., 2003). Uno de los principales inconvenientes de la utilización de trazas como método de detección es la gran variabilidad en la eficiencia que existe entre unos detectores y otros, incluso construidos con el mismo material. Es, por tanto, imprescindible la calibración del detector para poder extraer conclusiones sobre el número de trazas. La calibración del detector pasa por someter al material a un flujo conocido de iones de número atómico y energías similares a las que se ha visto sometido el material problema que se desea resolver.

[536] Los electrones debido a su bajo LET, no son susceptibles de proporcionar trazas en este tipo de detectores.
[537] Este tipo de polímero plástico suele emplearse en la elaboración de las lentes de contacto.
[538] http://www.firmenwissen.de/az/firmeneintrag/57078/4330076549/ELBEK_BILDANALYSE_GMBH.html
[539] http://www.autoscan.com.au/applications.html

REFERENCIAS

Al-Adili, A., Hambsch, F.J., Bencardino, R., Pomp, S., Oberstedt, S., Zeynalov, S. (2012) On the Frisch-grid signal in ionization chambers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **671**, 103-107.

Akimov, D., Bewick, A. Davidge, D., Dawson, J., Howard, A.S., Ivaniouchenkov, I., Jones, W.G., Joshi, M., Kudryavtsev, V.A., Lawson, T.B., Lebedenko, V., Lehner, M.J., Lightfoot, P.K., Liubarsky, I., Luscher, R., McMillan, J.E., Peak, C.D., Quenby, J.J., Spooner, N.J.C, Sumner, T.J., Tovey, D.R., Ward, C.K. (2002) Measurements of scintillation efficiency and pulse shape for low energy recoils in liquid xenon. *Physics Letters B* **524**, 245-251.

Bigu, J. (1992) Design and operation of an automated beta-particle counting system for the measurement of ^{220}Rn (and ^{222}Rn) progeny. *Applied Radiation and Isotopes* **43**(3), 443-448.

Binns, W.R., Israel, M.H., Klarmann, J., Scarlett, W.R., Stone, E.C., Waddington, C.J. (1981) The UH-nuclei cosmic ray detector on the third high energy astronomy observatory. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **185**(1-3), 415-426.

Bross, A.D. (1990) Development of intrinsic IPT scintllator. *Nuclear Instruments and Methods Physics Research A* **295**, 315-322.

Chaminade, J.P., Viraphong, O., Guillen, F., Fouassier, C., Czirr, B. (2001) Crystal growth and optical properties of new neutron detectors Ce^{3+}:$Li_6R(BO_3)_3$ (R=Gd, Y). *IEEE Transactions on Nuclear Science* **48**(4), 1158-1161.

Charpak, G., Sauli, F. (1979) Multiwire proportional chambers and drift chambers. *Nuclear Instruments and Methods* **162**, 405-428.

Chepel, V.Y., Lopes, M.I., Araújo, H.M., Ferreira Marques, R., Policarpo, A.J.P.L. (1995) Liquid xenon multiwire chamber for positron tomogaphy. *Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **267**(1-3), 58-61.

Dahalbom, M., Mandelkern, M.A., Hoffman, E.J., Ricci, A.R., Barton, J.B., Iwanczyk, J.S., Dabrowski, A.J. (1985) Hybrid mercuric iodide (HgI_2)-Gadolinium orthosilicate (GSO) detector for PET. *IEEE Transactions on Nuclear Science* **32**(1), 533-537.

De Coster, W., Brijs, B., Vandervorst, W., Burger, P. (1992) Heavy-ion irradiation effects on passivated implanted planar silicon detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **64**(1-4), 287-291.

Evans, D.B., Rank, K.B., Sharma, S.K. (2002) A scintillation proximity assay for studying inhibitors of human tau protein kinas II/cdk5 using a 96-well format. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods* **50**, 151-161.

Hajek, M., Berger, T., Schöner, W. (2000) Comparison of measurements with active and passive Borner sphere spectrometers. *Transactions of the American Nuclear Society TRANSAO* **83**, 263-265.

Hansen, W.L., Goulding, F.S. (1964) Oxide-passivated silicon p-n junction particle detectors. *Nuclear Instruments and Methods* **29** (2), 245-347.

Hötzl, H., Winkler, R. (1984) Experiences with large-area frisch grid chambers in low-level alpha spectrometry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **223**(2-3), 290-294.

Horiuchi, N. (1983) A tritium monitoring system using the coherent demodulation technique. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **217**(3), 479-482.

Ishibashi, H. (1989) Mechanism of luminescence from a cerium-doped gadilinium orthosilicate (Gd_2SiO_5) scintillator. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **294**(1-2), 271-277.

Izerrouken, M., Skvarc, J., Ilic,R. (2003) A wide energy range personnel neutron dosimeter. *Radiation Measurements* **37**(1), 21-24.

Knickelbein, M.B., Root, J.W., Hurlbut, C.R. (1982) A plastic scintillation counter for applications in radio-gas chromatography. *Nuclear Instruments and Methods* **216**, 121-125.

Knitel, M.J., Dorenbos, P., de Haas, J.T.M., van Eijk, C.W.E. (1996) $LiBaF_3$, a thermal neutron scintillator with optimal n-g discrimination. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **374**(2), 197-201.

Konishi, D., Uozumi, Y., Yoshida, H., Matoba, M. (1999) Response of GSO scintillator to thermal neutrons. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **420**(3), 467-472.

Kulkarni, P.V., Anderson, J.A., Antich, P.P., Prior, J.O., Zhang, Y., Fernando, J., Contantinescu, A., Goomer, N.C., Parkey, R.W., Fenyves, E., Chaney, R.C., Strivastava, S.C., Mausner, L.F. (1993) New approaches in medical imaging using plastic scintillating detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **79**, 921-925.

L'Annuziata, M. (2003) Handbook of radiactivity analysis (Academic Press, San Diego) p. 125.

Martins, J.A., Seixas, J., Oliveira, M.J., Maio, A., Pouzada, A.S. (2003) Optical properties of ijection-modeled polystyrene scintillators. II. Distribution of dopants. *Journal of Applied Polymer Science* **88**(11), 2714-2718.

Oetliker, M. (1993) Reponse of a passivated implanted planar silicon (PIPS) detector for heavy ions with energies between 25 and 360 keV. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **337**(1), 145-148.

Osborne, R.V., Hill, C.R. (1964) High resolution alpha particle spectroscopy at very low specific activities. *Nuclear Instruments and Methods* **29**(1), 101-106.

Park, Y.W., Cummings, R.T., Wu, L., Zheng, S., Cameron, P.M., Woods, A., Zaller, D.M., Marcy, A.I., Hermes, J.D. (1999) Homogeneous proximity tyrosine kinase assays: scintillation proximity assay versus homogeneous time-resolved fluorescence. *Analytical Biochemistry* **269**(1), 94-104.

Rachinhas, P.J.B.M., Simoes, P.C.P.S., Lopes, J.A.M., Dias, T.H.V.T., Morgado, R.E., dos Santos, J.M.F., Stauffer, A.D., Conde, C.A.N. (2000) Simulation and experimental results for the detection of conversion electrons with gas proportional scintillation counters. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **441**(3), 468-478.

Reeder, P.L. (1994) Neutron detection using GSO scintillator. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **340**(2), 371-378.

Reeder, P.L., Bowyer, S.M. (2002) Calibration of $LiBaF_3$:Ce scintillator for fission spectrum neutrons. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **484**(1-3), 469-485.

Ryan, J.M., Castaneda, C.M., Holslin, D., Macri, J.R., McConnelll, M.L., Romero, J.L., Wunderer, C.B. (1999) A scintillationg plastic fiber tracking detector for neutron and proton imaging and spectroscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **442**, 49-53.

Saito, N., Suzuki, I.H. (1999) Absolute fluence rates of soft x-rays using a double ionization chamber. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **101-103**, 33-37.

Sauli, F., Sharma, A. (1999) Micropattern gaseous detectors. *Annual Review of Nuclear and Particle Science* **49**, 341-388.

Semkow, T.M., Parekh, P.P., Schwenker, C.D., Dansereau, R., Webber, J.S. (1994) Efficiency of the Lucas scintillation cell. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **353** (1-3), 515-518.

Senchishin,V.G., Vasilchuk, V.L., Borisenko, A.Y., Lebedev, V.N., Adadurov, A.F., Khlapova, N.P., Titskaja, V.D., Koba, V.S., Pelipyagina, L.E., Miroshnichenko, L.A., Leman, V.E., Osadchenko, V.N., Kluban, N.A., Shydlovskij, V.G., Mitsaj, L.I.(2000) Manofacture and study of new polystyrene scintillators. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics* **3**(2), 223-226.

Silk, E.C.H., Barnes, R.S. (1959) Examination of fission fragment tracks with an electron microscope. *Philosophical Magazine* **4** (44), 970-972.

Spector, G.B., McCollum, T. (1991) Scintillator fiber optic long counter for neutron detection. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **309**(1-2), 303-317.

Spector, G.B., McCollum, T. (1992) Advances in lithium-loaded glass scintillator fiber development. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **313**(2), 373-376.

Tanaka, M., Dove, T., Hitachi, A., Kato, T., Kikuchi, J., Masuda, K., Muakami, T., Nishikido, F., Okada, H., Ozaki, K., Shibamura, E., Yoshihira. E. (2001) LET dependence of scintillation yields in liquid xenon. *Nuclear Instruments and Methods in Physical Research A* **457**, 454-463.

Tokanai, F., Morimoto, K., Oku, T., Ino, T., Suzuki, J., Ikeda, T., Ootani, W., Otani, C., Sato, H., Shimizu, H.M., Kiyanagi, Y., Hirota, T. (2000) Cold neutron imaging detection with a GSO scintillator. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **452**(1-2), 266-272.

Tutin, G.A., Ryzhov, I.V., Eismont, V.P., Kireev, A.V., Condé, H., Elmgren, K., Olsson, N., Renberg, P.U. (2001) An ionization chamber with Frisch grids for studies of high-energy neutron-induced fission. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **457**, 646-652.

Turlais, F., Hardcastle, A., Rowlands, M., Newbatt, Y., Bannister, A., Kouzarides, T., Workmman, P., Aherne, G.W. (2001) High-throughput screening for identification of small molecule inhibitors of histone acetyltransferases using scintillation microplates (FlashPlate). *Analytical Biochemistry* **298**(1), 62-68.

Walton, J.T., Haller, E.E. (1983) Silicon radiation detectors- materials and applications. *MRS Proceeding*s **16**, 141-161.

Wagner, V., Kugler, A., Pachr, M., Sumbera, M., Taranenko, A., Hlavác, S., Lorencz, R., Wohlgemuth, R., Simon, R.S. (1996) Detection of relativistic neutrons by BaF_2 scintillators. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **394** (3), 332-340.

Yang, C., Jamieson, D.N., Hearne, S.M., Pakes, C.I., Rout, B., Gauja, E., Dzurak, A.J., Clark, R.G. (2002) Ion-beam-induced-charge characterization of particle detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **190**, 212-216.

Yoshida, M., Oishi, T., Honda, T., Torii, T. (1996) A calibration technique for gas-flow ionization chambers with short half-lived rare gases. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **282**(2-3) 441-446.

Young, D.A. (1958) Etching of radiation damage in lithium fluoride. *Nature* **182**, 375-377.

Zikovsky, L., Roireau, N. (1990) Determination of radon in water by argon purging and alpha counting with a proportional counter. *Applied Radiation and Isotopes* **41**(7), 679-681.

Apéndice C

ESPECTROMETRÍA DE MASAS

Contrariamente a los espectrómetros de radiaciones ionizantes, que han experimentado poca o ninguna evolución en las dos últimas décadas, la espectrometría de masas ha progresado espectacularmente, desarrollando instrumentación completamente innovadora. Mencionaremos, por ejemplo, las fuentes de iones a presión atmosférica (APPI, ESI, DESI, DART), que han permitido el análisis de muestras (especialmente biológicas) en condiciones ambientales, sin necesidad de recurrir al vacío. Asimismo, son de destacar como trabajos innovadores el desarrollo del analizador de masas Orbitrap (Makarov, 2000; Makarov y Scigelova, 2010) o el uso de la reflectrometría electrostática en los espectrómetros de masas de tiempo de vuelo.

C.1. PRINCIPIOS DE LA ESPECTROMETRÍA DE MASAS

Un espectrómetro de masas siempre contiene los siguientes componentes esenciales: (1) una vía de acceso que permite introducir la muestra en una cámara, en donde una fuente de ionización produce iones en la muestra, (2) uno o varios analizadores de masas que permiten separar los iones de distintas relaciones masa/carga, (3) uno o varios detectores con objeto de contar los iones que surgen del último analizador y (4) un ordenador o procesador de datos que genera el espectro. El espectro de masas resultante suele representarse como relación masa/carga (z/m) en el eje de abcisas y abundancia relativa en el eje de ordenadas. La carga z se expresa en unidades de la carga del electrón ($1{,}602\times10^{-19}$ C), mientras que la masa se expresa en unidades de masa atómica (1 Da=$1{,}661\times10^{-27}$ kg). De esta forma, la relación masa/carga tiene unidades Thomson (1 Th=$1{,}036\times10^{-8}$ kg C^{-1}). Uno de los aspectos que influyen en el espectro de masas es la proporción isotópica de cada uno de los átomos que componen la molécula. Por ejemplo, si analizamos en un espectrómetro de masas de precisión una muestra de cloroetano (C_2H_6Cl), la relación masa/carga no será igual si la molécula es $C_2H_6{}^{35}Cl$ o es $C_2H_6{}^{37}Cl$.

Los espectrómetros de masas deben funcionar en condiciones de alto (de 0,1 a 10^{-7} Pa) o ultra-alto vacío (menores que 10^{-7} Pa) para evitar las colisiones de los iones con las moléculas de aire.

C.2. FUENTES DE IONES

El objeto de las fuentes de iones es la ionización de las moléculas o átomos de la muestra. En la mayoría de los casos se recurre a convertir la muestra (total o parcialmente) en gas, para de esta forma poder emplear la ionización mediante electrones, la ionización química o la ionización mediante campo eléctrico intenso. Si la muestra a estudiar puede disolverse en un líquido en forma de analito, se recurre a la nebulización y al análisis a presión atmosférica. Si la muestra es insoluble, ésta se incorpora a una matriz sólida o de fluido viscoso, la cual puede sometese a irradiación de partículas o radiación electromagnética energética para conseguir la desorción de los iones de la superficie. La desorción también puede conseguirse empleando un láser.

Los mecanismos de ionización en la fuente de iones son variados: por ionización electrónica, por captura electrónica[540], mediante protonización, por deprotonización, por la formación de aductos o por transferencia de carga en el paso de materia condensada a gas.

La ionización mediante electrones (Electron Ionization, EI) se produce por la colisión de electrones con las moléculas del gas. Suele tener el inconveniente de inducir la fragmentación de las moléculas. Para producir los electrones, normalmente se emplea un filamento a temperatura elevada. Los electrones así producidos se aceleran, haciéndolos atravesar una cámara en donde se encuentra la muestra en forma de gas. El nivel de ionización molecular depende de la energía del electrón. Este suele presentar un máximo, el cual se sitúa en torno a 70 eV para moléculas orgánicas.[541] Puesto que energías entre 10 y 20 eV son suficientes para ionizar las moléculas orgánicas, este exceso de energía, hasta 70 eV, se traduce en la fragmentación de las moléculas, lo cual, lejos de ser un inconveniente, puede contribuir a dilucidar la estructura de la molécula. En promedio, en las condiciones de máxima ionización suelen ionizarse un 1‰ de las moléculas que entran en la cámara, aunque, evidentemente esta proporción varía proporcionalmente con la presión del gas y la intensidad del haz de electrones. En caso de trabajar con una muestra de tipo orgánico, además del proceso de ionización directa por los electrónes del haz, pueden producirse algunas ionizaciones adicionales de índole químico. Una de las más comunes es la transferencia de protones. En esencia, un ion AH+ puede transferir un protón a una molécula B, convirtiéndola en BH+. Otros procesos químicos frecuentes son: la formación de iones aductos (o asociación de dos o más moléculas en una sola), la ionización química por transferencia de carga (o ionización favorable valiéndose de la ayuda de un gas noble, monóxido de carbono o nitrógeno que se combina con el gas muestra[542]), la ionización por reactividad química con iones como el CH_3^+ o el CH_5^+ (producidos al añadir pequeñas cantidades de metano a la muestra con objeto de conseguir un efecto catalítico[543]) y la formación de iones negativos (por la captura de electrones térmicos resultantes de las ionizaciones).

Otra técnica de ionización de muestras en fase gaseosa considera la aplicación de campos eléctricos intensos, en la que se aplican diferencias de potencial de entre 8 y 12 kV (Field Ionization, FI). Este método de ionización puede perfeccionarse, en el caso de que se deseen ionizar moléculas no polares de elevado peso atómico (polímeros), impregnado la muestra en un filamento de wolframio con microagujas de carbono. En este caso, la ionización de las moléculas de la muestra tiene lugar por desorción (Field Desorption, FD) en las microagujas de carbono (Beckey, 1977). En otra técnica de ionización, empleada en espectrometría de masas de iones secundarios (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS), la muestra (generalmente en fase sólida) se bombardea empleando iones primarios o átomos neutros (Fast Atom bombardment, FAB), para arrancar de ésta iones secundarios. Si los átomos o iones primarios son muy masivos (^{252}Cf) y con energías del orden del MeV, puede producirse la desorción en la muestra permitiendo la observación de moléculas de peso molecular muy elevado (McNeal y Macfarlane, 1981). En general, tanto la desorción por campos eléctricos intensos, como la desorción por iones secundarios parece haberse sustituido por la desorción láser (LD). En este caso, se focalizan los pulsos de un láser pulsado (10^6-10^{10} W cm^{-2}) en un área de 10^{-3}-10^{-4} cm^2 de la muestra en fase sólida, creando un plasma de iones y moléculas neutras. Un perfeccionamiento de la técnica, que permite el análisis de moléculas de elevado peso molecular, es la ionización por desorción láser asistida por una matriz (Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization, MALDI) (Stump y col., 2002). La forma de operar de MALDI comprende varias etapas. En primer lugar, la muestra se disuelve en una disolución (matriz) que contiene unas pocas moléculas orgánicas que absorben la luz láser. A continuación, el disolvente se evapora, quedando un depósito de analito cristalizado dopado con la matriz.

[540] Esta captura es de tipo atómico, no nuclear, como sucede en la desintegración radiactiva por captura electrónica.
[541] Para átomos de helio, este máximo se sitúa en torno a los 100 eV.
[542] Este efecto suele emplearse en contadores de ionización de gas para la detección de partículas ionizantes, aunque no es muy frecuente en espectrometría de masas.
[543] Un efecto similar puede conseguirse con isobutano o metano.

Posteriormente, se somete a luz láser, que produce la sublimación de la matriz, portando parte del analito. Como consecuencia, la matriz transfiere un protón a las moléculas de analito, después de un proceso de desolvatación, con lo que consigue ionizarlas (Zenobi y Knochenmuss, 1998). Una técnica de ionización más reciente es la denominada termoespray (ThermoSpray, TS). En este método, propuesto por primera vez por Vestal (1983), la muestra disuelta en un líquido pasa por un capilar, que después de calentarse, pasa a pulverizarse en la cámara de vacío. La ionización de las moléculas de analito se consigue por desorción en la superficie de las microgotas, mediante la aplicación un campo eléctrico intenso.

La ionización a presión atmosférica reúne un conjunto de técnicas: la ionización química a presión atmosférica (Atmospheric Pressure Chemical Ionization, APCI) (Carroll y col., 1975), la ionizacion por electroespray (ElectroSpray Ionization, ESI) (Fenn y col., 1989), ionización por fotoionización a presión atmosférica (Atmospheric Pressure PhotoIonization, APPI) (Laiko y col., 2000; Robb y col., 2000), ionización por desorción con electroespray (Desorption Electrospray Ionization, DESI) (Takats y col., 2004) y análisis directo en tiempo real (Direct Analysis in Real Time, DART) (Cody y col., 2005).

Las fuentes de iones descritas anteriormente se aplican fundamentalmente a muestras de compuestos orgánicos. Por tanto, en lo que se refiere a su aplicación en Bienes de Interés Cultural, podrían ser de utilidad, por ejemplo, para el análisis de barnices en Obras de Arte. En el caso de compuestos inorgánicos volátiles, la técnica preferida es la ionización mediante electrones (EI), mientras que, en el caso de compuestos no volátiles suelen emplearse otras técnicas como la ionización secundaria (Secondary Ionization, SI), la ionización por electrospray (ESI), desorción por campo eléctrico intenso (FD), bombardeo con átomos neutros rápidos (FAB) o desorción láser (LD). Éstas técnicas serían aplicables, por ejemplo, para análisis de objetos metálicos de origen arqueológico o en Petrología y Mineralogía.

En la mayoría de dataciones, tanto arqueológicas como geológicas, resulta imprescindible analizar en muestras de compuestos inorgánicos pequeñas cantidades de elementos (trazas) o isótopos o medir la proporción de radionucleidos de periodo se semidesintegración largo (Becker, 2003; Hou y Roos, 2007). Para determinar la proporción de trazas de isótopos suelen emplearse otras técnicas de ionización complementarias, como es el caso de la ionización térmica (en Thermal Ionization Mass Spectrometry, TIMS) (Duan y col., 1997), la ionización por descargas intermitentes (en Spark Source Mass Spectrometry, SSMS) (Beske y col., 1981), la ionización por descarga incandescente (en Glow Discharge Mass Spectrometry, GDMS) (King y col., 1995) y la ionización por acoplamiento inductivo en plasmas (en Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS) (Taylor, 2000; Becker, 2005).

Las fuentes de iones en TIMS consisten en un filamento (de wolframio, platino o renio), sobre el que se deposita la muestra. Al calentar el filamento a temperatura elevada, los iones se forman por transferencia de electrones de los átomos de la muestra al filamento (formando iones positivos) o del filamento a los átomos de la muestra (formando iones negativos). La eficiencia de ionización puede variar entre un 1% y un 10% dependiendo de la composición de la muestra a analizar. Johnson y col. (1973) han podido mejorar el rendimiento de este tipo de fuentes de iones con el desarrollo de la denominada cámara de ionización térmica (Thermal Ionization Cavity, TIC) (Johnson y col., 1973). Las fuentes de iones de SSMS emplean descargas eléctricas intermitentes para desorber e ionizar muestras sólidas. Para producir las descargas se somete a dos electrodos a corta distancia a una corriente pulsada de frecuencia del orden del MHz. En el caso de muestras metálicas, puede construirse un electrodo de este material. En caso de ser de otro material, puede mezclarse con grafito e incorporarse a uno de los electrodos. En este tipo de fuentes suelen generarse iones positivos de carga múltiple. Las fuentes de iones en GDMS contienen un cátodo y un ánodo en una cámara con un gas (generalmente argón) a baja presión (entre 13 y $1{,}3\times10^3$ Pa). La muestra en fase sólida se adhiere al cátodo. Después de aplicar una corriente continua intensa, se establece un flujo de electrones del gas hacia el ánodo y de iones de argón hacia el cátodo. Los

iones de argón, bombardean el cátodo transfiriendo su energía a los átomos de la muestra, los cuales son arrancados mayoritariamente en forma de átomos neutros. Estos últimos son transferidos a la zona de descarga incandescente, producida por dos electrodos en corriente continua (1 kV, 5 mA), donde se transforman en iones. En las fuentes de iones de ICP-MS la muestra se pulveriza en un plasma producido por acoplamiento inductivo. Para producir el acoplamiento inductivo se emplea un solenoide sometido a una corriente intensa (2 kW) de alta frecuencia (40 MHz). Este solenoide rodea un tubo de cuarzo por el que fluye gas argón. La misión del acoplamiento inductivo es acelerar iones de gas argón previamente generados por descargas eléctricas y multiplicar, mediante colisiones con el argón neutro, el número de iones de argón. Las colisiones de los átomos de argón pueden elevar la temperatura del plasma hasta los 10.000ºC, lo que requiere la refrigeración del tubo de cuarzo mediante un flujo rápido de gas argón en la parte externa del tubo. La muestra se pulveriza sobre el plasma, produciéndose la ionización instantánea de los átomos de la muestra con una eficiencia cercana al 100%, debido a la elevada temperatura del plasma.

C.3. ANALIZADOR DE MASAS

Una vez la fuente de iones ha producido iones de distinto tipo, el siguiente paso es separar los iones de masa diferente (en realidad de distinta relación masa/carga). Este proceso se lleva a cabo en el denominado analizador de masas. Existen diferentes tipos de analizadores de masas (los cuadrupolares, las trampas de iones y los de tiempo de vuelo). Sin embargo, todos ellos están basados en campos el éctricos y magnéticos estáticos y dinámicos, que pueden presentarse aislados o combinados.

El analizador de masas típico es el analizador magnético, consistente en un campo magnético intenso y uniforme, perpendicular a la dirección de desplazamiento del ion. El campo magnético es capaz de curvar la trayectoria del ion, dependiendo el radio de curvatura de la masa, la carga y la velocidad del ion, así como de la intensidad del campo magnético. De esta forma, ajustando la intensidad del campo magnético de forma adecuada, es factible seleccionar iones de una determinada relación masa/carga.

El analizador cuadrupolar basa la separación de iones en la estabilidad de las trayectorias descritas por los iones en campos eléctricos oscilantes. El cuadrupolo consiste en cuatro barras paralelas al eje *Z*, que alternan cargas positivas y negativas. Si el potencial aplicado a las barras es oscilante, los iones que, en principio entran en la dirección del eje Z, se ven sometidos a fuerzas oscilantes en las direcciones del eje *X* y el eje *Y*, de forma que sólo determinadas áreas, dependiendo de la relación masa/carga del ion, serán estables (March y Hughes, 1989). Teóricamente, la mayor relación masa/carga detectable en este tipo de analizadores es de 4.000 Th. No es infrecuente que los espectrómetros de masas con este tipo de analizadores, que tienen la ventaja de no depender de la energía cinética del ion, cuenten con varios cuadrupolos en tandem.

Los analizadores de trampas de iones emplean un campo eléctrico cuadrupolar oscilante para conseguir el almacenamiento de iones en una trayectoria en forma de ocho. Posteriormente, aplicando un campo eléctrico con una frecuencia de resonancia adecuada se consigue que iones de determinada masa abandonen la trayectoria para su posterior detección (Todd, 1991). Como caso particular de este tipo de trampas de iones ha surgido la espectrometría de masas mediante la trasformada de Fourier de la resonancia ciclotrón de los iones (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry, FTICR-MS) (Marshall y col., 1998). Un avance significativo en el concepto de trampas de iones es el Orbitrap. Este tipo de analizadores continen dos electrodos, uno interno y otro externo, de forma similar a un balón de rugby. Los iones se inyectan con energías del orden del keV y describen espirales alrededor del electrodo central, por un lado, gracias a la forma intrincada del electrodo, y por otro, debido a la aplicación de una corriente continua entre los dos electrodos (Hu y col., 2005).

En los analizadores de tiempo de vuelo, los iones se aceleran, en una primera fase, aplicando un campo eléctrico, para posteriormente pasar a una zona libre de interferencias de campos electricos. La relación masa/carga de los iones se determina midiendo el tiempo que invierten en atravesar la zona libre de interferencias, en cuyo extremo opuesto se encuentra el detector (Weickhardt y col., 1996). Una de las ventajas de este tipo de analizadores es la posibilidad de medir iones de masa muy elevada, por encima de los 300 kDa (Moniatte y col., 1996). Una forma de incrementar la resolución de este tipo de analizadores es aplicando un campo eléctrico retardado que actúa sobre los iones como un espejo, con lo que realizan un recorrido de ida y vuelta. Esta técnica se denomina reflectrometría electrostática (Mamyrin, 2001). Una mejora significativa de este tipo de analizadores es la denominada extracción ortogonal, propuesta por Dawson y Guilhaus (1989), la cual emplea un reflectrómetro en dos etapas. El uso de varios reflectrómetros simultaneamente ha permitido el diseño de multitud de analizadores de distinta geometría, que pueden emplearse como espectrómetro o como separador (Casares y col., 2001; Ishida y col., 2005; Toyoda y col., 2003; Satoh y col., 2011).

C.4. DETECTORES DE IONES

La misión esencial de los detectores de iones es transformar la energía de los iones en una corriente eléctrica proporcional a su abundancia. La familia de detectores empleados en espectrometría de masas es bastante grande (las copas de Faraday, los multiplicadores de electrones, las placas microcanal, las cámaras de ionización, los detectores de semiconductor, los detectores de tiempo de vuelo, los detectores ion-fotón o detectores electro-opticos y los detectores Orbitrap). Puesto que la corriente de iones procedentes del analizador de masas es bastante reducido (por lo general, entre 10^{-18} y 10^{-15} A) es frecuente la utilización de un amplificador de corriente. En los últimos años, la utilización de la espectrometría de masas para el análisis de biomoléculas ha impulsado el desarrollo de detectores específicos para iones de macromoléculas (macroiones). Entre ellos destacamos los detectores inductivos (Westphall y Smith, 2006), los detectores criogénicos (Frank y col., 1997; Frank, 2000; Uchaikin y col., 2002; Kraus, 2002) y los detectores ópticos (Peng y col., 2004).

Las copas de Faraday son esencialmente cilindros metálicos con un pequeño orificio, por el que entra el haz de iones, los cuales se encuentran conectados a tierra a través de resistencias. Los iones que entran en el cilindro se neutralizan captando o cediendo electrones, lo que produce una corriente eléctrica a través de la resistencia. Los multiplicadores de electrones consisten en varios dinodos en serie que multiplican los electrones producidos al impactar un ion con el primer dinodo. Las placas microcanal (Micro-Channel Plates, MCP) son esencialmente láminas de material ultrarresistente constituidas por multitud de microtubos que desempeñan, cada uno de ellos, la función de dinodos. En los detectores ion-fotón[544], los iones colisionan con un dinodo que produce electrones, los electrones así producidos colisionan con una lámina de material fosforescente[545] del que resultan fotones, que son detectados con un fotomultiplicador. El detector ion-fotón más conocido es el denominado de Daly. Los detectores Orbitrap están formados por dos placas metálicas paralelas, próximas a la trayectoria de los iones en el analizador de masas, y que son capaces de detectar los iones a partir de la corriente imagen que se produce en el circuito que conecta las placas. Para obtener el espectro de masas debe recurrirse a la trasformada de Fourier de la corriente imagen (Fourier Transform Orbitrap, FTO) (Amster, 1996).

[544] Los detectores ion-fotón también se conocen con el nombre de detectores electro-opticos (Electro-Optical Ion Detectors, EOID)

[545] Un material fosforenscente, o fósforo, empleado en la detección de rayos x es el P43 (oxisulfuro de gadolinio dopado con terbio (Faruqi y Tyrell, 1999). HAMAMATSU ha desarrollado recientemente la unidad de detección de electrones H8770, que utiliza un fósforo de respuesta rápida: http://sales.hamamatsu.com/assets/pdf/parts_H/H8770.pdf.

C.5. ESPECTROMETRÍA DE MASAS Y CROMATROGRAFÍA

En el caso de que se emplee la espectrometría de masas para el análisis de compuestos orgánicos complejos, el espectrómetro de masas se encuentra acompañado de un sistema de separación denominado cromatógrafo. De la asociación de las dos técnicas han surgido la cromatografía de gases (Gas Chromatography, GC), la cromatografía de líquidos (Liquid Chromatography, LC) y la electroforesis capilar (Capillary Electrophoresis, CE). Como artículos descriptivos de las técnicas de separación disponibles en la actualidad mencionaremos el de Marriott y col. (2001) y el de Mastovska y Lehotay (2003) en cromatografía de gases, el de Romijn y col. (2003) en cromatografía de líquidos y el de Cai y Henion (1995) y Desiderio y col. (2010) en electroforesis capilar.

REFERENCIAS

Amster, I.J. (1996) Fourier transform mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry* **31**, 1325-1337.

Beckey, H.D. (1977) Principles of field ionization and field desorption in mass spectrometry (Pergamon Press, Oxford).

Becker, J.S. (2003) Mass spectrometry of long-lived radionuclides. *Spectrochimica Acta B* **58**(10), 1757-1784.

Becker, J.S. (2005) Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and laser ablation ICP-MS for isotope analysis of long-lived radionuclides. *International Journal of Mass Spectrometry* **242**(2-3), 183-195.

Beske, H.E., Hurrie, A., Jochum, K.P. (1981) Part I. Principles of spark source mass spectrometry. *Journal of Analytical Chemistry* **309**(4), 258-261.

Cai, J., Henion, J. (1995) Capillary electrophoresis-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* **703**, 667-692.

Carroll, D.I., Dzidic, I., Stillwell, R.N., Haegele, K.D., Horning, E.C. (1975) Atmospheric pressure ionization mass spectrometry. Corona discharge ion source for use in a liquid chromatograph-mass spectrometer-computer analytical system. *Analytical Chemistry* **47**(14), 2369-2373.

Casares, A., Kholomeev, A., Wollnik, H. (2001) Multipass time-of-flight mass spectrometers with high resolving powers. *International Journal of Mass Spectrometry* **206**, 267-273.

Cody, R.B., Laramee, J.A., Dupont Durst, H. (2005) Versatile new ion source for the analysis of materials in open air under ambient conditions. *Analytical Chemistry* **77**, 2297-2302.

Dawson, J.H.J., Guilhaus, M. (2005) Orthogonal-acceleration time-of-flight spectrometer. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **3**(5), 155-159.

Desiderio, C., Rossetti, D.V., Iavarone, F., Messana, I., Castagnola, M. (2010) Capillary electrophoresis- mass spectrometry: recent trends in proteomics. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **53**(5), 1161-1169.

Duan, Y., Chamberlin, E.P., Olivares, J.A. (1997) Development of a new high-efficiency thermal ionization source for mass spectromety. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **161**(1-3), 27-39.

Faruqi, A.R., Tyrell, G.C. (1999) Evaluation of gadolinium oxysulphide (P43) phosphor used in CCD detector for electron microscopy. *Ultramicroscopy* **76**, 69-75.

Fenn, J.B., Mann, M., Meng, C.K., Wong, S.F., Whitehouse, C.M. (1989) Electrospray ionization for mass spectrometry of large biomolecules. *Science* **246**, 64-71.

Frank, M., Mears, C.A., Labov, S.E., Benner, W.H. (1997) Ultra-high mass mass spectrometry with charge discrimination using cryogenic detectors. Patent US005994694A.

Frank, M. (2000) Mass spectrometry with cryogenic detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **444**(1-2), 375-384.

Hou, X., Roos, P. (2008) Critical comparison of radiometric mass spectrometric methods for the determination of radionuclides in environmental, biological and nuclear waste samples. *Analytica Chimica Acta* **608**(2), 105-139.

Hu, Q., Noll, R.J.,Li, H., Makarov, A., Hardman, M., Cooks, R.G. (2005) The Orbitrap: a new mass spectrometer. *Journal of Mass Spectrometry* **40**, 430-443.

Ishida, Y., Wada, M., Wollnik, H. (2005) A multi-reflection time-of-flight mass spectrometer for mass measurements of short-lived nuclei. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **241**(1-4), 983-985.

Johnson, P.G., Bolson, A., Henderson, C.M. (1973) A high temperature ion source for isotope separations. *Nuclear Instruments and Methods* **106**(1), 83-87.

King, F.L., Teng, J., Seiner, R.E. (1995) Glow discharge mass spectrometry: trace element determination in solid samples. *Journal of Mass Spectrometry* **30**, 1061-1075.

Kraus, H. (2002) Cryogenic detectors and their application to mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry* **215**(1), 45-58.

Laiko, V.V., Baldwin, M.A., Burlingame, A.L. (2000) Atmospheric pressure matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry. *Analytical Chemistry* **72**(4), 652-657.

Makarov, A. (2000) Electrostatic axially harmonic orbital trapping: a high-performace technique of mass analysis. *Analytical Chemistry* **72**(6), 1156-1162.

Makarov, A., Scigelova, M. (2010) Coupling liquid chromatography to Orbitrap mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* **1217**(25), 3938-3945.

Mamyrin, B.A. (2001) Time-of-flight mass spectrometry (concepts, achievements, and prospects). *International Journal of Mass Spectrometry* **206**(3), 251-266.

McNeal, C.J., Macfarlane, R.D. (1981) Observation of a fully protected oligonuclotide dimer at m/z 12637 by californium-252 plasma desorption mass spectrometry. *Journal of the American Chemical Society* **103**(6), 1609-1610.

March, R.E., Hughes, R.J. (1989) Quadrupole storage mass spectrometry (John Wiley & Sons, Nueva York).

Marshall, A.G., Hendrickson, C.L., Jackson, G.S. (1998) Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Mass Spectrometry Reviews* **17**, 1-35.

Mastovska, K., Lehotay, S.J. (2003) Practical approaches to fast gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* **1000**, 153-180.

Marriot, P.J., Shellie, R., Cornwell, C. (2001) Gas chromatographic technologies for the analysis of essential oils. *Journal of Chromatography A* **936**, 1-22.

Moniatte, M., van der Goot, F.G., Buckley, J.T., Pattus, F., van Dorsselaer, A. (1996) Characterisation of the heptameric pore-forming complex of the Aeromonas toxin aerolysin using MALDI-TOF mass spectrometry. *FEBS Letters* **384**(3), 269-272.

Peng, W.P., Cai, Y., Chang, H.C. (2004) Optical detection methods for mass spectrometry of macroions. *Mass Spectrometry Reviews* **23**(6), 443-465.

Robb, D.B., Covey, T.R., Bruins, A.P. (2000) Atmospheric pressure photoionization: an ionization method for liquid chromatography-mass spectrometry. *Analytical Chemistry* **72**(15), 3653-3659.

Romijn, E.P., Krijgsveld, J., Heck, A.J.R. (2003) Recent liquid chromatographic-(tandem) mass spectrometry applications in proteomics. *Journal of Chromatography A* **1000**(1-2), 589-608.

Sathoh, T., Sato, T., Kubo, A., Tamura, J. (2011) Time-of-flight mass spectrometer with high precursor ion selectivity employing spiral ion trajectory and improved offset parabolic reflectron. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **22**(5), 797-803.

Stump, M.J., Fleming, R.C., Gong, W. Jaber, A.J., Jones, J.J., Surber, C.L.,Wilkins, C.L. (2002) Matrix-asisted laser desorption mass spectrometry. *Applied Spectroscopy Reviews* **37**, 275-303.

Takats, Z., Wiseman, J.M., Gologan, B., Cooks, R.G. (2004) Mass spectrometry sampling under ambient conditions with desorption electrospray ionization. *Science* **306**, 471-473.

Taylor, H. (2000) Inductively coupled plasma mass spectrometry (Academic Press, New York).

Todd, J.F.J. (1991) Ion trap mass spectrometer-past, present, and future. *Mass Spectrometry Reviews* **10**(1), 3-52.

Toyoda, M., Okumura, D., Ishihara, M., Katakuse, I. (2003) Multi-turn time-of-flight mass spectrometers with electrostatic sectors. *Journal of Mass Spectrometry* **38**(11), 1125-1142.

Uchaikin, S.V., Christ, P., Pröbst, F., Rutzinger, S. (2002) Fast cryodetector and SQUID read-out for mass spectrometry. *Physica C* **367**, 295-297.

Verentchikov, A.N., Yavor, M.I., Hasin, Y.I., Gavrik, M.A. (2005) Multireflection planar time-of-flight mass analyzer. II. High resolution mode. *Technical Physics* **50**(1), 82-86.

Vestal, M.L. (1983) Ionization techniques for nonvolatile molecules. *Mass Spectrometry Reviews* **2**(4), 447-480.

Weickhardt, C., Moritz, F., Grotemeyer, J. (1996) Time-of-flight mass spectrometry: state-of-the-art in chemical analysis and molecular science. *Mass Spectrometry Reviews* 15(3), 139-162.

Westphall, M.S, Smith, L.M. (2006) Inductive detection for mass spectrometry. Patent US7078679.

Zenobi, R., Knochenmus, R. (1998) Ion formation in MALDI mass spectrometry. *Mass Spectrometry Reviews* **17**(5), 337-366.

Apéndice D

NOCIONES BÁSICAS DE GEOFÍSICA

Debido al aislamiento del Espacio Exterior que proporciona la atmósfera y a la lentitud de los procesos geológicos, tendemos a pensar en la Tierra como una esfera mastodóntica que se desplaza lentamente en el Espacio. Sin embargo, la realidad es bien distinta. La Tierra no realiza movimientos tan escrupulosamente armónicos como pudiera pensarse. Para empezar, su forma no es completamente esférica. Por otro lado, aunque experimenta una rotación armónica de un giro diario, su eje de rotación sufre un movimiento de precesión. Además de los movimientos producidos por su interacción más directa con el Sol y la Luna, la Tierra tiene vida propia. Efectivamente, contiene una Biosfera que nace, crece y se reproduce, evolucionando con el devenir de los años, adaptándose a los cambios climáticos sobre los que influye el otro gran protagonista, que es la atmósfera. Por si fuera poco, la Tierra puede verse sometida, localmente, en la mayoría de los casos a movimientos sísmicos destructivos, a erupciones volcánicas, a fenómenos atmosféricos de carácter violento, al impacto de objetos exteriores como meteoritos; en fin, a una larga lista de fenómenos capaces de perturbar el devenir parsimonioso de nuestro planeta.

D.1. LA TIERRA EN EL SISTEMA SOLAR

Dentro del Sistema Solar podemos distinguir dos grandes grupos de planetas. El primer grupo lo constituyen 4 planetas de mayor densidad (Mercurio, Venus, Tierra, Marte) que el resto de planetas exteriores, de mucha menor densidad (Jupiter, Saturno, Unano, Neptuno). Dentro del primer grupo, destaca la Tierra por sus características especiales: atmósfera rica en oxígeno, agua líquida abundante en su superficie, abundancia de rocas con compuestos de sílice y presencia de un campo magnético intenso. Por su importancia, dentro del Sistema Solar, también podemos destacar, como nexo de unión de estos dos grupos de planetas, y aproximadamente a medio camino entre las órbitas de Marte y Júpiter, el Cinturón de Asteroides. Tampoco podemos olvidar a los satélites de los planetas. En el grupo de planetas interiores los satélites son poco abundantes, de forma irregular y con apariencia de asteroides capturados (con excepción de la Luna, el satélite de la Tierra). No ocurre así con los planetas exteriores, en los que los satélites son numerosos, y a los que suelen añadirse anillos de partículas, como los que pueden observarse en Saturno. La densidad media de los satélites de los planetas exteriores se sitúa generalmente por debajo de los 2 g cm^{-3}, indicando una composición rica en hielos procedentes de gases condensados (agua, metano).

Otro grupo de objetos del Sistema Solar, que describen órbitas elípticas alrededor del Sol, y que en ocasiones, colisionan con la Tierra, son los meteoritos. A pesar de su tamaño insignificante, comparativamente con el del Sistema Solar, son objetos de gran interés para la investigación de los orígenes del Sistema Solar, y de la composición de distintos planetas, satélites y asteroides. Existen distintas clases de meteoritos, aunque mayoritariamente poseen la particularidad de ser pétreos y contener en cierto grado hierro (hasta un 100%, en ocasiones). Muchos de los meteoritos pétreos contienen inclusiones redondeadas denominadas cóndrulos, de tamaño milimétrico, y de composición química distinta al resto del meteorito, que cuando cumple estas características se denomina condrita. La hipótesis más plausible sobre el origen de los cóndrulos es la condensación

directa de vapores procedentes de la nebulosa solar primigenia. Es por ello, que estos gránulos se encuentran únicamente en meteoritos, sin que se haya podido encontrar alguna estructura análoga en la Tierra. Dentro de las condritas, una subclase de estas, las denominadas condritas carbonatadas, resultan ser las que más se aproximan a la composición original de partículas y polvo en la nebulosa solar. No todos los meteoritos pétreos presentan cóndrulos. En cuyo caso se denominan acondritas.

Además del ya mencionado Cinturón de Asteroides entre las órbitas de Marte y Júpiter, debemos añadir el denominado Cinturón de Kuiper, más allá de la órbita de Neptuno. Entre los objetos de mayor tamaño de este Cinturón se encontrarían Plutón y Sedna (Brown y col., 2005). En último término mencionaremos los cometas, cuyo origen puede considerarse exterior al Sistema Solar, aunque, en último término, existan cometas que se dirijan al Sol en una órbita parabólica, o incluso en una órbita elíptica de gran excentricidad, como consecuencia de la intervención del campo gravitatorio de algún o algunos planetas del Sistema Solar. En este último grupo, podemos incluir al cometa Halley, con un periodo orbital relativamente corto de 76 años (Mendis, 1988).

D.2. LA COMPOSICIÓN DE LA TIERRA

Los elementos del Sistema Solar proceden de la nucleo-síntesis y se mezclaron, casi completamente en la nebulosa solar, antes de la formación de los planetas. Esta conclusión ha podido deducirse del estudio de códrulos en condritas carbonatadas. Los elementos más pesados que el hierro y la totalidad de elementos radiactivos naturales existentes en la actualidad se formaron como resultado de una supernova. Entre los elementos de los planetas interiores (Mercurio, Venus, Tierra, Marte) predominan los de número atómico múltiplo de 4, debido a la estructura eminentemente estable de los núcleos de ^{4}He. De esta forma, destacan por su abundancia los isótopos ^{16}O, ^{56}Fe, ^{24}Mn y ^{32}Si, con masas relativas del 31,5%, 30,3%, 15,4% y 14,2%, quedando un remanente para el resto de los isótopos de un 8,6%.

La abundancia relativa del hierro en los meteoritos permitió llegar a la conclusión, en una etapa relativamente temprana, de que el componente principal del núcleo denso de la Tierra, observado en estudios sísmicos, era el hierro. De manera análoga, pudo deducirse que el Manto poseía una gran abundancia en compuestos como el óxido de magnesio (MgO) y el dióxido de silicio (SiO_2), que se veían acompañados por otros óxidos en menor cantidad, como el óxido ferroso (FeO), óxido de calcio (CaO), el óxido alumínico (Al_2O_3) y el óxido de sodio (Na_2O). De estos óxidos, y en combinación con otros elementos, se formaron en el Manto, a distintas presiones y temperaturas, la mayor parte de los minerales que hoy en día conocemos.

En el interior de la Tierra pueden distinguirse tres partes bien diferenciadas: la Corteza (cuyo porcentaje en masa es 0,5%), el Manto (67%) y el Núcleo (32,5%). Estas proporciones no son idénticas para los diversos planetas interiores. En particular, la densidad de Mercurio precisa una proporción en masa mucho mayor en el Núcleo.

En el Manto terrestre pueden observarse dos zonas de transición de fase en los minerales que contiene: una a 410 km de profundidad y otra a 660 km (en realidad puede distinguirse una tercera de menor importancia a 520 km). La transición a 660 km parece tener que ver con la inhibición de los movimientos de convección (Solomatov y Stevenson, 1994; Xu y col., 1998). Por otra parte, el hecho de que el Núcleo terrestre tenga una densidad un 10% menor de lo que cabría esperar en condiciones similares, parece indicar la presencia de elementos de menor densidad en el Núcleo externo (Poirier, 1994).

Una de las diferencias mayores en la composición entre la Corteza y el Manto es la mayor concentración de magnesio en el Manto, frente al silicio en la corteza. El hidrógeno, en particular el procedente del agua, juega un papel esencial en la transición entre la Corteza y el Manto. El agua del mar absorbida en las zonas de subducción interviene en diversos procesos geológicos,

produciendo efectos importantes sobre las propiedades mecánicas de las rocas del Manto (Scambelluri y Philippot, 2001; Williams y Hemley, 2001).

En lo que se refiere a la composición de la Tierra, debemos tener en cuenta el papel que juega la estructura de la atmósfera, la cual podemos considerar como un producto generado por la desgasificación del Planeta.

D.3. ROTACIÓN, PRECESIÓN Y LA GRAVEDAD TERRESTRE

En numerosos estudios astronómicos suele asumirse, en primera aproximación, que la Tierra es una esfera perfecta. Sin embargo, bajo ésta aproximación, se pierde información sobre un número apreciable de fenómenos geofísicos. Para realizar un perfeccionamiento mayor en los cálculos, debe considerarse a la Tierra como un elipsoide oblato (esfera achatada en los polos).[546] La no esfericidad de la Tierra puede medirse con ayuda de un gravímetro (Fig. D.1). Uno de los efectos astronómicos principales de la excentricidad de la Tierra es la precesión, en el que el eje de rotación de la Tierra no mantiene una posición estable en el espacio, describiendo, por el contrario, un cono de ángulo de apertura de 47º durante un periodo de 25,73 ka.[547] Otros efectos que generan fenómenos de índole geofísico son: la interacción de la Tierra en rotación con la atmósfera, las implicaciones de la rotación de la Tierra sobre campo magnético terrestre, la fricción que ejerce sobre la rotación terrestre la generación de mareas por parte de la Luna[548] y los reajustes que realiza la Tierra con objeto de maximizar su momento de inercia respecto al eje de rotación.[549]

D.4. TECTÓNICA DE PLACAS

Existen indicios evidentes que nos dan información sobre la existencia de placas tectónicas en movimiento sobre el Manto. En primer lugar, los terremotos suelen producirse con mucha mayor frecuencia en determinados lugares, siguiendo unas líneas marcadas en un mapa global, que no son otra cosa que los límites de las placas tectónicas. En segundo lugar, en el desarrollo de una imagen global sobre la tectónica de placas ha jugado un papel imprescindible el paleomagnetísmo, el cual ha permitido visualizar movimientos relativos de las placas en distintas zonas geográficas, únicamente a partir del cálculo de la deriva aparente de los polos magnéticos. Para ello se recogen muestras de cierto tipo de rocas en las que la magnetización ha quedado plasmada, y que han sido tomadas de distintos continentes en diversos periodos geológicos. En tercer lugar, tenemos las pruebas paleontológicas, como son la presencia de restos fósiles de especies similares en continentes separados por placas tectónica (por ejemplo, la presencia del mismo género botánico de las Glossopteris en Argentina y Sudáfrica durante el Carbonífero). En cuarto lugar, los puntos calientes proporcionan un rosario de volcanes, indicando el movimiento de placas (por ejemplo, las islas de Hawai). Otros procedimientos más modernos que aportan información sobre la tectónica de

[546] La forma de elipsoide oblato es el resultado del equilibrio entre las fuerza gravitacional, que tiende hacia la forma esférica, y la fuerza centrífuga debida a la rotación, que tiende hacia la forma oblata. No debemos olvidar que la Tierra es un fluido en su mayor parte.

[547] Uno de los efectos observables en la precesión de la Tierra es la denominada precesión de los equinoccios, por la que, por ejemplo la primavera entra con unos minutos de antelación o retraso respecto al año anterior, debido a la diferente inclinación del eje de rotación.

[548] Uno de los efectos de la fricción sobre la Luna ejercida por las mareas, es su ausencia de rotación. En otras palabras, la existencia de una cara oculta en la Luna. Otro ejemplo parecido de fricción de mareas es el del planeta Mercurio con el Sol. En este último caso, Mercurio ha perdido prácticamente su rotación alrededor de su eje.

[549] Para una descripción más detallada sobre los fenómenos geofísicos relacionados con estos efectos, puede consultarse la monografía de Stacey y Davis (2008).

placas son: la telemetría láser mediante satélites (Satellite Laser Ranging, SLR) (Biancale y col., 1991),[550] la interferometría de base ancha (Very Long Baseline Interferometry, VLBI) (Sato, 1993)[551] y el sistema de posicionamiento global por satélite (Global Positioning System of Satelites, GPS) (Spiess y col., 1998; Pérez-Peña y col., 2010)[552].

Fig. D.1. Gravímetro Worden en el Museo Geominero de Madrid. Permite medir pequeñas variaciones del campo gravitacional terrestre. Este instrumento es esencialmente un acelerómetro especializado en medir la constante gravitacional *g*, que puede variar en torno a un 0,5% en distintos emplazamientos de altitud semejante en la Superficie Terrestre, debido a formaciones geológicas próximas, a irregularidades en la geometría esférica de la Tierra o a vibraciones foráneas[553].

[550] En este tipo de telemetría se emiten impulsos de luz láser de corta duración a uno o varios satélites equipados con retrorefletores. Es de destacar el sistema de telemetría láser de Wetzell (Alemania), el cual emplea un telescopio de 75 cm para enviar impulsos láser y al mismo tiempo detectar los reflejados. Entre otros complementos cuenta con un sistema radar para detectar la presencia de tráfico aéreo, de forma tal que el sistema queda desactivado cuando se detecta la presencia de un avión.

[551] Este tipo de interferometría permite la observación de objetos astronómicos mediante radiotelescopios en distintas partes de la Tierra, que se encuentran interconectados.

[552] El sistema GPS emplea una red de 24 satélites con trayectorias sincronizadas. Cuando un objeto emite una señal que es captada por al menos tres satélites, se puede determinar la distancia por triangulación, a partir de las marcas dejadas por la señal en cada uno de los relojes instalados en cada satélite.

[553] Entre los gravímetros empleados con mayor asiduidad en el presente destacamos el Worden (Caputo, 1957) y el Scintrex (Campos Egea, 1998)

D.5. LAS ONDAS SÍSMICAS Y EL INTERIOR DE LA TIERRA

La palabra técnica para designar terremoto es seísmo, lo que da a entender la importancia que tienen los terremotos en la interpretación del interior de la Tierra. La mayoría de los terremotos tienen lugar en lugares muy profundos de la Corteza terrestre, haciendo inviable el acceso al hipocentro o (foco) del terremoto mediante la excavación de túneles para su estudio. La única información que poseemos es del epicentro, o punto sobre la superficie donde se manifiestan los efectos del terremoto. Probablemente una de las pocas excepciones sea la falla de San Andrés (California), en la que el tipo de falla de desgarre, permite que el hipocentro del terremoto se sitúe en zonas superficiales. En las fallas de desgarre, el terreno se mueve horizontalmente y en direcciones opuestas hasta que la elasticidad del terreno se lo permite. En un momento dado, llega la dislocación del terreno, en el que se produce la rotura y como consecuencia el terremoto. Lo mismo ocurre en las fallas normales e inversas, en las que la llegada al límite de elasticidad, produce el terremoto. Puesto que el límite exacto de resistencia del terreno es difícil de determinar, la predicción de terremotos no es tarea fácil.

En un terremoto pueden producirse 3 tipos de ondas bien diferenciadas: las ondas sísmicas propiamente dichas, las ondas superficiales y las ondas de oscilación libre. Las ondas sísmicas de alta frecuencia (cuya longitud de onda es pequeña en comparación con la curvatura de la Tierra) se clasifican en dos tipos: las ondas P (que llegan primero al sismógrafo)[554] y las ondas S (que llegan después al sismógrafo)[555]. La ondas P vibran longitudinalmente a la dirección de avance del frente de ondas (compresión). Sin embargo las ondas S vibran transversalmente (cizallamiento). En realidad, las ondas sísmicas tienen gran similitud con la luz, puesto que experimentan la ley de refracción, aunque, en lugar de implicar el índice de refracción, tienen que ver con la densidad. Puesto que la densidad suele aumentar uniformemente conforme profundizamos en la Tierra, las trayectorias de las ondas sísmicas son curvas, experimentando reflexiones múltiples en cuanto alcanzan la Corteza en otro lugar de la Tierra.

Una característica singular de las ondas S es que su vibración lateral les impide atravesar líquidos, por lo que, desde antes de los años 40 del pasado siglo, se sabe con certeza que al menos los 3000 km exteriores de la Tierra (y por tanto una parte importante del Manto) se encuentra en estado sólido. No obstante se trata de un estado sólido de condiciones especiales. No se trata de magma, que proporcionaría una lectura de líquido, se trata de un estado sólido en el que las fuerzas de compresión dominan sobre la temperatura, manteniendo el Manto en un estado líquido en caso de no existir presión. Es más, está caracterizado por fuerzas de convección, que son mas propias de fluidos, que de sólidos completamente rígidos. Por otro lado, deben existir movimientos propios de fluidos en las proximidades del Núcleo, con el fin de crear el efecto dinamo, imprescindible para producir un campo geomagnético.

Los sismólogos son capaces de determinar la relación entre el módulo de compresibilidad adiabático[556] $B_S=-V(\partial P/\partial V)_S$ (bulk modulus) y la densidad ρ en un medio homogéneo a partir de las velocidades de las ondas P y las ondas S, siguiendo la expresión:

$$\frac{B_S}{\rho}=v_P^2-\frac{4\,v_S^2}{3} \qquad \text{(D.1)}$$

[554] La letra P de primary
[555] La letra S de secondary
[556] El módulo de compresibilidad adiabático B_S (bulk modulus) se define como el inverso del coeficiente de compresibilidad adiabatico K_S (adiabatic comprensibility) (Wallace, 1997).

Sin embargo, la simplicidad de la Ecuación (D.1) no debe inducirnos a pensar que los estudios simológicos son una trivialidad. En realidad se trata de una ciencia sofisticada como puede comprobarse en las monografías de Bullen y Bolt (1985) o Stein y Wysession (2003).

D.6. PROPIEDADES TÉRMICAS DE LA TIERRA

La mayor parte de los fenómenos geofísicos, incluyendo los terremotos, la tectónica de placas y el campo geomagnético, tienen que ver con movimientos de convección en el Manto. En general la tierra puede considerarse como un ingenio termodinámico, en el que la energía térmica se transforma en energía mecánica capaz de mover las placas tectónicas u originar un efecto dinamo capaz de producir un campo magnético.

En la actualidad no somos capaces de definir con exactitud la temperatura a la que se ve sometida la Tierra en su interior. Sabemos, por ejemplo, que cuando nos adentramos en el globo terráqueo, la temperatura aumenta un promedio de 15ºC cada kilómetro. Extrapolando este valor podemos intuir que será posible acceder a 1500ºC en unos 100 km. Valores de temperatura para los que es perfectamente posible la fusión de las rocas. Por lo que lo natural sería pensar que la Corteza, se encuentra flotando sobre magma fundido. Sin embargo, la presión impide esto. De forma que el Manto se encuentra en estado sólido. Aunque en condiciones un tanto especiales, que permiten la convección.

Puesto que la velocidad de las ondas sísmicas depende de la temperatura, podemos discernir, en primera aproximación, su valor, comparando la diferencia de velocidades entre las ondas P y las S. En este contexto, la zona más externa del Núcleo, en el que las ondas S no pueden propagarse, resulta ser terreno desconocido. Las mayores aportaciones en cuanto a la temperatura del Núcleo provienen de la zona de transición entre el Manto fluido y el Núcleo sólido de hierro (Inner Core Boundary, ICB). Cualquier tratamiento experimental que intente reproducir las condiciones ICB, parece del todo inalcanzable, debido a las altas presiones a las que se ve sometido el Núcleo. De hecho, no resulta siquiera posible discernir la estructura cristalina que presenta el hierro a tales presiones, intuyéndose por extrapolación que se trata de una estructura hexagonal compacta, ε-hierro. Las últimas estimaciones hacen referencia a una temperatura en torno a 5000 K para el ICB, con una incertidumbre de aproximadamente un 10% (Ohtani, 1983; Belonoshko y Ahuja, 1997).[557]

Para el estudio de las temperaturas del interior de la Tierra suele emplearse el límite clásico (ley de Dulong-Petit), marcado asintóticamente por la temperatura de Debye θ_D, que muestra una fuerte dependencia de la capacidad calorífica con la temperatura para temperaturas medias y bajas, y una casi independencia para temperaturas altas. Varios autores proporcionan las temperaturas de Debye para ciertos minerales de importancia (Ahrens, 1995; Kieffer, 1979; Pandey y Srivastava, 2011; Vladimirov, 2011). Para conseguir resultados más precisos de la capacidad calorífica debe perfeccionarse la ley cuántica de Debye. Los estudios realizados por Ognaov y col. (2000) para la perovskita ($MgSiO_3$), muestran la conveniencia de emplear la segunda ley de Grüneisen, para relacionar la capacidad calorífica con el coeficiente de compresibilidad. El coeficiente de Grüneisen γ se obtiene a partir de la ecuación (Wallace, 1997):

$$\gamma = \frac{\alpha B_T}{\rho C_V} = \frac{\alpha B_S}{\rho C_P} \qquad \text{(D.2)}$$

en las que α es el coeficiente de expansión $\alpha = V^{-1}(\partial V/\partial T)_P$ y en las que aparece la densidad ρ en lugar del volumen V, debido a que se han expresado las capacidades caloríficas por unidad de masa. La ventaja fundamental del coeficiente de Grüneisen es su estabilidad en toda la Tierra, siendo capaz de reproducir valores entre 1 (Manto Superior) y 1,5 (Núcleo Exterior) y constituye una parte

[557] Beleonoshko y Ahuja (1997) atribuyen una temperatura al ICB de 7500 K.

central de los estudios termodinámicos sobre la Tierra (téngase en cuenta que la relación B_S/ρ podía expresarse, según la ecuación D.1, en función de las velocidades de las ondas sísmicas y que la capacidad calorífica a presión constante C_P no es una magnitud difícil de evaluar). A través de la expresión:

$$\gamma = V\left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_V \qquad \text{(D.3)}$$

Wallace (1997) nos proporciona un método experimental para la determinación de la constante de Grüneisen γ. El procedimiento consistiría en aumentar la energía interna del mineral U mediante, por ejemplo, un láser pulsado, para, a continuación, medir el aumento de presión en la superficie del mineral.

Otro aspecto importante de la termodinámica de nuestro planeta es conocer el flujo estacionario de calor entre la corteza y los fluidos como el mar y la atmósfera. Para este flujo se ha obtenido el valor aproximado entre 65 y 87 J m^{-2} (Pollack y col., 1993). Un valor relativamente pequeño, si se compara con el flujo solar sobre la Tierra, unas 2×10^3 veces mayor.

D.7. EL CAMPO GEOMAGNÉTICO TERRESTRE

Para explicar el mecanismo de formación del campo geomagnético terrestre se ha propuesto la teoría de la dinamo, la cual, en esencia, considera el proceso de mantenimiento de un campo magnético a escala astronómica a partir de la convección y la existencia de un fluido cargado eléctricamente. En realidad no se trata de un fenómeno infrecuente en Astronomía. Existen un número importante de objetos celestes capaces de generar campos magnéticos. Tenemos, por ejemplo, los campos magnéticos inducidos en las manchas solares. El primero en introducir el concepto de dinamo para explicar los campos magnéticos en objetos celestes fue Larmor (1919), aunque hoy en día, la teoría ha evolucionado considerablemente. En la Tierra se considera que el campo geomagnético se produce por un efecto dinamo con hierro fundido en la zona ICB. Para mayor detalle sobre el tema puede consultarse la monografía de Merrill y col. (1996).

Para entender el fenómeno de la permanencia del campo magnético terrestre puede recurrirse al modelo de la dinamo de disco auto-alimentada (self-exciting disk dynamo), cuyo esquema se muestra en la Fig.D.2. Este tipo de dinamo consiste en un disco de cobre con un eje de rotación del mismo material. En un momento dado se introduce una inducción magnética **B** y se hace girar el disco. En ese momento, por efecto de la fuerza de Lorentz:

$$F = qvB\ , \qquad \text{(D.4)}$$

en la que q es la carga de los electrones libres en el cobre y v es su velocidad de rotación, se genera un flujo de electrones en el disco en la dirección contraria a la flechas. Este flujo de electrones penetra en el solenoide justo debajo del disco, creando una inducción magnética secundaria **B'**. Si en este preciso instante, suprimimos la inducción magnética inicial **B**, permanecerá **B'**, siempre que el disco continúe girando. Por tanto, para mantener la inducción magnética **B'**, será preciso aportar energía para que el disco no pare de girar. Una situación semejante puede producirse en el exterior del núcleo de la Tierra, en el que la interacción del campo magnético con una aleación de hierro-niquel conductora eléctricamente, puede hacer que la combinación opere como una dinamo magnetohidrodinámica auto-alimentada. Una estimación de la potencia requerida para mantener el campo magnético estable es de cerca de 10^{13} W, aproximadamente la tercera parte de la potencia geotérmica total.

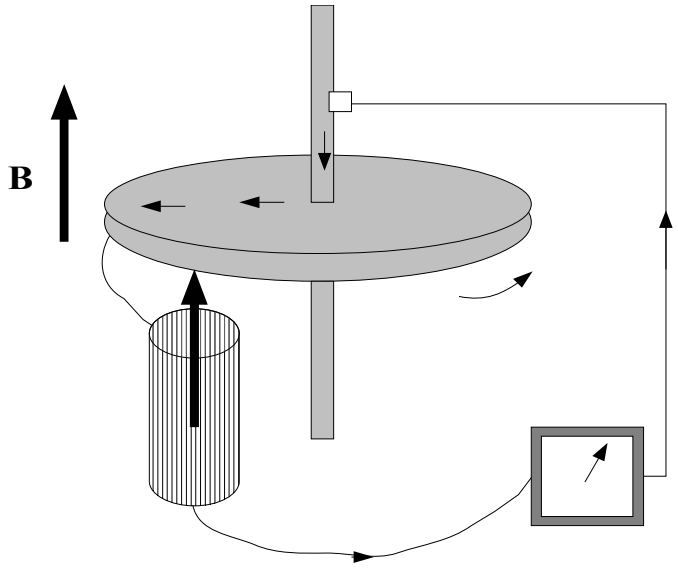


Fig.D.2. La dinamo de disco auto-alimentada es una de las formas esquemáticas de representar la persistencia del campo magnético terrestre.

En el campo magnético terrestre existe la denominada declinación magnética, que consiste en la desviación que tiene el Polo Norte magnético con el Polo Norte real de la Tierra. El primero en acceder al Polo Norte magnético fue J. Ross en 1983, quien después de una expedición por la costa norte de Canadá lo situó en la costa oriental de la península de Boothia. Más tarde, en 1905, el propio R. Amundsen, se percató que el Polo Norte magnético no permanecía fijo en un punto. En su exitosa expedición tratando de atravesar el paso del noroeste, Amundsen encontró que el Polo Norte magnético se había desplazado unos 64 km al noroeste del punto hallado por J. Ross.[558] Podemos afirmar, por tanto, que la dirección del campo magnético terrestre sufre variaciones circunstanciales, que pueden apreciarse con bastante nitidez en períodos de tiempo de un siglo. La intensidad del campo magnético tampoco es constante, observándose reducciones de su intensidad de entorno al 5% durante el siglo XX. Otra anomalía del campo magnético terrestre es la inversión de la polaridad del campo que ha acontecido en épocas geológicas, la última de ellas hace 780 ka.

La dirección e intensidad del campo magnético terrestre sobre la superficie de la Tierra puede medirse mediante el uso de un magnetómetro. Los magnetómetros pueden ser de muchos tipos, aunque en general se clasifican en vectoriales (capaces de medir el campo magnético en una determinada dirección) y escalares (capaces de medir la intensidad del campo magnético sin especificar una dirección en particular). En la Fig. D.3 se muestra un magnetómetro de torsión (magnetómetro vectorial), el cual permite medir la componente vertical del campo magnético. Entre los magnetómetros vectoriales más utilizados podemos distinguir los equipos superconductores de interferencia cuántica (Superconducting Quantum Interference Devices, SQUID) o los magnetómetros de intercambio de espín libres de relajación (Spin Exchange Relaxation-Free,

[558] Para una descripción histórica de los viajes en busca del paso del noroeste se recomienda la novela de J. Reverte "En Mares Salvajes".

SERF) (Allred y col., 2002)[559]. Entre los escalares tenemos los magnetómetros basados en el efecto Hall[560], los magnetómetros de protones (Proton Precesion Magnetometers, PPM)[561], los basados en el efecto Overhauser (Solomon, 1955; Anderson y Freeman, 1962)[562], el magnetómetro de puerta de flujo (fluxgate magnetómeter)[563] y el magnetómetro de vapor de cesio[564]. Debemos añadir que la intensidad del campo magnetico fluctúa diariamente, experimentando variaciones en torno a 30 nT en latitudes medias, y cercanas al centenar de nT en los Polos. Los valores promedio varían entre los 20 nT en el Ecuador a 80 nT en los Polos. En realidad un magnetómetro se comporta como un detector de metales, pero detectando dichos metales a mucha mayor profundidad.

Fig. D.3. Magnetómetro de torsión en el Museo Geominero de Madrid. Permite medir la componente vertical del campo magnético terrestre (Haalck, 1956).[565]

El campo magnético terrestre es una barrera formidable contra la radiación cósmica, puesto que desvía eficazmente toda partícula cargada antes de llegar a colisionar con la atmósfera. La anomalía del Atlántico Sur (South Atlantic Anomaly, SAA), es un área dentro del cinturón de

[559] Los SERF son magnetómetros desarrollados en la Universidad de Princeton capaces de medir campos magnéticos empleando un láser para detectar la interacción entre los átomos de un metal alcalino en presencia de vapor y un campo magnético.
[560] Se denomina efecto Hall al cambio de voltaje que se produce cuando sobre un conductor, atravesado por una corriente eléctrica, se aplica un campo magnético perpendicular a la corriente.
[561] En los que, como consecuencia del campo magnético, se produce un efecto de resonancia por la precesión de átomos de hidrógeno.
[562] Añade al magnetómetro PPM radicales libres con los que acentuar el efecto de resonancia.
[563] El magnetómetro de puerta de flujo (inventado por V. Vacquier) consiste de dos solenoides sobre un núcleo de alta susceptibilidad magnética. En presencia del campo magnético, se aplica una corriente alterna, que magnetiza y desmagnetiza el núcleo.
[564] Consiste de una lámpara de cesio y una cámara de absorción de vapor de cesio. El campo magnético influye sobre el espectro de absorción del cesio. http://www.scintrexltd.com/documents/763701_1.pdf, http://www.rmsinst.com/products/magnetometers/G859.pdf.
[565] Existen en la actualidad múltiples formas de medir campos magnéticos débiles, entre las que podemos destacar: el sensor de efecto Hall, el magneto-diodo, el magneto-transistor, el magnetómetro SQUID, el sensor MENS, el sensor magnético basado en la precesión nuclear, el sensor magneto-óptico y los magnetómetros basados en los distintos tipos de magneto-resistencias.

radiación Van Allen[566], cercano a la superficie de la Tierra, que se ve expuesta de forma anómala a la radiación cósmica, a una altura aproximadamente de 200 km sobre Argentina, parte de Brasil y el océano Atlántico entre Argentina y Sudáfrica. En esta zona los equipos electrónicos de satélites y naves espaciales suelen verse influenciados por efecto de la radiación cósmica.

D.9. EL VULCANISMO DE LA TIERRA

Dentro de las erupciones volcánicas podemos distinguir cuatro tipos bien diferenciados, que aunque pueden manifestarse combinados, podemos clasificar en: de tipo hawayano (erupciones tranquilas en las que la lava se desliza lentamente por el cono volcánico), de tipo vulcaniano (en la que se proyectan de forma explosiva rocas, gases y cenizas, a veces, a velocidades supersónicas), de tipo peleano (caracterizado por la emisión desde el orificio volcánico de un producto espumoso, compuesto de gas, polvo de lava y rocas a 700-900 ºC, que desciende a gran velocidad por el cono volcánico, destruyendo todo a su paso), de tipo pliniano (caracterizado por la emisión de humos y cenizas a gran altura).

Los productos de la erupción suelen guardar relación con el tipo de erupción. La cristalización de los torrentes de lava de los volcanes hawayanos suelen conformar basaltos. Por el contrario la lava procedente de erupciones en los arcos insulares, suele ser mucho más viscosa, y cristaliza en forma de andesita[567]. La mayor o menor viscosidad de la lava tiene que ver con la concentración de silicio. En general, a mayor concentración de silicio, la viscosidad aumenta exponencialmente. Como colofón tenemos el famoso volcán Hekla de Islandia, que emite las conocidas riolitas.[568]

Ya hemos mencionado que el magma no es un componente esencial del interior de la Tierra. El Manto bajo la Corteza se encuentra en su mayor parte en estado sólido, a pesar de su temperatura por encima del punto de fusión. Esto es debido a las presiones tan elevadas que imperan en esta zona. En general podemos distinguir dos mecanismos generadores de magma. El primer mecanismo considera que la roca en estado sólido procedente del Manto asciende bruscamente, por lo que pierde presión, sin enfriarse lo suficiente como para que se funda instantáneamente. El segundo mecanismo ocurre en las zonas de subducción en las que el material, en combinación con el agua marina, se fusiona. El magma suele almacenarse en las denominadas bolsas magmáticas a cierta profundidad. En ellas, por efecto de la presión, puede llegar a fracturarse la Corteza que se sitúa inmediatamente por encima, hasta llegar producir una erupción volcánica. Son significativos los estudios de bolsas de magma en el volcán Kilauea (Hawai) (Clague, 1987), el Krafla (Islandia) (Rymer y col., 1998) o el Etna (Italia) (Sharp, 1982). Asimismo, son ejemplos de bolsas magmáticas cuya cobertura se ha erosionado con el paso del tiempo: Skaergraad (Groenlandia) (Brooks, 2005) y Stillwater (Montana) (Helz, 1995). Como estudio estadístico sobre la predicción de erupciones en volcanes se recomienda la lectura del artículo de Passarelli y col. (2010a, 2010b).

[566] El cinturón de Van Allen es una zona del Espacio de forma toroidal en el que se confinan las partículas cargadas de origen cósmico como consecuencia del campo magnético terrestre.
[567] Entre los minerales que contiene suele encontrarse la plagioclasa, de donde procede su riqueza en silicio.
[568] La riolita es el equivalente volcánico del granito. Contiene cuarzo, anfibol y piroxeno, de donde procede su riqueza en silicio.

REFERENCIAS

Ahrens, T.J. (1995) Mineral physics and crystalography: A handbook of physical constants: Elastic constants an dmantle minerals an high temperature (AGU Books Board). p. 64.

Allred, J.C., Lyman, R.N., Kornack, T.W., Romalis, M.V. (2002) High-sensitivity atomic magnetometer unaffected by spin-exchange relaxation. *Physical Review Letters* **89**, 130801-130805.

Anderson, W.A., Freeman, R. (1962) Influence of a second radiofrequency field on high-resolution nuclear magnetic resonance spectra. *Journal of Chemical Physics* **37**(1), 85-104.

Belonoshko, A.B., Ahuja, R. (1997) Embedded-atom molecular dynamic study of iron melting. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **102**(3-4). 171-184.

Biancale, R., Cazenave, A., Dominh, K. (1991) Tectonic plate motions derived from LAGEOS. *Earth and Planetary Science Letters* **103**(1-4), 379-394.

Brooks, K. (2005) The Skaergaard intrusion: from icon to precious metal deposit. *Geology Today* **21**(6), 218-221.

Brown, M.E., Trujillo, C., Rabinowitz, D. (2005) Discovery of a planetary-sized object in the scattered Kuiper belt. *Astrophysical Journal* **635**, L97-L100.

Bullen, K.E., Bolt, B.A. (1985) An introduction to the theory of sismology (Cambridge University Press).

Campos Egea, R. (1998) Estudio geológico y gravimétrico de los granitoides de la antiforma de Cáceres: aplicación a la exploración de yacimientos minerales (Ph.D., Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Geológicas).

Caputo, M. (1957) On the behaviour of a Worden gravimeter for periodical variations in external temperature and rapid variations of pressure. *Geophysical Prospecting* **5**(2), 193-201.

Clague, D.A. (1987) Hawaiian xenolith populations, magma supply rates, and development of magma chambers. *Bulletin of Volcanology* **49**, 577-587.

Haalck, F. (1956) A torsion-magnetometer for measuring the vertical component of the Earth's magnetic field. *Geophysical Prospecting* **4** (4), 424-441.

Helz, R.T. (1995) The Stillwater complex, Montana; a subvolcanic magma chamber. *American Mineralogist* **80**, 1343-1346.

Helz, R.T. (2009) Processes active in mafic magma chambers: the example of Kilauea Iki Lava Lake, Hawaii. *Lithos* **111**(1-2), 37-46.

Kieffer, S.W. (1979) Thermodynamics and lattice vibrations of minerals: mineral heat capacities and their relationships to simple lattice vibrational models. *Reviews of Geophysics and Space Physics* **17**(1), 1-18.

Larmor, J. (1919) How could a rotating body such as the Sun become a magnet. *Reports of the British Association* **87**, 159-160.

Mendis, D.A. (1988) A postencounter view of comets. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* **26**(1), 11-49.

Merril, R.T., McElhinny, N.W., McFadden, P.L. (1996) The magnetic field of the earth: paleomagnitism, the core and the deep mantle (Academic Press, San Diego).

Ohtani, E. (1983) Melting temperature distribution and fractionation in the lower mantle. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **33**(1), 12-15.

Pandey, A.K., Srivstava, A.P. (2011) Theorethical prediction of Debye temperature for mantle minerals at high temperatures. *International Journal of Modern Physics B* **25**(12), 1593-1600.

Passarelli, L., Sanso, B. Sandri, L., Maerzocchi, W. (2010a) Testing forecasts of a new Bayesian time-predictable model of eruption occurrence. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **198** (1-2), 57-75.

Passarelli, L., Sanso, B. Sandri, L., Maerzocchi, W. (2010b) Bayesian hierarchical time-predictable model for eruption occurrence: an application to Kilauea volcano. *Geophysicl Journal International* **181**(3), 1525-1538.

Pérez-Peña, A., Martín-Dávila, J., Gárate, J., Berrocoso, M., Buforn, E. (2010) Velocity field and tectonic strain in Southern Spain and surrounding areas derived from GPS episodic measurements. *Journal of Geodynamics* **49**(3-4), 232-240.

Poirier, J.P. (1994) Light elements in the Earth core: a critical review. *Physics of Earth and Planetary Interiors* **85**(3-4), 319-337.

Pollack, H.N., Hurter, S.J., Johnson, J.R. (1993) Heat flux from the Earth's interior: analysis of the global data set. *Reviews of Geophysics* **31**, 267-280.

Rymer, H., Cassidy, J., Locke, C.A., Sigmundsson, F. (1998) Post-eruptive gravity changes from 1990 to 1996 at Krafla volcano, Iceland. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **87**(1), 141-149.

Sato, K. (1993) Tectonic plate motion and deformation inferred from very long baseline interferometry. *Tectonophysics* **220**(1-4), 69-87.

Scambelluri, M., Philippot, P. (2001) Deep fluids in subduction zones. *Lithos* **55**(1-4), 213-227.

Sharp, A.D.L. (1982) The seismic detection of a magma chamber beneath Mount Etna, Sicily. *Surveys in Geophysics* **5**(3), 229-244.

Solomatov, V.S., Stevenson, D.J. (1994) Can sharp seismic discontinuities be caused by non-equilibrium phase transitions. *Earth and Planetary Science Letters* **125**(1-4), 267-289.

Solomon, I. (1955) Relaxtion processes in a system of two spins. *Physical Review* **99**(2), 559-566.

Spiess, F.N., Chadwell, C.D., Hildebrand, J.A., Young, L.E., Purcell, G.H., Dragert, H. (1998) Precise GPS/Acoustic positioning of seafloor reference points for tectonic studies. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **108**(2), 101-112.

Stacey, F.D., Davis, P.M. (2008) Physics of the Earth (Cambridge University Press).

Stein, S, Wysession, M. (2003) An introduction to seismology, earthquakes and Earth structure (Oxford, Blackwell).

Vladimirov, V.D. (2011) Interpolation method for Debye temperature NDT (Non Destructive Testing) determination. http://www.ndt.net/article/ecndt98/material/167/167.htm.

Wallace, D.C. (1997) Thermodynamics of crystals (Dover).

Williams, Q., Hemley, R.J. (2001) Hydrogen in the deep Earth. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **29**, 365-418.

Xu, F., Vidale, J.E., Earle, P.S., Benz, H.M. (1998) Mantle discontinuities under southern Africa form precursors to $P'P'_{df}$. *Geophysical Research Letters* **25**(4), 571-574.

Apéndice E

MINERALES

Los minerales son substancias sólidas[569] e inorgánicas de origen natural caracterizadas por poseer una composición química determinada, aunque variable dentro de ciertos límites, y una disposición atómica ordenada, fija y característica de cada mineral.[570,571] Dicha disposición ordenada de los átomos a lo largo de los planos y ejes del mineral se conoce como estado sólido cristalino. Denominamos isomorfismo al hecho que distintos minerales puedan presentar una misma disposición atómica pero distinta composición. Por solución sólida entendemos aquellas familias o series de minerales en los que un elemento sustituye a otro, sin que por ello se deforme la red cristalina. El fenómeno contrario, es decir, idéntica composición química, pero distinta estructura cristalina, se conoce con el nombre de polimorfismo. La existencia de polimorfismos es consecuencia de las diferentes condiciones de presión y temperatura en el momento de formación del mineral. Por ello, de su estudio pueden extraerse conclusiones sobre el régimen geológico existente en un momento dado en la Corteza terrestre.

E.1. LOS CRISTALES Y SU MORFOLOGÍA

Los cristales son cuerpos visibles (a simple vista o con ayuda de una lente o un microscopio) los cuales presentan una cierta geometría, que puede interpretarse mediante un goniómetro[572]. Existen dos leyes fundamentales de la cristalografía. La primera ley, enunciada por N. Stensen en 1667 establece que todos los cristales de una misma substancia, formados a idéntica presión y temperatura, poseen ángulos iguales entre sus caras independientemente de su tamaño. La segunda

[569] Como excepción tenemos el mercurio, el cual se considera mineral, aunque en la naturaleza se encuentre en estado líquido.

[570] Por ejemplo, no se consideran minerales muchos cristales volcánicos, que aunque de apariencia mineral, no presentan una estructura atómica ordenada propia de los minerales. Por el contrario, se consideran minerales aquellos que presentan una estructura desordenada por la acción de la radiación generada por isótopos radiactivos próximos (cristales metamícticos) (Ewing, 1975; Cartz y Fournelle, 1979; Carrez y col., 2003; Prieto y col., 2006), ya que son capaces de recuperar su estructura ordenada aplicándoles energía adecuadamente (calor, luz o radiación ionizante). Otros materiales deben su desorden estructural al impacto de un meteorito o una explosión nuclear (cristales diaplécticos). En ese caso, no está clara su clasificación. Sobre el estudio de materiales diaplécticos son de destacar los trabajos de Ernstson y col. (1985) sobre el cráter de impacto de unos 30 km de diámetro de Azuara (Zaragoza), el trabajo de Miura y col. (2001) sobre el cráter de Miura (Japón), el de Arndt y col. (1982) sobre el cráter de Manicouagan (Quebec, Canada) y las síntesis en laboratorio de Kleeman (1971), Lambert (1979), Velde y col. (1987), Skála y col. (2003) y de Xie y col. (2001). La masquelinita es un cristal dipléctico que puede encontrarse en algunos meteoritos y cráteres de impacto (Milton y de Carli, 1963; Bunch y Cohen, 1967). Un cristal no dipléctico formado en impactos de meteoritos es la coesita, forma polimórfica del SiO_2 generada a presiones muy elevadas, de más de 2 GPa, fue sintetizado artificialmente por Coes (1953) y encontrado por primera vez en el cráter de Barringer (Cañón del Diablo, Arizona) por Chao y col. (1960). Levien y Prewitt (1981) han estudiado la estructura cristalina y la compresibilidad de la coesita.

[571] Una definición rigurosa de mineral puede encontrarse en Nickel (1995).

[572] El goniómetro es un instrumento que permite medir ángulos. En cristalografía, el goniómetro permite medir el ángulo entre las caras de un cristal. El instrumento, basado en un microscopio al que se ha adaptado un goniómetro, se denomina goniómetro de reflexión. En este caso, el cristal se fija al centro de un círculo graduado sobre el que giran una fuente de luz y el objetivo de un microscopio, pudiéndose, de esta forma, medir la orientación del haz reflejado por el cristal.

ley, enunciada por R.J. d'Haüy en 1782, establece que si se toman como ejes de referencia de un cristal tres aristas del cristal no paralelas, la posición de cualquier otra cara del cristal puede determinarse mediante tres parámetros, que son números enteros sencillos.[573] Supongamos que las intersecciones una de las caras de un cristal, tomada como cara fundamental, con los ejes de referencia son: a, b y c. En ese caso, si las intersecciones de otra cara con los mismos ejes de referencia son: a', b' y c'. Tenemos que:

$$\frac{a}{a'}:\frac{b}{b'}:\frac{c}{c'}=h:k:l$$

en la que h, k, l son números enteros. Dichos números enteros se denominan índices de una cara, los cuales suelen denotarse simbólicamente entre paréntesis (hkl). El valor cero indica que la cara es paralela a uno de los ejes de referencia. Los signos negativos se sobreponen al índice.

Fig. E.1. Goniómetro estacionario de contacto en el Museo Geominero de Madrid.

E.2. SIMETRÍAS

Podemos distinguir tres tipos de simetrías en un cristal: simetría respecto a un punto (C), simetría respecto a un eje (E) y simetría respecto a un plano (P). El centro de simetría divide por la mitad a los segmentos que unen elementos equivalentes (caras paralelas, aristas paralelas o vértices opuestos). El eje de simetría permite obtener una posición idéntica del cristal después de una rotación de determinado ángulo α. Definiremos como número de orden n al cociente $360º/\alpha$. El plano de simetría divide al cristal en dos mitades concordantes y simétricas.

Se han podido describir 32 clases de simetrías distintas. Para denominar cada clase se emplea una fórmula cristalina característica. Por ejemplo, la clase bipiramidal hexagonal tiene por

[573] Fedorov (1916) y posteriormente Wherry (1918) han generalizado la ley de d'Haüy introduciendo una correlación entre los cocientes axiales a/a': b/b':c/c' y los índices de refracción del cristal.

fórmula $C.E_6.P$, lo que viene a especificar que esta clase cristalina tiene un centro de simetría, un plano de simetría y un eje de simetría de orden seis.

E.3. SISTEMAS CRISTALOGRÁFICOS Y ESTRUCTURA RETICULAR

Las clases anteriormente descritas se agrupan en sistemas cristalográficos (cúbico o isométrico, hexagonal, trigonal, tetragonal, rómbico, monoclínico, triclínico) atendiendo a la presencia simultánea de alguna simetría determinada.

Como hemos visto los minerales son sucesiones homogéneas y periódicas de un conjunto de átomos denominado retículo cristalino. Los átomos de un retículo se alinean en hileras. Dos hileras no paralelas constituyen un plano reticular, mientras que tres hileras forman un retículo espacial y el punto de intersección de hileras se denomina punto reticular. Al retículo espacial de volumen mínimo mediante el cual por traslación periódica puede construirse el retículo completo se denomina celda o retículo elemental. Podemos distinguir catorce[574] tipos diferentes de celdas elementales: una celda P en el triclínico, dos (una P y otra C) en el monoclínico, cuatro (P, C, I, F) en el ortorrómbico, dos (P, I) en el tetragonal, un celda P en el trigonal, una P en el hexagonal y tres (P, I, F) en el cúbico. Por P denotamos una celda primitiva con un punto reticular en cada vértice, F es una celda con puntos reticulares centrados en las caras, I es un celda con un punto reticular en el centro de la celda y C es una celda primitiva con puntos reticulares en el centro de las bases. La demostración experimental de la existencia de los diferentes tipos de células elementales se debe a M. von Laue, quien conjuntamente con W. Friedrich y P. Knipping, obtuvieron el espectro de difracción de rayos x de la blenda (sulfuro de cinc, ZnS) en 1912. Posteriormente W.L. Bragg emprendió el estudio sistemático de multitud de cristales de diferente naturaleza.

Las fuerzas de enlace que mantienen unidas las celdas elementales pueden ser de tipo iónico, covalente, metálico o residual. Los cristales iónicos en general poseen una conductividad térmica y eléctrica muy baja, suelen ser transparentes de color variable, duros, con puntos de fusión y ebullición elevados y fácilmente solubles en agua. Los cristales con enlaces covalentes suelen ser de gran dureza, punto de fusión elevado y conductividad térmica y eléctrica bajas. Los cristales de enlaces metálicos son por lo general metales nativos de densidad elevada, punto de fusión y ebullición altos, opacos, de elevada conductividad térmica y eléctrica y son dúctiles y maleables. Los enlaces residuales hacen referencia a la polarización del medio y suelen manifestarse en cristales covalentes, en los que la disposición de los átomos presenta ciertas asimetrías que genera la formación de dipolos. Los cristales con enlaces residuales son de escasa dureza, puntos de fusión y ebullición bajos y muy buenos aislantes.

E.4. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS MINERALES

Como propiedades físicas de los minerales podemos mencionar: la dureza, las propiedades magnéticas, las conductividades térmica y eléctrica, la capacidad calorífica, dilatación, las propiedades elásticas, la exfoliación y los puntos de fusión y ebullición. Dentro de las propiedades físicas existe una subdidivisión de naturaleza óptica como: el índice de refracción, el color, el brillo, la raya, la transparencia, la luminiscencia.[575] Por lo que se refiere a las químicas tenemos: la solubilidad, la densidad, grado de oxidación y la reactividad química con con ciertas substancias.

La dureza puede definirse como la resistencia que ofrece un mineral a la penetración de otro material. En mineralogía se utilizan escalas relativas para medir la dureza, de las que, la más conocida, es la de F. Mohs, de diez grados (1, talco; 2, yeso; 3, calcita; 4, fluorita; 5, apatito; 6,

[574] Estos catorce retículos elementales se denominan de Bravais

[575] Para una descripción teórica de las propiedades físicas de los cristales es recomendable la monografía de Kittel (1996).

ortosa; 7 cuarzo; 8, topacio; 9, corindón; 10, diamante).[576] La dureza es, no obstante, una propiedad que no está definida con precisión, ya que depende de la exfoliación y de propiedades químicas como el grado de oxidación.

Los minerales reaccionan de diferente forma cuando se ven sometidos a un campo magnético. Éstos pueden presentar ferromagnetismo, el cual se manifiesta por una atracción muy fuerte a un campo magnético (magnetita y pirrotita); diamagnetismo, o repulsión a un campo magnético (bismuto); paramagnetismo, o una atracción leve a los campos magnéticos (franklinita y hematita); y magnetismo, capaz de generar un campo magnético por si mismo (calamita o piedra de imán). La susceptibilidad magnética puede medirse mediante las denominadas balanzas de susceptibilidad magnetica, las cuales miden los cambios en el campo magnético como consecuencia de la interacción del material. Entre los instrumentos más modernos podemos destacar las balanzas Sherwood y Johnson Matthey, denominados ambos como balanzas Evans o Johnson Matthey.[577]

Los minerales, según su conductividad eléctrica pueden clasificarse en: conductores, piroeléctricos (capaces de desarrollar cargas eléctricas con los cambios de temperatura) y piezoeléctricos (capaces de desarrollar cargas eléctricas cuando son sometidos a estrés mecánico). Entre los minerales piroeléctricos tenemos la alunita, la bertrandita, la boracita, la brucita y la jarosita. Entre los piezoeléctricos destacamos la boracita, la caledonita, la mesolita y la mimetita.[578] La conductividad térmica describe la capacidad del mineral de conducir el calor. Son buenos condutores los elementos metálicos, el diamante es uno de los mejores conductores térmicos que se conocen (5 veces mejor conductor que la plata), el corindón, con sus variedades del zafiro y rubí, es también un conductor térmico excepcional. Al respecto mencionaremos el trabajo de Horai y Simmons (1969), en el que se deducen relaciones empíricas interesantes para la conductividad térmica de los minerales que componen las rocas.

La dilatación térmica depende fundamentalmente de la configuración del retículo cristalino y del tipo de enlace entre átomos. Los coeficientes de dilatación pueden obtenerse de forma precisa a partir de los espectros de difracción de rayos x. Citaremos, por ejemplo, el trabajo de Taylor y Henderson (1968) sobre la dilatación de los minerales del grupo de la leucita y el trabajo de McKinstry (1965) sobre la dilatación de los minerales presentes en las arcillas. En relación con los coeficientes de dilatación, el estudio de la dilatación en minerales sometidos a altas presiones y temperaturas es de gran interés en la actualidad. En particular, podemos mencionar el trabajo teórico de Reynard y Price (1990) sobre la dilatación de los minerales en el Manto o los trabajos de Pal y col. (1999) y Singh y Gupta (2003) sobre la dilatación de minerales sometidos a altas temperaturas.

La cantidad de calor necesaria para incrementar la temperatura de un cristal varía de unos minerales a otros. Algunos ejemplos de capacidades caloríficas de diversos minerales pueden ser los siguientes: pirita (62,2 J mol^{-1} $ºC^{-1}$), cuarzo (44,5 J mol^{-1} $ºC^{-1}$), corindón (79,1 J mol^{-1} $ºC^{-1}$). La capacidad calorífica de un mineral puede calcularse directamente sumando las capacidades caloríficas de los átomos constituyentes.

Las propiedades elásticas del mineral vienen caracterizadas por su tenacidad, que no es otra cosa que su resistencia a la compresión, la rotura y la deformación. La tenacidad hace alusión a un conjunto de propiedades mecánicas como: lo quebradizo que es el mineral, su maleabilidad, ductilidad y plasticidad.

La exfoliación es la propiedad que poseen muchos minerales de partirse preferentemente en una dirección determinada. Depende de la estructura interna del mineral y es constante para cada mineral que la posee. Los planos de exfoliación están orientados en la dirección en que la cohesión

[576] Con el fin de hacerse una idea de las magnitudes de la escala mencionaremos que los minerales de grado mayor que 6 rayan el vidrio, la uña raya minerales de hasta grado 2, una moneda de céntimo de euro raya minerales de hasta grado 3 y un cuchillo raya minerales de hasta grado 5.

[577] http://www-staff.lboro.ac.uk/~cmvm/inorganic/Equip/evans.htm

[578] Una lista completa de los minerales con características piroeléctricas y piezoeléctricas puede hallarse en el sitio web: http://www.handbookofmineralogy.org/Piezo_Pyroelectric_Minerals.pdf.

de los átomos en la red cristalina es más débil. En ciertos casos, mediante la determinación de los ángulos de los planos exfoliación es posible distinguir dos minerales muy parecidos. Éste es el caso de los anfíboles y los piroxenos, los cuales tienen ángulos de los planos de exfoliación de 120º y 90º, respectivamente.

El punto de fusión de los minerales es una de las propiedades de mayor aplicación dentro del campo de la Geología, puesto que permite conocer en que condiciones de presión y temperatura se formaron las rocas. Por ejemplo, a presión atmosférica, el cuarzo funde a 1700 ºC, el diamante a 3550ºC, la calcita a 2570ºC, la sal gema a 790ºC. Puesto que la temperatura de fusión de un mineral aumenta con la presión, en el laboratorio debe realizarse la fusión del mineral a presiones elevadas, para poder simular las condiciones de formación del mineral. Por ejemplo, Shen y Lazor (1995) han estudiado los puntos de fusión de varios minerales a presiones elevadas. El resultado parece ser un aumento no lineal[579] de la temperatura de fusión con la presión en el rango de presiones de 2 a 60 GPa.

El color es una de las propiedades de los minerales que permite una rápida identificación. Sin embargo, no es una propiedad absolutamente fiable. Un mismo mineral puede presentar tonalidades, e incluso colores, diferentes. Por ejemplo, el cuarzo, el cristal de roca, la amatista y el cuarzo ahumado son variedades de un mismo mineral de diferente color. Según el origen de su color los minerales pueden clasificarse en: acromáticos, idiocromáticos, alocromáticos, pseudocromáticos. Los acromáticos no absorben ninguna parte del espectro visible (cristal de roca o el diamante), en los idiocromáticos el color es debido a átomos de un determinado elemento (como el cobre, que proporciona el color azul a la azurita, o el cromo, que proporciona el color naranja a la crocoíta, o el cobalto, que proporciona el color rosa a la eritrina), en los alocromáticos el color es debido a un elemento traza en el mineral (cuarzo, berilo, turmalina), en los pseudocromáticos se producen efectos de color debido a fenómenos ópticos como la refracción, interferencia o difracción de la luz (adularia, zafiro, ópalo). Industrialmente, es posible emplear rayos x u otro tipo de radiación ionizante para cambiar el color original de ciertos minerales, como por ejemplo el del cuarzo (de transparente a marrón), el del circón (de transparente a rojo) el del diamante (de transparente a verde o azul) o el del topacio (de transparente a marrón, azul o verde). La técnica del rayado o raya permite distinguir minerales idiocromáticos de los alocromáticos. La raya de un mineral idiocromático tiene el mismo color que el mineral, mientras que los minerals alocromáticos tienen una raya blanca o poco coloreada.

En general, el índice de refracción de los minerales se sitúa entre 1,4 y 2,0, pudiendo superar, en algunos casos excepcionales valores superiores al 2,5.[580] Los minerales del sistema isométrico presentan un único índice de refracción. Sin embargo, los del sistema hexagonal, trigonal y tetragonal tienen dos índices de refracción principales, ε y ω, dependiendo de si el haz de luz se desplaza a lo largo del eje primario o perpendicularmente a este. Los minerales con esta propiedad se denominan uniaxiales y pueden tener múltiples índices de refracción intermedios, ε'. En los sistemas ortorómbico, monoclinico y triclínico tienen hasta tres índices de refracción, α, β y γ, dependiendo del plano óptico que tome el haz de luz. Los minerales con esta propiedad se denominan biaxiales y pueden tener múltiples índices de refracción intermedios, α' y γ', para los que se verifica que $\alpha<\alpha'<\beta<\gamma'<\gamma$. Denominamos birrefrigencia, en un cristal uniaxial, a la separación en dos haces que experimenta un haz incidente de luz no polarizada. El efecto es debido a que en caso de polarización lineal de la luz existen dos índices de refracción diferentes, n_e y n_o, según la polarización sea paralela o perpendicular al eje óptico (extraordinaria, si es perpendicular y ordinaria, si es paralela). El efecto de desdoblamiento del haz será tanto mayor, cuanto mayor sea la diferencia n_o-n_e. De esta forma, según la Tabla E.1, queda claro que uno de los minerales con mayor grado de birrefringencia es la calcita, en la que n_o-n_e=0,172, para luz de longitud láser de onda de

[579] Los autores utilizan polinomios de tercer grado para el ajuste de las curvas.

[580] Sobre el método a seguir para medir el índice de refracción en minerales consultar el trabajo de Winchell y Emmons (1926). http://www.minsocam.org/ammin/AM11/AM11_115.pdf.

589 nm (amarillo).[581] Otra propiedad óptica de los cristales uniaxiales es el dicroísmo. En este caso, uno de los haces resultantes de la birrefringencia, es absorbido por el mineral en mucho mayor grado que el otro. Es el caso de la turmalina, en la que la polarización lineal perpendicular al eje óptico es fuertemente absorbida.[582] En un intento por perfeccionar las propiedades dicroides de la turmalina, Land (1951) inventó en 1928 láminas polarizadoras sintéticas, denominadas Polaroid J-sheet.[583] Para una descripción más detallada de las propiedades de birrefringencia y dicroísmo se recomienda la monografía de Hecht (1998).

La transparencia de un mineral describe la capacidad que tiene este de dejar pasar la luz visible. Según esta propiedad, podemos distinguir entre minerales transparentes, semitransparentes, translúcidos, no transparentes y opacos. En los transparentes puede leerse claramente a través de ellos (cristal de roca, topacio), en los semitransparentes no es fácil la lectura (cuarzo rosa, esmeralda), en los traslúcidos la luz atraviesa una sección ancha del mineral, pero no es posible la lectura (azufre), en los no transparentes la luz no es capaz de atravesar una lámina delgada del mineral (augita), en los opacos, ni siquiera polvo de este mineral, deja pasar la luz (pirita).

El brillo describe la propiedad que tienen los minerales de reflejar la luz. Depende de numerosas propiedades ópticas como el índice de refracción, la dispersión cromática, la absorción de luz y las características de la superficie. Podemos distinguir entre brillo metálico, adamantino, vítreo, graso, nacarado, sedoso y mate. El brillo metálico puede aparecer en minerales no metálicos opacos (galena, calcopirita) y en transparentes o semetransparentes de índice de refracción muy alto, entre 2,6 y 3,0 (cinabrio, cuprita). El brillo adamantino lo presentan minerales transparentes y translúcidos de índice de refracción mayor que 1,9 (circón, cesurita). El brillo vítreo, que recuerda al del vídrio, aparece en minerales transparentes y translúcidos con índices de refracción entre 1,3 y 1,9 (cuarzo, corindón), el brillo graso se manifiesta en superficies irregulares (ópalo). El nacarado se manifiesta en minerales con un alto grado de exfoliación (yeso, estilbita). El brillo sedoso aparece en minerales fibrosos (cidolita). El brillo mate es propio de minerales de apariencia terrosa (caolinita).

Tabla E.1. Índices de refracción ordinario y extraordinario de algunos minerales para luz de 589 nm (Hecht. 1998)

Mineral	n_o	n_e
Turmalina	1,669	1,638
Calcita	1,6584	1,4864
Cuarzo	1,5443	1,5534
Rutilo	2,616	2,903

La luminiscencia es una propiedad que presentan ciertos minerales caracterizados por su capacidad de convertir la energía térmica, luminosa, química, mecánica, eléctrica o procedente de las radiaciones ionizantes, en energía luminosa. Podemos distinguir entre la termoluminiscencia, cuando la luminiscencia se produce por calentamiento del mineral (fluorita, cuarzo, calcita)[584]; la mecanoluminiscencia, cuando la luminiscencia es debida al frotamiento o rotura del mineral

[581] La compañía Changchun fabrica láseres económicos de luz amarilla de 589 nm de muy distintas potencias. http://www.cnilaser.com/yellow_laser589.htm.

[582] En ciertos cristales como la turmalina, el dicroísmo varía significativamente con la longitud de onda, lo que está asociado a la aparición de diferentes colores según el plano de polarización. Este efecto, que se conoce con el nombre de pleocroísmo, es especialmente visible en la herapatita.

[583] Posteriormente, en 1938, E.H. Land inventó las Polaroid H-sheet.

[584] Ciertos mineraloides como el ópalo poseen también propiedades termoluminiscentes (Meakins y col., 1978) http://www.minsocam.org/ammin/AM63/AM63_737.pdf.

(fluorita, blenda, dolomita, cuarzo, pectolita);[585,586] la fotoluminiscencia, cuando el mineral es sometido a luz intensa de longitud de onda menor a la emitida (ópalo, calcita, wilemita, fluorita)[587]; la quimiolumiscencia, producida como consecuencia de reacciones químicas; la radioluminscencia, consecuencia de las radiaciones ionizantes; la electroluminscencia,[588] o luminiscencia producida al hacer pasar una corriente eléctrica por el mineral (blenda).[589]

Cuando el mineral es de alta pureza, la densidad es una de las propiedades químicas que permite una rápida identificación. A groso modo pueden distinguirse: los minerales ligeros, de densidad entre 1 y 2 (bitumen [590]); minerales medianamente pesados, con densidades entre 2 y 4 (yeso, cuarzo); pesados, con desidades entre 4 y 6 (esfarelita); y muy pesados, de densidad superior a 6 (galena). Las densidades más altas las presentan los elementos metálicos, como el oro o el platino. Para determinar la densidad en minerales no porosos puede emplearse el método de la doble pesada, que consiste en pesar el mineral dos veces en aire y en agua (en minerales solubles en agua el agua se sustituye por aceite o alcohol etílico). La densidad del mineral puede obtenerse de la expresión:

$$\rho_m = \frac{w_m \rho_l}{w_m - w'_m} \qquad \text{(E.1)}$$

en la que w_m es el peso del mineral en el aire, ρ_l es la densidad del líquido, w'_m es el peso del mineral en el líquido.

Algunos minerales son solubles en agua o en ácidos, como la halita, que se disuelve rápidamente en agua, o la calcita que se disuelve rápidamente en ácidos, como el clorhídrico (HCl). Sin embargo, la mayoría de minerales son insolubles, tanto en agua como en ácidos.

E.5. METODOS DE IDENTIFICACIÓN MINERALÓGICA

Además del estudio de las propiedades anteriormente mencionadas, existen multitud de métodos de análisis para la identificación mineralógica (Melgarejo y col., 2010) como: la difracción de rayos x (Dutrow, 2011),[591] el análisis térmico diferencial, la espectrometria Raman (Griffith, 1969; Coleyshaw y Griffith, 1994; HORIBA, 2012; White, 2006; Frost y col., 2007),[592] la espectrometría infrarroja (Hamm y Zanni, 2011; Povarennykh, 1978; Ritz y col., 2011; Thompson, 2011; Frost y col., 2006), la microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM), el análisis de la energía de dispersión de rayos x (Energy Dispersion Analysis of x-ray, EDAX), el análisis por catodoluminiscencia (McLemore y Barker., 1987; Steele, 1990), el análisis con microsonda electrónica (Electron Micro-Probe Analysis, EMPA) (Jansen y Slaughter, 1982; Hawthorne y col., 1995), la espectrometría de emisión de rayos x inducidos por partículas (Particle Induced X-ray Emission, PIXE) (Campbell y Teesdale, 1993; Dai y col., 1995; Zhang y col., 2011), la espectrometría de masas de iones secundarios (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS) (Bottazzi

[585] Como casos particulares de la mecanoluminiscencia tenemos la triboluminiscencia (por deformación), la fractoluminiscencia (por rotura) (Kawaguchi, 1995) y la piezoluminiscencia (por compresión).
[586] Algunos materiales cerámicos tienen propiedades mecanoluminiscentes (Carpenter y col. 2010)
[587] Como casos particulares de la fotolumininscencia tenemos la fluorescencia (tiempo de emisión de luz corto) y fosforescencia (tiempo de emisión largo), que suelen presentarse cuando se somete al mineral a luz ultravioleta intensa.
[588] Los Light Emitting Diodes (LED) están basados en la electrolumiscencia.
[589] Entre las técnicas de datación son de utilidad la termolumiscencia, la fotoluminiscencia y la radioluminiscencia.
[590] El bitumen se denomina también betún o asfalto.
[591] Algunos ejemplos de bases de datos con los espectros de difracción de rayos x de distintos minerales podrían ser: la de la Universidad de Caltech (California) http://rruff.info/ y X-ray diffraction table: http://webmineral.com/help/XRayDiffraction.shtml.
[592] Un ejemplo de base de datos de espectros Raman de distintos minerales es la RRUFF data base: http://rruff.info/.

y col., 1992; Koga y col., 2003), la espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS) (Ludden y col. 1995).

En ocasiones, cuando las dificultades del material lo requiere, varios de estos métodos se emplean conjuntamente para conseguir la identificación de los elementos constituyentes del mineral. Por ejemplo, Modgi y col. (2006) han utilizado SEM y EDAX[593] para identificar minerales en muestras de papel y Bonafonte y col. (1988) lo han hecho para identificar minerales en la cornea de conejos y truchas.

E.6. CLASIFICACIÓN DE LOS MINERALES. EJEMPLOS

Atendiendo a su composición química los minerales pueden ordenarse en nueve clases: elementos (incluyendo aleaciones, carburos, nitruros y fosfuros); sulfuros (incluyendo seleniuros, teluros, arseniuros, antimoniuros y bismuturos); halogenuros; óxidos e hidróxidos; nitratos, carbonatos y boratos; sulfatos (incluyendo cromatos, molibdatos y wolframatos); fosfatos, arseniatos y vanadatos; silicatos; substancias orgánicas (ámbar). La Tabla E.2 muestra algunos ejemplos de minerales de cada clase. Dentro de cada clase podemos distinguir subdivisiones en tipos, grupos, series y familias. Un caso especial son los silicatos, que se subdividen en diferentes subclases según la estructura que forman los átomos de silicio. En particular, podemos distinguir entre: los nesosilicatos, los sorosilicatos, los ciclosilicatos, los inosilicatos (piroxenos, anfíboles), los filosilicatos (micas, cloritas, arcillas, serpentinas) y los tectosilicatos (feldespatos, plagioclasas).

Tabla E.2. Ejemplos de minerales de cada una de las clases

Elementos	Sulfuros	Halogenuros	Óxidos, Hidróxidos	Carbonatos	Sulfatos	Fosfatos	Silicatos
cobre	calcosina	sal gema	cuprita	magnesita	celestina	purpurita	olivino
plata	bornita	fluorita (Fig.E.2)	magnetita	siderita	baritina	monacita	andradita
oro	blenda		cromita	calcita	brocancita	lazulita	circón
hierro-niquel	calcopirita		corindón	dolomita	alunita	apatito	andalucita
arsénico	tetraedrita		hematites	aragonito	epsomita	turquesa	topacio
antimonio	galena		ilmenita	cerusita	yeso		berilo
bismuto	cinabrio		cuarzo	azurita	cainita		turmalina
diamante	pirita		calcedonia	malaquita			augita
azufre			ópalo				talco
			wolframita				moscovita
			rutilo				leucita
			bauxita				ortosa
			limonita				sanidina
			brucita				lazurita (Fig.E.3)

[593] También conocido como EDX (Energy Dispersive X-ray) o EDS (Energy Dispersive x-ray Spectrometry)

Fig.E.2. Muestra de fluorita en el museo de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas de Madrid. Su procedencia es del condado de Derbyshire (Inglaterra).

Fig.E.3. Muestra de lazurita en el museo de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas de Madrid. Su procedencia es del lago Baikal (Rusia).

REFERENCIAS

Arndt, J., Hummel, W., Gonzalez-Cabeza, I. (1982) Diaplectic labradorite glass from the manicouagan impact crater. *Physics and Chemistry of Minerals* **8**(5), 230-239.

Bonafonte, S., Fernandez del Cotero, J.N., Aquirre Vila-Coro, A. (1988) Mineral analysis in experimental corneal scars. An EDAX study. *Cornea* **7**(2), 122-126.

Bottazzi, P., Ottolini, L., Vannucci, R. (1992) SIMS analyses of rare earth elements in natural minerals and glasses: an investigation of structural matrix effects on ion yields. *Scanning* **14**(3), 160-168.

Bunch, T.E., Cohen, A.J. (1967) Natural terrestrial maskelynite. *American Mineralogist* **52**, 244-253.

Campbell, J.L., Teesdale, W.J. (1993) Micro-PIXE analysis of major elements in mineral specimens. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **74**(4), 503-510.

Carpenter, M.A., Howard, C.J., Andrew, M.J., McKnight, R.E.A., Liu, Y., Withers, R.L. (2010) Elastic anomalies due to structural phase transitions in mechanoluminescent SrAl2O2:Eu. *Journal of Applied Physics* **107**, 013505-013518.

Cartz, L., Fournelle, R. (1979) Metamict zircon formed by heavy ion bombardment. *Radiation Effects* **41** (4), 211-217.

Carrez, P., Forterre, C., Braga, D., Leroux, H. (2003) Phase separation in metamict zircon under electron irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **211**, 549-555.

Chao, E.C.T., Shoemakes, E.M., Madsen, B.M. (1960) First natural occurrence of coesite. *Science* **132**, 220-222.

Coes, L. (1953) A new dense crystalline silica. *Science* **118**, 131-132.

Coleyshaw, E.E., Griffith, W.P. (1994) Fourier-transform Raman spectroscopy of minerals. *Spectrochimica Acta A: Molecular Spectroscopy* **50**(11), 1909-1918.

Dai, Z., Ren, C., Zhang, J., Ma, G., Yang, F. (1995) Comparison of quantitative PIXE and EPMA microanalysis of mineral samples. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **104**(1-4), 489-493.

Dutrow, B.L. (2011) http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html.

Ernstson, K., Hammann, W., Fiebag, J, Graup, G. (1985) Evidence of an impact origin for the Azuara structure (Spain). *Earth and Planetary Science Letters* **74** (4), 361-370.

Ewing, R.C. (1975) The crystal chemistry of complex niobium and tantalum oxides. IV. The metamict state: Discussion. *American Mineralogist* **60**, 728-733.

Fedorov, E.S. (1916) The fundamental law of crystallochemistry. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences*, 435-454.

Frost, R.L., Wain, D.L., Reddy, B. J., Martens, W., Martínez-Frias, J., Rull, F. (2006) Sulphate efflorescent minerals from the El Jaroso raviene, Sierra Almagrera, Spain- a scanning electron microscopic and infrarred spectroscopic study. *Journal of Near Infrared Spectroscopy* **14**, 167-178.

Frost, R.L., Palmer, S.J., Bouzaid, J.M., Reddy, B.J. (2007) A Raman spectroscopic study of humite minerals. *Journal of Raman Spectroscopy* **38**(1), 68-77.

Griffith, W.P. (1969) Raman spectroscopy of minerals. *Nature* **224**, 264-266.

Hamm, P., Zanni, M. (2011) Concepts and methods of 2D infrared spectroscopy (Cambridge University Press).

Hawthorne, F.C., Cooper, M., Bottazzi, P., Ercit, T.S., Grew, E.S. (1995) Micro-analysis of minerals for boron by SREF, SIMS and EMPA- a comparative study. *Canadian Mineralogist* **33**(2), 389-397.

Hecht, E. (1998) Optics (Addison-Wesley, Massachusetts).

Horai, K, Simmons, G. (1969) Thermal conductivity of rock-forming minerals. *Earth and Planetary Science Letters* **6** (5), 359-368.

HORIBA (2012) Raman spectroscopy for geological material analysis. http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/Raman/Geo01.pdf.

Jansen, W., Slaughter, M. (1982) Elemental mapping of minerals by electron microprobe. *American Mineralogist* **67**, 521-533. http://www.minsocam.org/ammin/AM67/AM67_521.pdf.

Kawaguchi, Y. (1995) Time-resolved fractoluminescence spectra of silica glass in a vacuum and nitrogen atmosphere. *Physical Review B* **52**, 9224-9228.

Kittel, C. (1996) Introduction to solid state physics (John Wiley & Sons, Nueva York)

Kleeman, J.D. (1971) Formation of diaplectic glass by experimental shock loading of orthoclase. *Journal of Geophysical Research* **76** (23), 5499-5503.

Koga, K., Hauri, E., Hirschmann, M., Bell, D. (2003) Hydrogen concentration analyses using SIMS and FTIR: comparison and calibration for nominally anhydrous minerals. *Geochemistry Geophysics Geosystems* **4**, 1019-1039.

Lambert, P. (1979) Fractures induced by shock in quartz and feldspar. *Mineralogical Magazine* **43**, 527-533.

Land, E.H. (1951) Some aspects of the development of sheet polarizers. Journal of the Optical Society of America 41, 957-962

Levien, L., Prewitt, T. (1981) High-pressure crystal structure and compressibility of coesite. *American Mineralogist* **66**, 324-333.

Ludden, J.N., Feng, R., Gauthier, G., Stix, J., Shi, L., Francis, D., Machado, N., Wu, G. (1995) Applications of LAM-ICP-MS analysis to minerals. *The Canadian Mineralogist* **33**, 419-434.

McLemore, V.T., Barker, J.M. (1987) Some geological applications of cathodolumininescence. http://geoinfo.nmt.edu/publications/periodicals/nmg/downloads/9/n2/nmg_v9_n2_p37.pdf.

McKinstry, H.A. (1965) Thermal expansion of clay minerals. *American Mineralogist* **50**, 212-222.

Meakins, R.L., Clark, G.J., Dickson, B.L. (1978) Thermoluminescence studies of some natural and synthetic opals. *American Mineralogist* **63**, 737-743.

Melgarejo, J.C., Proenza, J.A., Galí, S., Llovet, X. (2010) Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana* **62**(1), 1-23.

Milton, D.J., de Carli, P.S. (1963) Maskeynite: formation by explosive shock. Science 140, 670-671.

Miura, Y., Rampino, M.R., Kedves, M., Uedo, Y. Maeda, T. (2001) Shocked quartz and diaplectic glass at Miura (Kagawa-Takamatsu) crater, Japan. *Lunar and Planetary Science XXXII*. 1981.pdf.

Modgi, S., McQuaid, M.E., Englezos, P. (2006) SEM/EDX analysis of Z-direction distribution of mineral content in paper along the cross direction. *Pulp & Paper Canada* **107**(5), 124-127.

Nickel, E.H. (1995) The definition of a mineral. *The Canadian Mineralogist* **33**, 689-690.

Pal, V., Singh, M, Gupta, B.R.K. (1999) Analysis of thermal expansion coefficients under the effect of high temperature for minerals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **60** (12), 1895-1896.

Povarennykh, A.S. (1978) The use of infrared spectra for the determination of minerals. *American Mineralogist* **63**, 956-959. http://www.minsocam.org/ammin/am63/am63_956.pdf.

Prieto, A.C., Pérez-Soba, C., Villaseca, C., López-García, J.A., González del Tánaco, J. (2006) Micro-Raman en circones ricos en Th-U del plutón de la Atalaya Real (Sistema Central Español). *Macla* **6**, 379-381.

Reynard, B., Price, G.D. (1990) Thermal expansion of mantle minerals at high pressures-a theoretical study. *Geophysical Research Letters* **17**(6), 689-692.

Ritz, M., Vaculikova, L., Plevova, E. (2011) Application of infrared spectroscopy and chemometric methods to identeification of selected minerals. *Acta Geodyn Geomater* **8**(1), 47-58.

Shen, G., Lazor, P. (1995) Measurement of melting temperatures of some minerals under lower mantle pressures. *Journal of Geophysical Research* **100** (B9), 17699-17713.

Singh, K.Y., Gupta, B.R.K. (2003) A simple approach to analyse the thermal expansion in minerals under the effect of high temperature. *Physica B: Condensed Matter* **334**(3-4), 266-271.

Skala, R. Hörz, F., Langenhorst, F. (2003) Diaplectic glass content in experimentally shock-loaded quartz determined by x -ray powder diffraction. *Large Meteorite Impacts*. 4033.pdf.

Steele, I.M. (1990) Mineralogy of meteorites revealed by cathodoluminescence (en Spectroscopic Characterization of Minerals and Their Surfaces, Cap 8; Ed. Coyne, L.M., McKeever, S.W.S, Blake, D.F.).

Taylor, D., Henderson, C.M.B. (1968) The thermal expansion of the leucite group of minerals. *American Mineralogist* **53**, 1476-1489.

Thompson, A.J.B. (2011) Mineral exploration using infrared spectroscopy. AccessScience. http://accessscience.com/content/Mineral-exploration-using-infrared-spectroscopy/YB020730.

Velde, B., Syono, Y., Couty, R., Kikuchi, M. (1987) High pressure infrared spectra of diaplectic anorthite glass. *Physics and Chemistry of Minerals* **14**(4), 345-349.

Wherry, E.T. (1918) Modern extensions of Haüy's laws of crystallography. *American Mineralogist* **3**, 134-136.

White, W.B. (2006) Identification of cave minerals by Raman spectroscopy: new technology for non-destructive analysis. *International Journal of Speleology* **35**(2), 103-107.

Winchell, A.N., Emmons, R.C. (1926) Some methods for determining refractive indices. Journal Mineralogical Society of America 11, 115-118.

Xie, X., Chen, M., Dai, C., El Goresy, A., Gilllet, P. (2001) A comparative study of naturally and experimentally shocked chondrites. *Earth and Planetary Science Letters* **187**, 345-356.

Zhang, Z.W., Gan, F.X., Cheng, H.S. (2011) PIXE analysis of nephrite minerals from different deposits. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **269**(4), 460-465.

Apéndice F

ROCAS

La rocas pueden definirse como agregados naturales compuestos de uno o varios minerales y también, en ocasiones, de substancias no cristalinas, que se agrupan en estructuras masivas geológicamente independientes. El estudio de las rocas implica inevitablemente varias disciplinas: Mineralogía, Geología, Física y Química. Requiere, en una primera fase, la identificación de sus minerales componentes. En una segunda fase, se estudia la relación entre los distintos componentes desde un punto de vista microscópico. En esta fase cobra especial importancia el estudio de la textura de la roca, que tiene en cuenta las dimensiones de los distintos componentes. En la formación de la roca intervienen, a escala microscópica, tres procesos fisico-químicos fundamentales: la cristalización, la precipitación y la recristalización. La tercera fase considera el estudio de la relación de la roca con su entorno desde el punto de vista geológico. En particular, su estructura, en lo que se refiere a las deformaciones derivadas como consecuencia de los movimientos de la Corteza terrestre. Por lo que se refiere a las dos primeras fases, para reconocer con precisión una roca se deben seguir los siguientes pasos. Primero, identificar el número y el tipo de minerales presentes. Segundo, determinar las relaciones espaciales entre los minerales, su forma de grano y su configuración, en esencia definir la textura de la roca. Tercero, determinar las relaciones cuantitativas entre los diversos minerales. Cuarto, evaluar la composición química de la roca completa y su confrontación dentro de un sistema químico artificial y simplificado (sistema modelo). Todos estos resultados de laboratorio, referidos a las dos primeras fases, deben integrarse en el contexto de la tercera fase, es decir, realizar un estudio macroscópico de la roca, que dé cuenta de su evolución como consecuencia de la intervención de agentes geológicos. En un estudio macroscópico se evalúan las características del terreno como, por ejemplo, el tipo de estratificación o la existencia de pliegues o fracturas.

Entre los procedimientos generales empleados para el análisis elemental de las rocas tenemos: la espectrometría de emisión de plasma atómico de acoplamiento inductivo (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES) (Murray y col., 2000), la espectrometría de absorción atómica (Atomic Absorption Spectrometry, AAS) (Horowitz, 2010), la fluorescencia de rayos x (X-Ray Fluorescence, XRF) (Johnson, 1999; Fitton, 1997; Potts y col., 1999; WIKIS for the NC State, 2012), la emisión de rayos x inducida por partículas (protones) (Particle Induced X-ray Emission, PIXE) (Kurosawa y col., 2006), la espectrometría por plasma inducido por láser (Laser Induced Plasma Spectroscopy, LIPS) (Yoon y col., 1997; Vadillo y Laserna, 2004), la espectrometría invasiva inducida por láser (Laser Induced Brekdown Spectroscopy, LIBS) (Díaz Pace y col., 2011) y el microanálisis con sonda electrónica o microsonda electrónica (Electron Probe Micro-Analyzer, EPMA; Electron Micro-Probe Analysis, EMPA) (Gulson y Lovering, 1967; Brown, 1977; Potts y col., 1987; Reed, 1996). Los análisis espectrales también pueden centrarse en un elemento el particular de la roca con el fin de estudiar sus ligaduras. En ese caso puede emplearse la espectrometría Mössbauer (Klingelhöfer, 2004; Lal y col., 2004; Fleischer y col., 2008; Sato y col., 2011; Sarkar y col., 2008; Burger y col., 1986).

En el caso que se desee analizar el tamaño de microporos en la roca puede emplearse la resonancia magnética nuclear (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) (de Swiet y col., 1998; Padhy y col., 2007). En general, para el estudio de microestructuras de la roca puede emplearse: microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM) (Seyedolali y col., 1997; Blair y col.,

1996), microtomografía de rayos x (X-Ray Microtomography, XRM) (Oliveira, 2012; Zandomeneghi y col., 2010; Voltolini, 2011; Song y col., 2001), dispersión de neutrones a ángulos pequeños (Small Angle Neutron Scattering, SANS) (Radlinski, 2006; Jackson, 2008; Drobek, 2011; Avdeev y col., 2006).

La identificación de las especies minerales en la roca puede realizarse en muchos casos directamente a simple vista sobre el terreno. Sin embargo, una vez la muestra se encuentra en el laboratorio, uno de los métodos más utilizado de identificación consiste en obtener secciones delgadas de la roca. En este caso, mediante abrasión, puede reducirse el espesor de la muestra hasta unos 30 μm, de tal forma que los minerales se hacen transparentes, permitiendo observaciones ópticas con un microscopio de luz polarizada (Patzelt, 1985). Existen multitud de métodos espectroscópicos que permiten la identificación de los minerales en la roca. Mencionaremos, por ejemplo: la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy, FTIR) (Ravisankar y col., 2011), la difractometría de rayos x (X-Ray Diffractometry, XRD) (Till y Spears, 1969; Srodon, 2001), la espectroscopía por dispersión de rayos x (Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDS) (Vortisch y col., 2003) y la catodoluminiscencia (CathodoLuminiscence, CL) (Boggs y Krinsley, 2006; Vortisch y col., 2003).

Basándose en su proceso de formación, las rocas suelen dividirse en tres grandes grupos: magmáticas o ígneas, sedimentarias y metamórficas. A continuación, describiremos someramente cada uno de estos grupos.

F.1. ROCAS MAGMÁTICAS

Las rocas magmáticas se producen como consecuencia de la consolidación del magma. Se denomina magma a la masa fundida de composición fundamentalmente silícea y rica en elementos volátiles, que se forma en el interior de la Tierra como consecuencia de una presión y temperatura elevadas, a partir de una masa sólida preexistente.

F.1.1. El proceso magmático

Atendiendo a su origen, el magma puede clasificase como primario o anatéxico. El magma primario o primordial es de composición esencialmente basáltica. Se forma por fundición de las rocas que se encuentran inmediatamente debajo de la Corteza. Por el contrario, el magma anatéxico es fundamentalmente de naturaleza granítica. Se forma a partir de rocas superficiales que se han hundido lentamente a zonas profundas, hasta que, por efecto de la presión y la temperatura, se funde alguno de sus componentes. Este tipo de rocas pueden finalmente desplazarse hacia la superficie. Las rocas volcánicas están constituidas casi exclusivamente por magma primario, extendiéndose éstas mayoritariamente sobre el fondo marino. En cambio las formaciones graníticas se hallan sobre la Corteza continental.

La formación de los basaltos se produce a partir de una serie de reacciones mineralógicas denominada serie de Bowen, que describe el orden de cristalización de los minerales. La secuencia de cristalización de los minerales se puede subdividir en dos grandes ramas: la discontinua, que corresponde a los minerales ferromagnesianos, y la continua, que corresponde a las plagioclasas. Ambas ramas convergen en un punto común, que corresponde a la cristalización del feldespato, concluyendo finalmente con la formación del cuarzo. La rama discontinua sería de la forma:

Olivino → Piroxeno → Anfíbol → Biotita → Ortoclasa → Moscovita → Cuarzo

mientras que la rama continua sigue la secuencia:

Plagioclasa (Ca) → Plagioclasa (Na) → Ortoclasa → Moscovita → Cuarzo

en las que las plagioclasas ricas en calcio y sodio suelen denominarse anortita y albita, respectivamente.

La formación de rocas graníticas es mucho más compleja, puesto que la composición de las rocas preexistentes varía mayormente que en el magma primario. El tipo final de roca depende de muchos factores como: la composición de la roca de partida, la temperatura a que se ha realizado la fusión, de la duración del fenómeno anatéxico[594] y de la disposición y movilidad de los componentes volátiles.

F.1.2. Clasificación de las rocas magmáticas

Atendiendo a la profundidad en que se forman las rocas magmáticas, éstas se subdividen en: intrusivas o plutónicas, hipoabisales o filonianas y efusivas o volcánicas. Las rocas intrusivas se forman en un proceso de cristalización lento, a bastante profundidad, y bajo una presión tal, que los gases magmáticos no pueden escapar. Las rocas filonianas cristalizan a profundidad intermedia, lo que impide el escape de los gases magmáticos, pero permite un enfriamiento más rápido que en el caso de las rocas intrusivas. Las efusivas cristalizan en la superficie, se enfrían muy rápidamente, quedando prácticamente desgasificadas.

Existe una clasificación de las rocas magmáticas basada en sus características ópticas. Para ello suele definirse el índice de color M, o porcentaje volumétrico de minerales coloreados. El índice M considera el porcentaje de minerales de color oscuro (máficos, $60<M<90$) frente al de minerales de color claro (félsicos, , $0<M<30$). En el caso que $M>90$ (90% de oscuros), la roca se denomina ultramáfica. Las rocas que presentan un valor $M<90$, se clasifican de forma distinta según el porcentaje relativo de tres componentes: feldespato alcalino (A), plagioclasa (P) y cuarzo (Q) o feldespatoide (F). La Fig. F.1 ilustra cada tipo de roca, atendiendo a esta clasificación QAPF según Streckeisen (1976). Debemos señalar que el contenido en cuarzo y en feldespatode son antagónicos, si la roca contiene cuarzo no contiene feldespatoide, y al contrario, si contiene feldespatoide no contiene cuarzo. Otras clasificaciones tienen en cuenta la textura y el tamaño de grano de la roca (suave, intermedio, áspero o muy áspero) y el porcentaje de dióxido de sílice (persilícica, más del 65%, miesosilícica, entre un 50% y un 65%, hiposilícica, menos que un 50%).

F.1.3. Ejemplos de las rocas magmáticas

La Tabla F.1 muestra algunos ejemplos de rocas magmáticas, clasificandas por su textura, color, porcentaje de SiO_2, ambiente de formación y composición mineralógica fundamental.

F.2. ROCAS METAMÓRFICAS

Las rocas metamórficas se producen tras de una serie de reacciones físicas y químicas complejas que tienen lugar sobre rocas magmáticas o sedimentarias como consecuencia de fenómenos geológicos. En las rocas metamórficas se produce una recristalización originada por un cambio de las condiciones de presión y temperatura. Por lo general, el metamorfismo[595] tiene lugar cuando masas rocosas superficiales se hunden en el interior de la Corteza.

[594] Por anatexia o anatexis entendemos la fusión parcial de una roca preexistente

[595] Debemos distinguir el metamorfismo de la diagénesis. La diagénesis tiene lugar en rocas sedimentarias a temperaturas menores que 200ºC y presiones menores que 300 MPa.

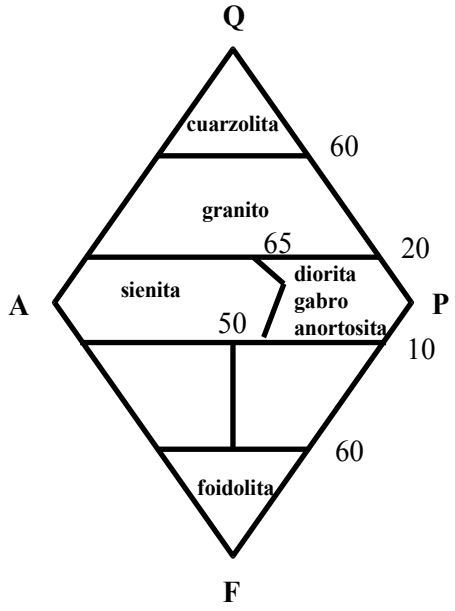


Fig. F.1. Clasificación modal de las rocas magmáticas

Tabla F.1. Clasificación de algunos ejemplos de rocas magmáticas

Ejemplo de roca	Ambiente Formación	Textura	Color	Porcentaje SiO_2	QAPF y otros aspectos
Granito	intrusivo	áspero	félsico	persilícico	feldespato y cuarzo
Tonalita	intrusiva	áspera	félsica y media	mesosilícica	plagioclasa y cuarzo
Sienita (Fig.F.3)	intrusiva	áspera	félsica	persilícica	feldespato
Diorita	intrusiva	áspera	media	hiposilícica	plagioclasa de bajo Ca
Gabro	intrusivo	áspero	medio y máfico	mesosilítico	plagioclasa de alto Ca
Dunita	intrusiva	áspera	verde	mesosilícica	más 90% olivino
Piroxenita	intrusiva	áspera	máfica	hiposilícica	piroxeno
Peridotita	intrusiva	áspera	máfica	mesosilícica y hiposilícica	olivino y piroxeno
Obsidiana	efusiva	suave	máfica	persilícica	apariencia vidrio
Basalto	efusivo	suave	máfico	mesosilícico	plagioclasa
Pegmatita	filoniana	muy áspera	cualquier color	persilícica	feldespato y cuarzo
Pegmatita	filoniana	muy áspera	cualquier color	persilícica	feldespato y cuarzo

F.2.1. El proceso metamórfico

La Fig. F.2 muestra las condiciones de presión y temperatura para la formación de rocas metamórficas (Nelson, 2003). El grado de metamorfismo hace referencia a las condiciones relativas de presión y temperatura. Es decir, un grado de metamorfismo elevado indica que la roca metamórfica se forma a alta presión y temperatura. El tiempo juega un papel esencial. Cuanto mayor es el tiempo invertido en el proceso metamórfico, mayor es el tamaño de los granos de mineral producidos. Podemos distinguir varios tipos de metamorfismo: el dinámico o cataclástico (producido como consecuencia del calor generado por fricción durante una deformación mecánica), el hidrotérmico (producido al entrar la roca en contacto con un fluido a alta temperatura como algún tipo de magma o agua subterránea), el de contacto o térmico (que ocurre en lugares adyacentes a procesos magmáticos intrusivos), el regional (producido al sumergirse material por acumulación de sedimentos o por tensiones diferenciales generadas por la tectónica de Placas), de contacto regional (combinación del de contacto y el regional) y el de impacto (surgidas como consecuencia de la colisión de un meteorito con la superficie). Dentro del metamorfismo regional podemos distinguir el metamorfismo de soterramiento o hundimiento (que ocurre en cuencas sedimentarias debido a la acumulación de cientos de metros de sedimentos) y el orogénico (generado por el hundimiento de la Placa tectónica)

Se denomina facie al conjunto de rocas que recristalizan bajo unas condiciones de presión y temperatura determinadas. Por ejemplo, según la Fig. F.2, una facie que recristaliza a temperatura y presión bajas es la ceolita, mientras que una facie que lo hace a temperatura intermedia y presión elevada es la eclogita. Dentro de un área geográfica dada, se conoce como isograda a la linea que une todos los puntos que han sufrido una recristalización de similares características y que se reconoce por la presencia o carencia de un determinado mineral indicador.

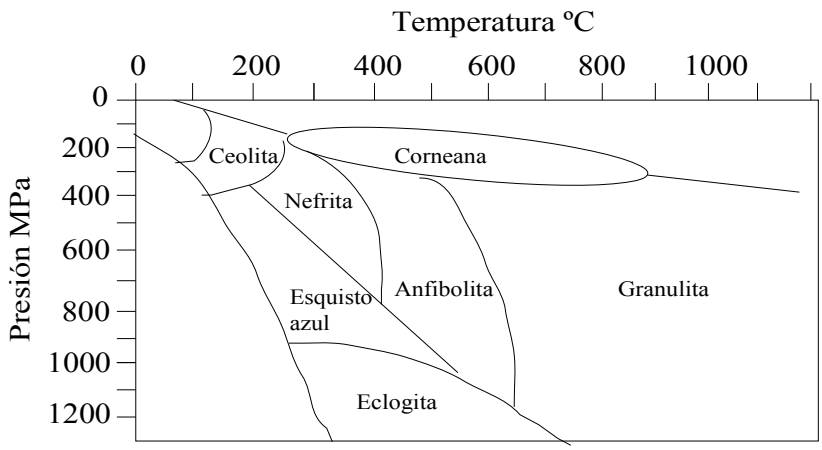


Fig. F.2. Diagrama de facies de las rocas metamórficas

F.2.2. Clasificación de las rocas metamórficas

Una primera clasificación contempla el tipo de proceso metamórfico que ha tenido lugar. Según esta clasificación podemos encontrarnos con rocas metamórficas de contacto (pizarras, esquistos), regionales (filítas, anfibolitas, gneis) y de contacto regional (mármoles). Otro tipo de clasificación

atiende a las características químicas (o quimismo) de la roca metamórfica. Según la composición química podemos distinguir entre: rocas pelíticas (derivadas de sedimentos arcillosos), rocas cuarzofeldespáticas (derivadas de areniscas y rocas graníticas), rocas carbonáticas (derivadas de calcitas y dolomías), rocas máficas (derivadas de magmatitas básicas y tobas), rocas magnásicas (derivadas de magmatitas ultrabásicas y determinados sedimentos), rocas ferruginosas (derivadas de sedimentos ferríferos). Otra clasificación se centra en su estructura: masiva, algo esquistosa, muy esquistosa, esquistosa plegada y ocelar. Entendiéndose por esquistosa aquella roca que presenta abundancia de minerales laminares, como la mica, la clorita, la hornblenda o el grafito.

F.2.3. Ejemplos de las rocas metamórficas

La Tabla F.2 muestra algunos ejemplos de rocas metamórficas, clasificadas por su textura, color, ambiente de formación, quimismo, estructura y temperaturas y presiones medias de recristalización.

Tabla F.2. Clasificación de algunos ejemplos de rocas metamórficas

Ejemplo de roca	Ambiente de formación	Estructura	Textura	Color	Temp. media de recrist. (ºC)	Pres. media de recrist. (kbar)	Quimismo
Filita	regional	muy esquistosa y esquistosa plegada	suave	félsico	400	5	pelítico
Cuarcita	regional	Masiva y algo esquistosa	áspera	félsica	800	6	siliceo-arenoso
Gneis (Fig.F.4)	regional	Masiva y ocelar	áspera	medio	700	5	siálico
Marmol	contacto regional	masivo	áspero	félsica	900	10	calcáreo
Anfibolita	regional	algo esquistosa y ocelar	áspero	máfica	750	6	básico
Esquisto	de contacto	masivo	áspera	medio	700	3	calcáreo
Pizarra	de contacto	algo esquistosa y muy esquistosa	suave	máfica	500	2	pelítico
Serpentinita	regional	masiva	suave	gris	400	5	ultrabásico
Milonita	cataclástica	todos exc. esquistosa pleagada	áspera	media	300	10	entre ácido y ultrabásico
Talcosquisto	regional	muy esquistosa	suave	félsica	700	12	ultrabásico

F.3. ROCAS SEDIMENTARIAS

Las rocas sedimentarias se producen como consecuencia de una serie de transformaciones en las que intervienen agentes atmosféricos (agua, hielo, viento), la gravedad y en ocasiones la acción de organismos vivos.

F.3.1. El proceso sedimentario

El proceso sedimentario comprende varias fases. Comienza por la alteración del material primario debida a la acción de agentes atmosféricos (lluvia, nieve, hielo). Posteriormente el material desprendido es transportado por arroyos y ríos, por el viento, o por glaciares, hasta su deposición por efecto de la gravedad, la precipitación química o la acumulación de esqueletos de organismos animales o vegetales (moluscos, diatomeas, forminifera). La fase final del proceso sedimentario considera la litificación o transformación del sedimento en roca coherente por eliminación de los vacíos intergranulares gracias a la compactación o cementación por precipitación química. A la litificación suele seguir la diagénesis o recristalización por efecto del agua o la presión moderada.

F.2.2. Clasificación de las rocas sedimentarias

Las rocas sedimentarias pueden clasificarse atendiendo a su origen en: detríticas o clásticas, químicas, organogénas o bioquímicas y piroclásticas. Las rocas sedimentarias detríticas están constituidas por fragmentos de rocas de distinto tipo denominados clastos. Atendiendo al tamaño de los clastos, las rocas sediementarias detríticas pueden subdividirse en gravas (ruditas, psefitas)[596] si su tamaño es mayor que 2 mm, arenas (arenitas, psamitas) si su tamaño es mayor está comprendido entre 20 μm y 2 mm, y limos o arcillas (lutita, pelitas) si es menor que 20 μm. Las rocas sedimentarias químicas están formadas por sales y coloides depositados por precipitación, como consecuencia de la evaporación (evaporitas) o un cambio del ambiente químico. Subdivisiones de las de tipo químico serían las carbonatadas (calcita, dolomita), silíceas (cuarzo), salina (sal gema, yeso), ferrífera. Las rocas sedimentarias organógenas proceden de la acumulación de restos de seres vivos. Podemos distinguir en estas últimas las carbonatadas (conchas, foramenifera), silíceas (diatomeas), carbones fósiles (turba, lignito, hulla, antracita). Las rocas sedimentarias piroclásticas tienen su origen en la actividad volcánica. Estas últimas presentan un carácter mixto entre roca volcánica y sedimentaria. Por último, en lo que se refiere al ambiente de formación podemos distinguir los tipos: aluvial, lacustre, marino, lagunar, cárstico, morrénico, eólico y piroclástico.

F.2.3. Ejemplos de las rocas sedimentarias

La Tabla F.3 muestra algunos ejemplos de rocas sedimentarias, clasificadas por su textura, color, ambiente de formación, quimismo, estructura y temperaturas y presiones medias de recristalización.

F.4. EL CICLO PETROGÉNICO

La Fig.F.6 muestra el ciclo petrogénico, desde la formación del magma primario hasta la anatexia.

[596] El término rudita hace referencia a la denominación latina y psefita a la denominación griega.

Tabla F.3. Clasificación de algunos ejemplos de rocas sedimentarias

Ejemplo de roca	Tipo	Ambiente de formación	Tamaño del clasto	Textura	Componentes
Arenisca	clástica	aluvial, marino y eólico	arenita	áspera	cuarzo, feldespato, mica y calcita
Arcosa	clástica	aluvial, lacustre y marino	arenita	áspera	feldespato
Grauvaca	clástica	marino	arenita	medio	cuarzo y feldespato
Marga (Fig.F.5)	clástica	marino y lacustre	lucita	áspero	calcita
Caliza compacta	organógena	marino, lacustre y lagunar	fino y finísimo	suave	calcita
Dolomia	organógena	marino y lagunar	fino y medio	suave	dolomita y calcita
Silex	organógena	marino y lagunar	finísimo	suave	calcedonia y cuarzo
Yeso	química	marino y lagunar	finísimo	suave	selenita
Nódulo de manganeso	quimica	marino	fino y finísimo	áspera	óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso
Turba	organógena	lagunar y morrénico	grueso		carbón
Toba	piroclástica		medio	áspera	Augita, plagioclasa y olivino
Antracita	organógena	marino y lagunar	fino	suave	carbón
Fosforita	organógena	marino y eólico	fino y medio	áspera	apatito

Fig.F.3. Ejemplo de roca magmática en el museo Geominero de Madrid. La procedencia de la sienita es Piriapolis (Maldonado, Uruguay)

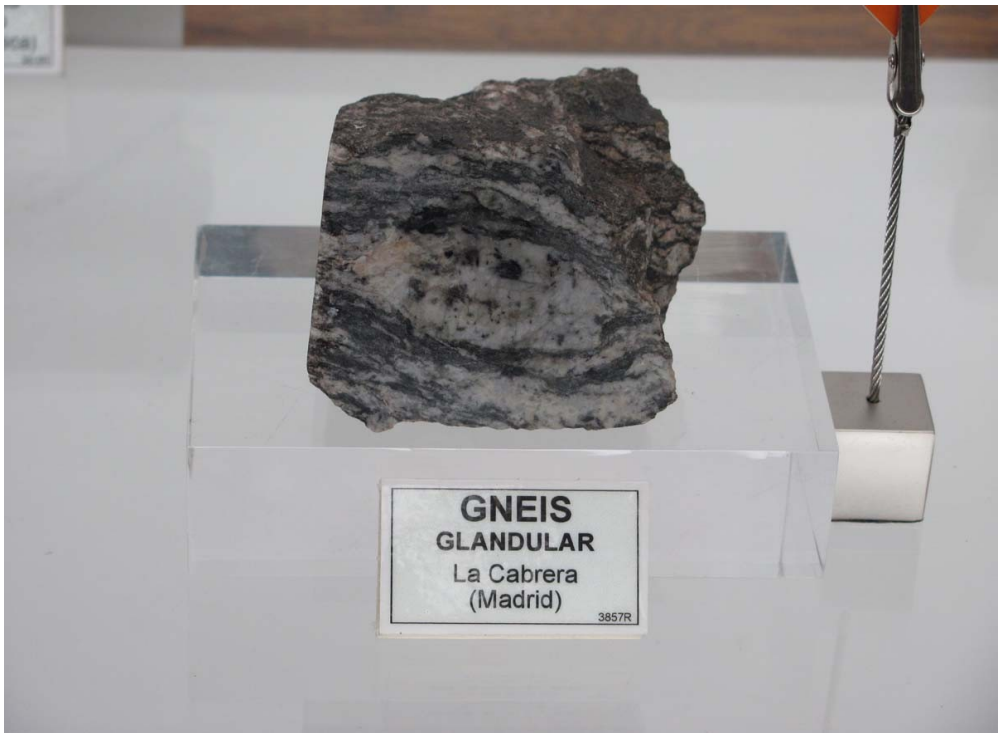


Fig.F.4. Ejemplo de roca metamófica en el museo Geominero de Madrid. La procedencia de la sienita es La Cabrera (Madrid)

Fig.F.5. Ejemplo de roca sedimentaria en el museo Geominero de Madrid. La procedencia de la marga es Orera (Zaragoza)

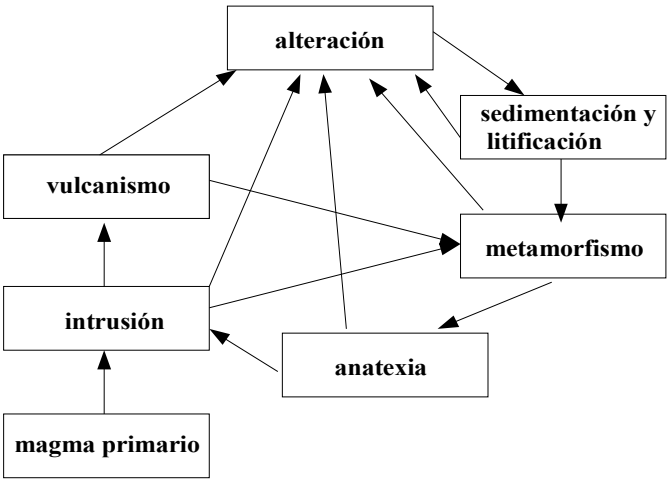


Fig. F.6. Ciclo petrogénico

REFERENCIAS

Avdeev, M.V., Tropin, T.V., Aksenov, V.L., Rosta, L., Garamus, V.M., Rozhkova, N.N. (2006) Pore structures in shungites as revealed by small-angle neutron scattering. *Carbon* **44**(5), 954-961.

Blair, S.C., Berge, P.A., Berryman, J.G. (1996) Using two-point correlation functions to characterize microgeometry and estimate permeabilities of sandstones and porous glass. *Journal of Geophysical Research* **101**(B9), 20359-20375.

Boggs, S., Krinsley, D. (2006) Application of cathodoluminescence imaging to the study of sedimentary rocks (Cambridge University Press).

Brown, R.W. (1977) A sample fusion technique for whole rock analysis with the electron microprobe. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **41**(3), 435-438.

Burger, K., Nemes-Vetéssy, Z., Vértes, A., Afanasov, M.I. (1986) Mössbauer spectroscopic study of the oxidation state of antimony in antimony sulfides of different composition. *Journal of Chemical Crystallography* **16**(2), 295-299.

de Swiet, T.M., Tomaselli, M., Hurlimann, M.D., Pines, A. (1998) In situ NMR analysis of fluids contained in sedimentary rock. *Journal of Magnetic Resonance* **133**(2), 385-387.

Díaz Pace, D.M., Gabriele, N.A., Garcimuño, M., D'Angelo, C.D., Bertuccelli, G., Bertuccelli, D. (2011) Analysis of minerals and rocks by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectroscopy Letters: An International Journal for Rapid Communication* **44**(6), 399-411.

Drobek, T. Strobel, J., Park, S., Phuong, K.L., Altermann, W., Lemmel, H., Lindner, P., Stark, R.W. (2011) Small angle neutron scattering analysis of porous reservoir rocks. SCA2011-48. http://www.scaweb.org/assets/papers/2011_papers/SCA2011-48.pdf.

Fitton, G. (1997) X-ray fluorescence spectrometry (ed. R. Grill) In modern analytical geochemistry: An introduction to quantitative chemical analysis for earth. Environmental and material scientists (Addison Wesley Longman, UK).

Fleischer, I., Klingelhöfer, G., Schröder, C., Morris, R.V., Hahn, M., Rodionov, D., Gellert, R., de Souza, P.A. (2008) Depth selective Mössbauer spectroscopy: analysis and simulation of 6.4 keV and 14.4 keV spectra obtained from rocks at Gusev Crater, Mars, and layered laboratory samples. *Journal of Geophysical Research* **113**, E06S21.

Gulson, B.L., Lovering, J.F. (1967) Rock analysis using the electron probe. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **32**(1), 119-122.

Horowitz, A.J. (2010) Major element analysis of rocks and sediments by atomic absorption spectrometry. Agilent Technologie. http://www.chem.agilent.com/Library/Applications/aa042.pdf.

Klingelhöfer, G. (2004) Mössbauer in situ studies of the surface of Mars. *Hyperfine Interactions* **158**, 117-124.

Kurosawa, M., Shima, K., Ishii, S., Sasa, K. (2006) Trace element analysis of fused whole-rock glasses by laser ablation ICP-MS and PIXE. *Geostandards and Geoanalytical Research* **30**(1), 17-30.

Jackson, A.J. (2008) Introduction to small-angle neutron scattering and neutron reflectrometry (NIST Center of Neutron Research). http://www.ncnr.nist.gov/summerschool/ss08/pdf/SANS_NR_Intro.pdf.

Johnson, D.M., Hooper, P.R., Conrey, R.M. (1999) XRF analysis of rocks and minerals for major and trace elements on a single dilution Li-tetraborate fused bead. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (International Centre for Diffraction Data) 843-867. http://www.sees.wsu.edu/Geolab/note/V41_91.pdf.

Lal, R., Sharma, N.D., Taneja, S.P., Chandra, K. (2004) Mössbauer, x-ray and magnetization studies of basic volcanic and hyperbasal rocks. *Indian Journal of Pure and Applied Physics* **43**, 119-122.

Murray, R.W., Miller, D.J., Kryc, K.A. (2000) Analysis of major and trace elements in rocks, sediments and interstitial waters by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES). Ocean Drilling Program. Technical Note 29. http://www-odp.tamu.edu/publications/tnotes/tn29/INDEX.HTM.

Nelson, S.A. (2003) http://www.tulane.edu/~sanelson/geol111/metamorphic.htm.

Oliveira, M.F.S., Lima, I., Borghi, L., Lopes, R.T. (2012) X-ray microtomography application in pore space reservoir rock. Applied Radiation and Isotopes.

Padhy, G.S., Lemaire, C., Amirtharaj, E.S., Ioannidis, M.A. (2007) Pore size distribution in multiscale porous media as revealed by DDIF-NMR, mercury porosimetry and statistical image analysis. *Colloids and Surfaces A* **300**, 222-234.

Patzelt, W.J. (1985) Polarized light microscopy. Principles, instruments, applications (Ernst Leitz Wetzlar GmbH, Wetzlar). http://earth2geologists.net/Microscopes/documents/Leitz_PolarizedLightMicroscopy.pdf.

Potts, P.J., Bowles, J.F.W., Reed, S.J.B., Cave, M.R. (1995) Microprobe techniques in earth sciences (Chapman and Hall, London).

Potts, P.J., Ellis, A.T., Kregsamer, P., Streli, C. (1999) X-ray fluorescence spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **14**, 1773-1799.

Radlinski, A.P. (2006) Small-angle neutron scattering and the microstructure of rocks. *Reviews in Minaralogy and Geochemistry* **63**(1), 363-397.

Ravisankar, R., Chandrasekaran, A., Kalaiarsi, S., Eswaran, P., Rajashekhar, C., Vanasundari, K., Athavale, A. (2011) Mineral analysis in beach rocks on Andaman Island, India by spectroscopic techniques. *Archives of Applied Science Research* **3**(3), 77-84.

Reed, S.J.B. (1996) Electron microprobe analysis (Cambridge University Press, Cambridge).

Sarkar, A., Jacobs, G., Ji, Y., Hamdeh, H.H., Davis, B.H. (2008) Fischer-Tropsch synthesis: characterization Rb pormoted iron catalyst. *Catalysis Letters* **121**, 1-11.

Sato, T., Isozaki, Y., Shozugawa, K., Matsuo, M. (2011) ^{57}Fe Mössbauer spectroscopic analysis of deep-sea pelagic chert: effect of secondary alteration with respect to paleo-redox evaluation. *Journal of Asian Earth Sciences* **42**, 1403-1410.

Seyedolali, A., Krinsley, D.H., Boggs, S., O'Hara, P.F., Dypvik, H., Goles, G.G. (1997) Provenance interpretation of quartz by scanning electron microscope-cathodoluminescence fabric analysis. *Geology* **25**(9), 787-790.

Song, S.R. Jones, K.W., Lindquist, W.B., Dowd, B.A., Sahagian, D.L. (2001) Synchrotron X-ray computed microtomography studies on vesiculated basaltic rocks. *Bulletin of Volcanology* **63**(4), 252-263.

Srodon, J., Drits, V.A., McCarty, D.K., Hsieh, J.C.C, Eberl, D.D. (2001) Quantitative X-ray diffraction analysis of clay-bearing rocks from random preparations. *Clays and Clay Minerals* **49**(6), 514-528.

Streckeisen, A. (1976) To each plutonic rock its proper name. *Earth Science Reviews* **12**, 1-33.

Till, R., Spears, D.A. (1969) The determination of quartz in sedimentary rocks using an X-ray diffraction method. *Clays and Clay Minerals* **17**, 323-327.

Vadillo, J.M., Laserna, J.J. (2004) Laser-induced plasma spectrometry: truly a surface analytical tool. *Spectrochimica Acta Part B* **59**, 147-161.

Voltolini, M., Zandomeneghi, D., Mancini, L., Polacci, M. (2011) Texture analysis of volcanic rock samples: Quantitative study of crystals and vesicles shape preferred orientation from X-ray microtomogrphy data. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **202**(1-2), 83-95.

Vortisch, W., Harding, D., Morgan, J. (2003) Petrographic analysis using cathodoluminescence microscopy with simultaneous energy-dispersive X-ray spectroscopy. *Mineralogy and Petrology* **79**(3-4), 193-202.

WIKIS for the NC State Community. http://wikis.lib.ncsu.edu/index.php/X-ray_fluorescence_spectroscopy.

Yoon, Y.Y., Kim, T.S., Chung, K.S., Lee, K.Y.., Lee, G.H. (1997) Applications of laser induced plasma spectroscopy to the analysis of rock samples. *Analyst* **122**, 1223-1227.

Zandomeneghi, D., Voltolini, M., Mancini, L., Brun, F., Dreossi, D., Polacci, M. (2010) Quantitative analysis of X-ray microtomography images of geometerials: application to volcanic rocks. *Geosphere* **6**(6), 793-804.

Apéndice G

NOCIONES BÁSICAS DE PALEONTOLOGÍA

Podemos definir Paleontología como la ciencia que se ocupa de los organismos del pasado, así como de los cambios que se han producido en la biosfera a través de los tiempos, a partir de estudios geológicos. Es bastante común en la actualidad emplear la palabra Paleobiología, incluso dividiendo ésta en dos disciplinas que serían la Paleobotánica y la Paleozoología. Todo el conocimiento que poseemos sobre la vida en el pasado procede de los indicios que estos organismos dejaron en la Geología del terreno, bien plasmando en éste parcialmente sus propias estructuras (restos), bien dejando huellas de su propia actividad biológica (trazas). Ejemplos de restos fósiles podrían ser: los mamuts congelados mantenidos en el permafrost de Siberia, los insectos capturados en el ámbar del Báltico, las araucarias petrificadas de Argentina o las osamentas de mamíferos del Pleistoceno, en las que puede observarse un menor o mayor grado de remineralización. Por otro lado, ejemplos de trazas fósiles podrían ser: los excrementos petrificados (coprolitos) de dinonsaurios encontrados en numerosos emplazamientos en la Tierra o las pisadas (icnos o icnitas) de dinosaurios como las de Munilla o Enciso (Rioja). Atendiendo al tamaño del fósil suelen emplearse los términos microfósil, si para su observación es necesario recurrir al microscopio, y macrofósil, si su tamaño es apreciable a simple vista. En general, para que un resto orgánico merezca la denominación de fósil debe haber experimentado procesos físico-químicos que requieren un lapso de tiempo prolongado. Los restos posteriores a la última glaciación de Wurm (hace 13 ka) suelen denominarse subfósiles. Aunque se han registrado hallazgos de fósiles en rocas magmáticas y metamórficas (fundamentalmente microsfósiles), la mayor parte del registro fósil se encuentra confinado en las rocas sedimentarias.

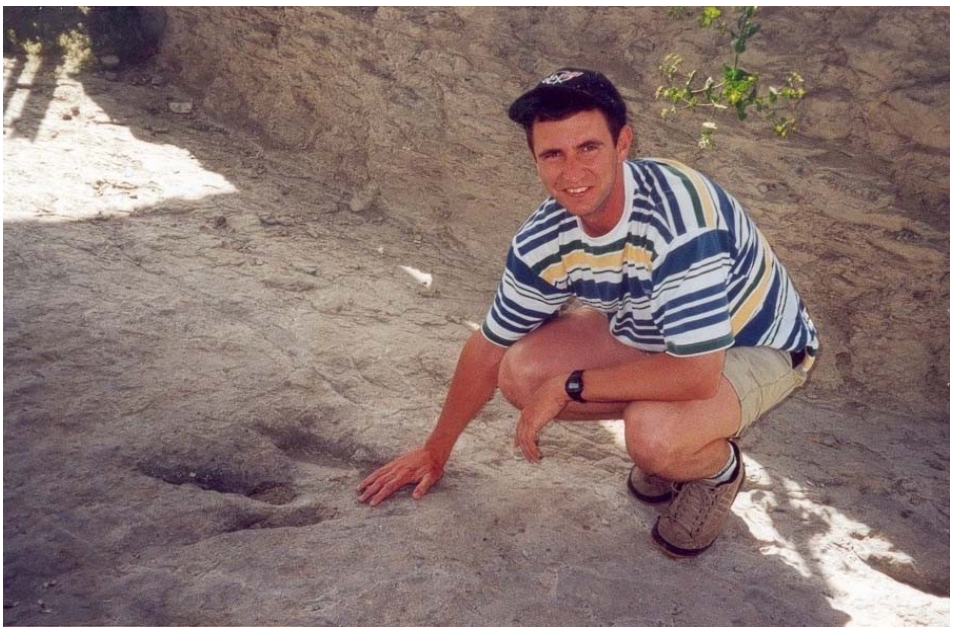


Fig. G.1. Icnita de un dinosaurio carnívoro en Enciso (Rioja).

La Paleontología puede considerarse una ciencia de grandes contrastes. Es sin duda capaz de proporcionar las mayores satisfacciones, cuando el hallazgo de la pieza pleontológica no ofrece dudas sobre su taxonía y edad; y a la vez, las mayores decepciones, cuando surgen controversias en ambos aspectos. Y me refiero con ello a dos descubrimientos paleontológicos españoles de gran relevancia que se produjeron, casualmente el mismo año en dos emplazamientos diferentes, y que por distintos avatares tomaron rumbos muy diferentes. El primero corresponde a los trabajos en la Trinchera Galeria en 1982 en Atapueca (Burgos); y el segundo al de Venta Micena (Granada). Mientras que en Atapuerca se hallaron mandíbulas y dientes de H.heidelbergensis estudiados por E. Aguirre y H. de Humley, de edad aproximada de 500 ka, en Venta Micena, los colaboradores de J. Gibert encontraron lo que parecía ser la zona lambdoidea de un cráneo humano (caracterizada por la denominada sutura lambdoidea) de aproximadamente 1,3 Ma. Mientras que los hallazgos de Atapuerca no ofrecieron ninguna duda a la comunidad científica, el descubrimiento de J. Gilbert de VM-0 planteó una controversia que ha durado innumerables años, y en la que el propio J. Gilbert se vio envuelto, con la intención de convencer a la comunidad científica de la importancia del hallazgo. En primer lugar, se planteaban dudas sobre diversas fracturas y suturas en VM-0. En segundo lugar, los restos presentaban una cresta endocraneal polémica, que incluso llevó a plantear la posibilidad de que los restos fueran de un equino, en lugar de un humano. En tercer lugar, en el lugar del hallazgo aparecieron numerosos restos óseos de animales con roturas e incisiones, que J. Gilbet atribuyó a actividad humana. Sin embargo, no aparecieron en el lugar restos de industria lítica. En cuarto, y quizá, como aspecto más controvertido, la edad de los restos parecía excesiva. Una edad de más de 1 Ma, confirmaría estos restos como los más antiguos de Europa. Por último, existían serias dudas de como un homínido tan primitivo pudo salvar el obstáculo que constituía el Estrecho de Gibraltar. Estas críticas se plantearon duramente en contra de los argumentos de J. Gilbert, que lejos de desanimarse emprendió su cruzada particular.

El estudio antropológico de VM-0 para diferenciar suturas de fracturas (Gilbert y Palmqvist, 1995) lo llevó a cabo el neurocirujano Campillo Valero (1999), que nunca puso en duda la autenticidad humana del hallazgo. Por lo que se refiere a la cresta, recientemente se ha hallado en Tarragona el esqueleto completo de una niña de hace 2 ka que presenta un fragmento craneal idéntico al VM-0 (Campillo Valero, y col., 2006). Sin embargo, la prueba más evidente del origen humano del VM-0 proviene de terreno de la inmunología. En este terreno, Borja y col. (1997) han demostrado que los anticuerpos de la antialbúmina de caballo, oso o bóvido no reaccionan con VM-0 y, sin embargo, sí con la humana.[597] En cuanto a la ausencia de industria lítica en Venta Micena, es efectivamente sorprendente, aunque parece demostrado que existió actividad humana, por las hendiduras halladas en los huesos fósiles (Gibert y Jimenez, 1991). Asímismo se han encontrado abundantes restos de esta industria en emplazamientos próximos como: Barranco León 5, Fuente Nueva 3 (Martinez-Navarro y col., 1997) y Barranco del Paso (Arribas y col., 1992). Desde 1998 hasta 2003, en colaboración con el G. Scott (Berkeley Geochronology Center), se realizaron los trabajos de datación empleando técnicas de paleomagnetismo, que parecen indicar claramente que se trata de restos de más de 1 Ma. Por otra parte, la bioestratigrafía parece arrojar resultados similares. Por último, parece factible un puente de contacto entre el continente africano y la Península Ibérica a través del Estrecho de Gibraltar, puesto que se han encontrado restos de cercopitecidos (babuinos) (Gibert y col., 1995) y Megantereon (felino de dientes de sable antepasado del smilodon) (Martinez Navarro y col., 1995) del Pleistoceno Inferior, ambos de origen africano en la Cueva Victoria (Murcia).

Además del fragmento craneal VM-0, en Orce se hallaron otros candidatos a restos de homínidos: una diafisis humeral[598] infantil (VM-1960) y una diafisis humeral adulta (VM-3691), ambas encontradas en Venta Micena, y un fragmento molar (BL5-0), hallado en Barranco León; al

[597] Después del trabajo de Sponheimer y Lee-Thorp (1999), la disputa entre restos de humano o de equino podría quedar resuelta, puesto que los equinos comen pastos más ricos en ^{13}C que los homínidos.

[598] La diafisis humeral se encuentra en el centro del humero (hueso largo del brazo)

que hay que añadir una falange (CV-0), encontrada entre los restos del Pleistoceno Inferior de la Cueva Victoria (Murcia). En todos ellos J. Gilbert y su equipo invirtieron un trabajo considerable y mucha tenacidad para demostrar que efectivamente eran del género Homo, aunque sin conseguir la ansiada repercusión internacional. Por ejemplo, en lo que se refiere a la falange de la Cueva Victoria es de destacar el trabajo de Palmqvist y col. (1996), con un estudio morfométrico comparativo con otros simios, como el gorila y el cercopitecido.

A pesar de todo, la incertidumbre persiste, y en un artículo más reciente, Palmqvist y col. (2005) ponen de nuevo en entredicho la naturaleza humana de los hallazgos de Cueva Victoria y Venta Micena. Así pues, todavía hoy en día, después de más de 30 años de investigaciones, no tenemos la certeza completa de que se trate de verdaderos restos del género Homo. Curiosamente, este último artículo se encuentra en francés, rompiendo la tendencia de anteriores publicaciones y en linea con una publicación anterior de Turq y col. (1996). Probablemente, la falta de apoyo internacional, junto con la ruptura de parte del equipo investigador, tengan algo que ver con esta retractación repentina de lo que, sin duda, podría ser uno de los descubrimientos antropologicos más importantes de Europa.

Por su parte, el equipo de Atapuerca ha continuado satisfactoriamente con sus investigaciones, con el descubrimiento de instrumentos líticos de tipo olduvayense[599] de época anterior al H.antecessor de la Gran Dolina (780 ka), así como una mandíbula, datados en aproximadamente 1,2 Ma. Todos ellos en el nivel TD9 de la Sima del Elefante (Carbonell y col., 2008) y Parés y col. (2006)[600]. Así que, después de todo, estos nuevos descubrimientos podrían confirmar la hipótisis inicial de J. Gibert de penetración de los primeros homínidos en Europa a través del Estrecho de Gibraltar.

Es de suponer que si homínidos primitivos de más de 1 Ma de años fueron capaces de cruzar el Estrecho de Gibraltar, deben existir restos de asentamientos cerca del Estrecho en su parte africana. En esta linea de investigación tenemos el trabajo de Raynal y col. (2010), en la cueva de Thomas Quarry (Marruecos). En este emplazamiento se descubrieron en 1969 media mandíbula humana y artefactos achelenses[601]. Los resultados de las dataciones por resonancia paramagnética electrónica (Electron Paramagnetic Resonance, EPR o Electron Spin Resonance, ESR), por series del uranio y luminiscencia estimulada opticamente (Optically Stimulated Luminiscence, OSL) han proporcionado fechas muy por debajo del millón de años, de aproximadamente 400 ka. Sin embargo, como manifiestan los autores, la bioestratigrafía y la litoestratigrafía apuntan a edades mucho más antiguas. Otros yacimientos candidatos pueden considerarse: Mansourah (Argelia), en el que Chaid-Saoudi y col. (2006) han estudiado la fauna del Pleistoceno Inferior, junto a las industrias líticas asociadas; Ain Hanech (Argelia), en la que Sahnouni y de Heinzelin (1998) han encontrado huesos con hendiduras de industria lítica primitiva de 1,9-2,4 Ma; Ternifine (Argelia), en el que Geraards y col. (1986) han datado industrias líticas achelenses de entre 0,2 y 0,8 Ma.

En realidad, los primeros restos fuera de Africa de Homo.ergaster verdaderamente refrendados se han hallado en Dmanisi (Georgia) con una antigüedad de 1,8 Ma (Skinner y col., 2006; Baena y col., 2010), que contrastan con la mandibula de 1,2 Ma de la Trinchera del Elefante en Atapuerca.

---

[599] Con el nombre de olduvayense se denomina una de las primeras industrias líticas del Pleistoceno Inferior. Su nombre procede de las industrias halladas en Olduvai (Tanzania) realizadas por el Homo.habilis. Dentro de esta industria podemos distinguir las proto-bifaces, el discoide, el chopper, el poliedro, el subesferoide, el raspador para trabajos duros, la lasca retocada (Growlett, 2007).

[600] El acontecimiento de Brunhes-Matuyama se refiere al evento de inversión del polo magnético acontecido hace 780 ka.

[601] Los instrumentos achelenses (Modo 2) más antiguos datan de hace 1,6 Ma y fueron encontrados en la región de Turkana (Kenia) e indican una industria lítica más elaborada que la olduvayense (Modo 1).

G.1. EL PROCESO DE FOSILIZACIÓN

El estudio de la dinámica de la fosilización tiene carácter propio como Ciencia y viene a denominarse Tafonomía. El objeto de la Tafonomía no es solo extraer la información palobiológica que pudiera haberse conservado en el fósil, sino también estudiar los procesos químicos y físicos que han contribuido a su conservación como ente diferenciado del entorno. Los procesos tafonómicos no se basan precisamente en aislar el organismo de su entorno, para conseguir de esta forma su conservación. Es más bien el fenómeno contrario. El entorno influye sobre el organismo, modificándolo de forma tal, que es posible su conservación.

Una vez enterrado el organismo, en el proceso de fosilización pueden distinguirse dos fases bien diferenciadas: una primera, denominada bioestratinómica, en la que el organismo sufre un rápido proceso de maceración y descomposición por putrefacción o fermentación; y una segunda fase, llamada diagénica, en la que se produce la remineralización de partes del organismo. Entre los procesos de mineralización más frecuentes destacamos: la fosfatización, la silicificación, la piritización o el reemplazamiento de los carbonatos. La fase de descomposición del organismo no suele interrumpirse con el comienzo de la remineralización. Suele ser frecuente que ambas fases se produzcan simultaneamente. De hecho, en el caso poco probable que la remineralización tenga lugar en una etapa muy temprana, pueden llegar a preservarse las partes blandas del organismo, en un proceso de conservación excepcional (denominado Lagerstätte).

El primer factor que influye en la descomposición es la presencia de oxigeno. En condiciones aeróbicas, hongos y bacterias son capaces de transformar el carbono orgánico de plantas y animales en dioxido de carbono y agua. El proceso de descomposición también puede ocurrir en condiciones anaeróbicas, es decir, sin la presencia del oxígeno del aire. En ese caso es necesaria la intervención de nitratos (NO_3^-) (Payne, 1973; Remde y Conrad, 1991; Hochstein y Tomlinson, 1985; Mancinelli y Hochstein, 1986; Dent y col., 2004), dióxido de manganeso (MnO_2), óxidos de hierro (Francis y Dodge, 1988) o iones sulfato (SO_4^{2-}) (Barton y Fauque, 2009). Como segundo factor que influye en la descomposición son la temperatura y el pH. Una temperatura ambiental alta favorece la descomposición, gracias al desarrollo microbiano. Un pH extremo, tanto demasiado ácido, como demasiado básico, ralentiza la descomposición. Por ejemplo, las condiciones ácidas de las turberas, pueden preservar tejidos blandos de animales en condiciones adecuadas. Este es el caso de los subfósiles neolíticos conocidos con el nombre de hombres de las turberas (el hombre de Grauballe[602]; el hombre de Tollund[603]), o los fósiles del Eoceno hallados en los depósitos de Geiseltal (Alemania) (Mahlberg y col., 1984)[604]. Un tercer factor del que depende la descomposición es la estructura del carbono del que está compuesto el organismo. En un primer grupo tenemos las moléculas lábiles de carbono, que se descomponen rápidamente (menos de 5 años) (Hoyle y col., 2012; Hargrave y Phillips, 1989; Leifeld y col., 2008).[605] En un segundo grupo tenemos la moléculas de carbono refractarias, mucho más resistentes a la degradación (Smittenberg y col., 2006; González-Vila y col., 2009; Kiem y Kögel-Knabner, 2003).[606]

---

[602] El hombre de Grauballe fue hallado en 1952 en la turbera de un pantano cerca de la localidad de Grauballe en la península de Jutlandia (Dinamarca). Actualmente se encuentra en el museo de Moesgard (Hojbjerg, Dinamarca).

[603] El hombre de Tollund fue encontrado en 1950 en la turbera de un pantano cerca de la población de Tollund en la península de Jutlandia (Dinamarca). Actualmente se encuentra en el museo de Silkeborg (Dinamarca).

[604] Entre las muestra fósiles encontradas se encuentran el Propalaeotherium (caballo), Godinotia (prosimio similar al lemur), Lophiodon (tapir), Hyaenodontidae (hiena), Asiatosuchus (cocodrilo), Geoemyda (tortuga), Trogulidae (araña).

[605] Existen estudios sobre como el cambio climático influye en la descomposción de moléculas de carbono lábil de origen orgánico en suelos (Hobbie y col., 2002).

[606] Para una mejor comprensión sobre las diferencias entre carbono lábil y refractario en suelos puede consultarse el informe técnico del Instituto del Agua de la Universidad de Florida (Water Institute, Florida University) de Hendrikson y col. (2002). La procedencia lábil o refractaria del carbono atmosférico puede determinarse mediante análisis del contenido isotópico en radiocarbono y en carbono estable (Magen y col., 2009).

En aquellos casos de conservación excepcional del fósil o Lagerstätte, el proceso de mineralización debe acontecer con rapidez suficiente, adelantándose a la descomposición del organismo (permineralización). Las formas de mineralización más comunes son la piritización, la fosforización y la carbonatación, las cuales dependen de factores como la rapidez de enterramiento del organismo, de su contenido orgánico y de la salinidad del medio. Por ejemplo, la piritización suele indicar un enterramiento rápido de un organismo con bajo contenido orgánico, mientras que la fosforización acontece en enterramientos lentos de un organismo con alto contenido orgánico. La conservación de las partes blandas de organismos de alto contenido orgánico en carbonatos suele requerir un enterramiento rápido. En la carbonatación, el contenido salino juega un papel esencial. Para salinidades elevadas, la mineralización tiene lugar en forma de siderita ($FeCO_3$), mientras que para salinidades bajas, la mineralización tiene lugar en forma de calcita ($CaCO_3$). El proceso de mineralización puede acelerarse mediante la intervención de bacterias o por a una compactación rápida de los sedimentos. En algunos casos, el Lagerstätte no es consecuencia de una mineralización. Para que estos procesos de mineralización excepcional tengan lugar, es indispensable que los sedimentos presenten condiciones de estancamiento (stagnant) o de deposición rápida (obrution) favorables. Es el caso de los fósiles conservados en ámbar, en ceniza volcánica o en alquitrán. La Tabla G.1 muestra algunos de los yacimientos Lagerstätten, en los que se han podido extraer muestras fósiles de gran calidad.[607]

Ocasionalmente, los fósiles pueden resistir las alteraciones térmicas surgidas como consecuencia del vulcanismo y del metamorfismo, de aquí su presencia ocasional en este tipo de rocas (Bernard y col., 2007).

G.2. CLASIFICACIÓN TAXONÓMICA

La taxonomía considera la clasificación de los organismos a partir de una jerarquía que tiene que ver con el parentesco. La clasificación taxonómica puede considerarse como un árbol en el que el tronco es el ancestro común y las ramas son las sucesivas divisiones evolutivas en las que en un extremo se encuentra una especie en particular. Las categoría taxonómicas serían por orden jerárquico: Reino → Filo → Clase → Orden → Familia → Género → Especie. Por ejemplo, el elefante africano pertenecería al reino Animalia, al filo Chordata, a la clase Mammalia, al orden Proboscidea, a la familia Elephantidae, al género Loxodonta y a la especie africana. El reino Animalia engloba a organismos eucariotas[608], pluricelulares y tisulares con capacidad de locomoción. El filo Chordata hace alusión a la presencia de espina dorsal. La clase Mammalia considera a los mamíferos. La familia Elephantidae considera todas aquellas especies actuales o extintas que reúnen las características típicas de los elefantes (en lo que se refiere a las defensas o colmillos, la probóscide o trompa, las orejas, la dentadura y las extremidades). El género Loxodonta permite distinguir el elefante africano del indio, cuyo género sería Elephas. La Fig. G.1. muestra, según Aguirre (1969), la clasificación taxonómica de la familia Elephantidae desde el Oligoceno.[609]

Un esquema evolutivo en forma de árbol como el mostrado en la Fig.G.1 simboliza un proceso evolutivo gradual con una especialización lenta (gradualismo filético, phyletic gradualism). Sin embargo, a partir del trabajo de Eldredge y Gould (1977), el modelo gradual evolutivo se ha sustituido por un modelo de equilibrio puntual, en el que aparecen ramas paralelas, separadas evolutivamente en un periodo de tiempo relativamente corto, comparado con la pervivencia de la especie. La Fig.G.2 muestra el esquema evolutivo de equilibrio puntuado (o interrumpido) del género Homo en los últimos 2 Ma, según Weber (2012).

---

[607] Algunos otros Lagerstätten pueden encontrarse en el sitio web: http://palaeo.gly.bris.ac.uk/palaeofiles/lagerstatten/
[608] Células con núcleo.
[609] Gheerbrant y Tassy (2009) presentan una clasificación taxonómica de la familia actualizada.

Tabla G.1. Algunos yacimientos de muestras fósiles de calidad excepcional

Yacimiento	Localización	Periodo o Época Geológica	Tafonomía	Referencias
Rancho La Brea	Hancock Park, California	Pleistoceno	alquitrán	Stankiewicz y col. (1997), McMenamin y col. (1982), Feranec y col. (2009)
Ashfall	State Historical Park, Nebraska	Mioceno	ceniza volcánica	http://ashfall.unl.edu/index.html
Clarkia	Idaho	Mioceno	estancamiento y sedimentos finos	Smiley y col. (1975); Yang y Huang (2003)
Yanigua, Complejo Puerto Plata	República Dominicana	Oligoceno	ámbar	Grund (2006)
Monte Bolca	Verona (Italia)	Eoceno	estancamiento y sedimentos finos	Bellwood y Sorbini (1996), Trevisani y col. (2005)
London Clay	Reculver (Inglaterra)	Eoceno	piritización	Grimes y col. (2002)
Green River Formation	Colorado, Utah, Wyoming	Eoceno	deposición rápida en fondo profundo	Ferber y Wells (1995)
Las Hoyas	Cuenca	Cretácico	manto microbiano, enterramiento rápido y estancamiento	Briggs y col. (1997), Bailleul y col. (2011), Marugán-Lobón y Vullo (2011)
Auca Mahuevo	Neuquen (Argentina)	Cretácico	carbonatación	Anggraini (2011), Grellet-Tinner (2005)
Xiagou	Gansu (China)	Cretácico	fosfatización	Xiao y Knoll (2007)
Yixian	Jinzhou (China)	Cretácico	sedimentos finos	Zhou y col. (2003), Zhang y col. (2008)
Solnhofen	Eichstatt (Alemania)	Jurásico	sedimentos finos	Swinburne (1988), Koch (2007)
La Voulte-sur-Rhone	Francia	Jurásico	fosfatización y piritización	Charbonnier y col. (2007a), Charbonnier y col. (2007b)
Karatau	Kazajistán	Triásico	estancamiento	Meert y col. (2011)
Hamilton Quarry	Kansas	Carbonífero	sedimentos finos	Schultze (1996)
Mazon Creek	Illinois	Carbonífero		Kuecher y col. (1990)
Rhynie Chert	Escocia	Devónico	manantiales volcánicos ricos en sílice	Habgood y col. (2003)
Gogo	Kimberley (Australia)	Devónico	aguas calmas	Nazarov y col. (2008)
Ludlow	Shropshire (Inglaterra)	Silúrico	composición del sedimento	Edwards y col. (1995)
Emu	Kangaroo Island (Australia)	Cámbrico	estancamiento	McKirdy y col. (2011)
Burgess Shale	Yoho National Park, British Columbia (Canada)	Cámbrico	ausencia de organismos excavadores de los sedimentos	Butterfield y col. (2007)
Maotianshan	Kunming (Chengjiang, China)	Cámbrico	estancamiento y sedimentos finos	Chen (2009), Chen y col. (2007), Kloss y col. (2009), Shu y col., (1996)
Sirius Passet	Koch Fjord (Groenlandia)	Cámbrico	estancamiento y sedimentos finos	Peel y Ineson (2011), Stein (2010), Morris y Peel (2008)
Ediacara	Adelaide (Australia)	Precambrico	ausencia de organismos en los sedimentos	Mapstone y Mcllroy (2006)
Doushantuo	Guizhou (China)	Precámbrico		Petryshyn y col. (2011), Jiang y col. (2011)

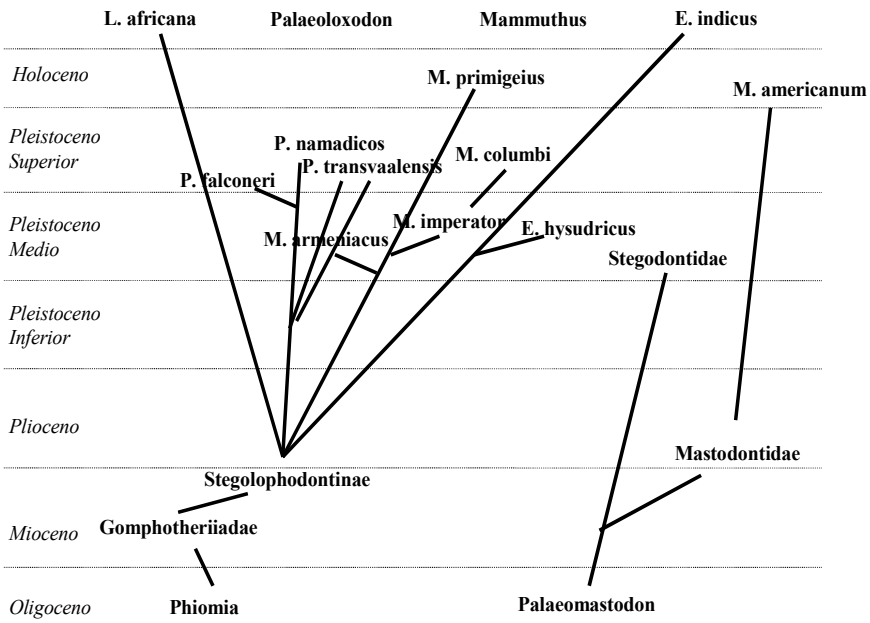


Fig.G.2. Árbol evolutivo del la familia Elephantidae

Fig.G.3. Filogénesis de equilibrio interrumpido del género Homo en los últimos 2 Ma

G.3. VARIABILIDAD EN LAS ESPECIES Y EVOLUCIÓN

Tras el hallazgo de una muestra fósil, uno de los problemas que suele plantearse al paleontólogo consiste en saber identificar la especie de que se trata; y, en caso de no pertenecer a ninguna de las especies catalogadas, proporcionarle su lugar en el esquema evolutivo de la familia. La identificación de la especie a partir de la forma es probablemente el método más empleado. Sin embargo, conviene tener presente que dentro de una misma especie, pueden presentarse variaciones en la forma debidas a diversos factores como: el dimorfismo sexual[610], las variaciones geográficas[611], las etapas de crecimiento u ontogenia[612] y los efectos econofenotípicos[613]. Una de las técnicas empleadas para dilucidar este tipo de cambios morfológicos dentro de una misma especie es la alometría. La mayoría de las especies que presentan cambios alométricos (por ejemplo, durante el crecimiento) verifican la ecuación:

$$y = kx^a \qquad \text{(G.1)}$$

en la que y es una característica mesurable de interés (como el tamaño de la órbita ocular o el tamaño del cráneo), x es un patrón de comparación (como la longitud corporal), k es una constante y a es el coeficiente alométrico. En caso de verificarse la Ecuación (G.1), si recurrimos a una representación log-log, puede optarse por un ajuste lineal por mínimos cuadrados de los puntos. En este caso, la pendiente de la recta proporcionaría el coeficiente alométrico. Ejemplos de estudios recientes sobre la ecuación alométrica son el de Maddux y Franciscus (2009), el de Mazak y Groves (2006), el de Wood (1979), el de Alberdi y col. (2008), el de West y West (2011), el de Andrade y Campos (2002), el de Tzeng y Yeh (2002) y el de Dohnhoffer (1986).

Entendemos por evolución cualquier cambio experimentado en las características hereditarias de una especie que se transmite de padres a hijos. Si los cambios son favorables, y permiten una mejor adaptación del individuo al medio, pueden asegurar la perpetuación de la especie. Si, por el contrario, son desfavorables, pueden llevar a su extinción. Puede ocurrir en ciertos casos que especies muy apartadas en el esquema evolutivo, lleguen a ser semejantes desde el punto de vista morfológico. Éste es el caso, por ejemplo, del ichthyosaurio (perteneciente a la clase de los Sauropsida) y el delfín (perteneciente a la clase de los Mammalia).

Para que se produzcan cambios evolutivos es necesario que se altere la secuencia de DNA en el genoma de la célula. Cuando un nuevo individuo experimenta una mutación antes de la fecundación (mutación germinal) o durante su desarrollo embrionario (mutación somática), esta mutación puede conducir a tres consecuencias: que sea dañina para el individuo (el 70% de las veces), que no produzca ninguna alteración o que sea sensiblemente beneficiosa (Sawyer y col., 2007). Dentro de las mutaciones debemos distinguir entre las cromosómicas y las génicas. Una mutación cromosómica suele implicar una anomalía funcional en el individuo, aunque no tiene porqué derivar en una mutación génica. El mecanismo más común de mutación cromosómica en la evolución tiene que ver con la duplicación[614] de secciones de un cromosoma (Ohno, 1970; Sidow, 2002; Hastings y col., 2009). Entre los mecanismos de mutación génica destaca el cambio de base, en el que se pueden distinguir la transición (cambio de una base por otra de la misma categoría

[610] Un ejemplo de dimorfismo sexual en mamíferos es el que presentan las miroungas o elefantes marinos.
[611] Presentan variaciones geográficas del tamaño el tigre (Panthera.tigris) de Bengala y el de Sumatra.
[612] Los cambios de tamaño, aspecto y constitución suelen ser importantes en todas las especies de mamíferos.
[613] Debidos a particularidades ecológicas locales. Por ejemplo, en humanos, un efecto econofenotípico podría ser la pérdida de musculatura como consecuencia de la inactividad física.
[614] Otros mecanismos de reorganización cromosómica son la deleción (o pérdida de un segmento cromosómico), la inversión (o unión de un segmento cromosómico que ha rotado 180º) y la translocación (o intercambio de segmentos cromosómicos entre dos cromosomas no homólogos).

química[615]) y la transversión (cambio de una base por otra de distinta categoría química[616]). Las mutaciones génicas que se traducen en un cambio evolutivo pueden mostrar preferencias (por ejemplo, una mutación del tipo G→A puede ser preferente a A→G) (biased mutations) (Akashi, 1998; Ellegren, 2007).

En lo que se refiere al estudio evolutivo desde un punto de vista paleontológico, no todas las mutaciones genéticas son de interés. En este caso el trabajo suele centrarse en los genes que controlan el desarrollo del individuo (como la simetría o la diferenciación de las extremidades) y en particular los denominados genes Hox. Éstos genes son los responsables de la segmentación de las extremidades en los artrópodos (Shubin y col., 1997).

G.4. EL ORIGEN DE LA VIDA

Entre los numerosos modelos desarrollados en el pasado sobre el origen de la vida, el bioquímico es el que parece más plausible. En este modelo, propuesto independientemente por A.I. Oparin y J.B.S. Haldane en los años 1920, la vida pudo surgir como consecuencia de reacciones químicas orgánicas, que permitieron la síntesis de moléculas bioquímicas complejas. Las sucesivas etapas que pudieron acontecer serían las siguientes: (1) Formación de una atmósfera primitiva constituida, entre otras moléculas simples, por agua, nitrógeno, hidrógeno, amoniaco (NH_3) y metano (CH_4); (2) síntesis de moléculas mas complejas de tamaño medio como azúcares, purinas, pirimidinas, aminoácidos y lípidos; (3) síntesis de moléculas de gran tamaño como los péptidos, polisacáridos, ácidos nucleicos y proteinas; (4) Creación de protocélulas capaces de metabolizar y replicarse; (5) Creación de células procariotas; (6) Creación de células eucaritas; (7) Creación de organismos multicelulares. El paso de (1) a (2), es decir, la síntesis en el laboratorio de aminoácidos a partir de una atmósfera primitiva simulada, pudo llevarla a cabo por primera vez Miller (1953) y Miller y Urey (1959) en una serie de experimentos memorables. El paso de (2) a (3), es decir, la formación espontánea de péptidos o proteinas a partir de aminoácidos, fue realizada en laboratorio por Fox y Harada (1958, 1960). Asimismo, haremos mención a los experimentos de Spiegelman y col. (1965) en los que se pudo por primera vez duplicar ARN en el laboratorio sin necesidad de emplear una bacteria huésped y simultáneamente, después de los experimentos de Kacian y col. (1972), elaborar un sistema evolutivo irreversible, tras repetir el experimento en hasta 74 generaciones sucesivas.

Aunque los pasos siguientes al (3) no han podido reproducirse en el laboratorio hasta el momento, existen múltiples trabajos que pretenden dilucidar el complicado paso de (3) a (4), es decir, como una combinación de moléculas orgánicas complejas puede llegar a convertirse en un ser capaz de metabolizar y replicarse. En este contexto podemos destacar la hipótesis de Eigen (1971) de formación espontánea de peptidos y proteinas y la replicación del ARN sin intervención enzimática (Eigen y Schuster, 1977, 1978a, 1978b); la contribución de Hoffmann (1979); las hipótesis de creación de polímeros a partir de la química del azufre en fuentes hidrotermales[617] iniciada por Gold (1992) y continuadas por Martin y Russell (2002) y Mulkidjanian, A.Y. (2009) (ion sulfuro S^{2-}); las hipótesis basadas en la química del fósforo de Brown y Kornberg (2004) (geoquímica de polifosfatos a partir del ion fosfato PO_4^{3-}), Pasek (2008) (geoquímica de polifosfatos a partir del ion fosfito monoácido HPO_3^{2-}) y Bryant y col. (2010) (geoquímica de la pirofosfita[618]); la hipótesis radiactiva propuesta por Zagorski (2003), Parnell (2004) y Adam (2007), que presupone la radiactividad natural como precursora de la vida; la hipótesis de Michaelian (2011) de replicación del ADN y ARN sin la intervención de enzimas, mediante luz ultravioleta con intervención de la temperatura (Ultraviolet and Temperature-Assisted Replication, UVTAR), basada en el trabajo de

[615] Por ejemplo, cambio de una purina por otra purina: A → G o G → A
[616] Por ejemplo, cambio de una pirimidina por una purina: C → A o C → G
[617] En particular, en la fuentes hidrotermales del fondo oceánico, denominadas fumarolas negras.
[618] La pirofosfita es un mineral de composición $K_2Ca(P_2O_7)$

Cnossen y col. (2007) sobre las condiciones de irradiación de la superficie terrestre hace 4 Ga y los estudios de Powner y col. (2009) sobre la síntesis de la pirimidina en condiciones adecuadas; la hipótesis de Koonin y col. (2006) de intervención de virus en la evolución celular; las hipotésis de Fellermann (2005), Walde (2006) y Chen y Walde (2010) de la intervención de moléculas surfactantes (en particular moléculas anfifílicas) como precursoras de las membranas celulares primitivas; los estudios de Bokov y Steinberg (2009) sobre el esquema evolutivo de los ribosomas; la hipótesis de Smith y Morowitz (2004) sobre los orígenes de los procesos metabólicos celulares.

Una vez lograda en la Tierra la creación de organismos autónomos capaces de metabolizar y replicarse, estructurados como unidades diminutas delimitadas por una pared lipídica, conteniendo proteínas diversas, tanto estructurales como enzimáticas, y dotadas de un único filamento de ADN, resultaba de importancia capital que la información contenida en el ADN no sufriera daños importantes como consecuencia de la radiación externa. A falta de una protección adecuada contra la radiación ultravioleta[619], las células procariotas primitivas (similares a las bacterias actuales) diseñaron mecanismos de reparación, basados en cortar el segmento dañado, para posteriormente soldar el correspondiente repuesto. Además de los mecanismos de reparación independientes en cada bacteria aislada (en cianobacterias[620] se han descrito hasta cinco procesos enzimáticos diferentes de reparación contra la luz ultravioleta) (Ehling-Schulz y Scherer, 1999; Sinha y col., 2008), éstas en conjunto han desarrollado otros mecanismos de reparación. En el denominado de conjugación (Lederberg y Tatum, 1946), las bacterias dañadas son capaces de transferir parte de su ADN (plasmido) a otra bacteria hasta conseguir una réplica exacta. Mediante la conjugación es posible lograr una mejora evolutiva en un tiempo relativamente corto, ya que una bacteria puede transferir sus características genéticas relevantes a otra, pero mantener en esta última otras características propias de utilidad. Otro mecanismo de transferencia de ADN entre bacterias es el denominado de transducción, por el que el ADN de una bacteria se transfiere a otra a través de un virus. Un tercer mecanismo de intercambio es el de transformación (Chen y Dubnau, 2004), por el que una bacteria puede incorporar el ADN del exterior a través de su membrana celular.

Las funciones metabólicas de las bacterias están orientadas fundamentalmente a la síntesis de masa celular o a la obtención de energía. La evolución ha dotado a las bacterias de una amplia gama de funciones metabólicas que les ha permitido adaptarse al medio[621]. Según el mecanismo de obtención de masa celular las bacterias pueden clasificarse en autótrofos (o microorganismos que obtienen el carbono necesario a partir del dióxido de carbono), heterótrofos (o microorganismos que obtienen el carbono necesario a partir de compuestos orgánicos) y mixotrofos (que son microorganismos simultaneamente autótrofos y heterótrofos). Entre las formas metabólicas heterotróficas podemos destacar la fermentación. La mayor parte de las bacterias que conocemos en la actualidad obtienen la energía por glucólisis, bien a partir de la fotosíntesis (fotoautotrófos), bien de la depredación de otras bacterias o mediante procesos de fermentación. Sin embargo, en casos excepcionales pueden obtener la energía a través de reacciones de oxidación. En general, denominamos bacterias quimioautótrofos a las bacterias que obtienen la energía a partir de reacciones químicas de oxidación[622] como: la nitrificación (Martens-Habbena y col., 2009; Zehr y

[619] Como podría ser el núcleo celular en células eucariotas.

[620] Las cianobacterias son bacterias con capacidad para realizar la fotosíntesis.

[621] Algunos microorganismos denominados extremófilos pueden soportar condiciones ambientales extremas (Rampelotto, 2010). Los termófilos pueden desarrollarse a temperaturas entre 45 y 80ºC. Los hipertermófilos soportan temperaturas por encima de los 80ºC. Los psicrófilos pueden soportar temperaturas por debajo de los 0ºC. Los acidófilos pueden vivir en medios con pH de hasta un valor 2. Los alcalinófilos pueden desarrollarse en medios con pH de hasta un valor de 10. Los halófilos pueden soportar concentraciones salinas muy elevadas (superiores a un 10%) e incluso sobrevivir en cristales salinos. Los piezófilos resisten presiones hidrostáticas muy elevadas (hasta 110 MPa).

[622] Una reacción de oxidación puede explicarse en términos de pérdida de electrones por parte de un átomo o molécula, bien como ganancia de oxígeno, o bien como pérdida de hidrógeno. En la reacción del óxido férrico (Fe_2O_3) con el monóxido de carbono (CO), el óxido férrico se reduce a hierro (Fe) y el monóxido de carbono se oxida a dióxido de carbono (CO_2). En la oxidación del etanol (CH_3-CH_2-OH) con dicromato potásico ($K_2Cr_2O_7$) en una solución diluida de ácido sulfúrico (H_2SO_4), el etanol pierde dos hidrógenos y pasa a ser acetaldehido o etanal (CH_3-CHO). La oxidación

Kudela, 2011),[623] oxidación del hidrógeno (Kawasumi y col., 1984), la oxidación del azufre (Friedrich y col., 2005; Sorokin y col., 2005; Ralph, 1979), la oxidación del hierro bivalente (Weber y col., 2006; Straub y col., 2001; Katsoyiannis y Zouboulis, 2006).

Las bacterias son capaces de obtener energía a partir de la degradación de la glucosa en ácido láctico (fermentación láctica) (Mickelson, 1972). Aunque el mecanismo de degradación de la glucosa más conocido es la fermentación alcoholica, en la que la glucosa se transforma en etanol (C_2H_5OH), o posteriormente, tras un proceso de oxidación, en ácido acético[624] (CH_3COOH).[625] Sin embargo, tras un largo camino evolutivo, las células procariotas, y posteriormente las eucariotas, fueron capaces de obtener energía de la glucosa, quemándola y transformándola directamente en dióxido de carbono y agua, en un proceso mucho más eficiente desde el punto de vista energético que la fermentación, denominado respiración.[626,627]

Las bacterias han poblado la Tierra durante miles de millones de años, dejando en numerosos emplazamientos testimonio de su presencia. Se denominan estromatolitos (Shixing, 1982; Parker y col., 1981; Riding, 2007) a la acumulación de bacterias fósiles.

Exceptuando las bacterias, las células eucariotas son la unidad básica de todos los organismos vivos actuales (protistas, plantas, hongos y animales). Existen diferencias importantes entre células eucariotas y las procarotas. Las primeras son en promedio unas 10 veces más grandes que las procariotas. Además de ser organismos dotados de orgánulos especializados, el material genético, mucho más abundante, está protegido por una cubierta proteica y una membrana nuclear que envuelve el conjunto. Para entender el proceso evolutivo desde la pequeña y simple célula procariota a la gran y compleja célula eucariota, Sagan (1967)[628] ha propuesto la teoría endosimbiótica, en la que afirma que dos orgánulos fundamentales de las células eucariotas, las mitocondrias y los cloroplastos, pueden suponerse organismos autónomos de carácter procariota. Bajo esta hipotesis los orgánulos fueron incorporados por un organismo de mayor tamaño capaz de realizar la glucólisis, al que ceden la mayor parte de su carga genética. Surgen entonces las primitivas células eucariotas, denominadas protistas, ampliamente difundidas en la Tierra, aún hoy.

Las protistas forman una familia compleja en la que podemos distinguir los protozoos (los cuales engloban a foraminifera, radiolaria, acritarcos, dinoflagelados y cilioforos) y los chromistas (que incluyen las diatomeas y los cocolitóforos).

Las células eucariotas poseen una característica fundamental, que es la reproducción sexual, en ella tienen lugar dos procesos: la gamia (o fusión de dos núcleos celulares) y la meiosis (o división de una célula de patrimonio genético doble en otras de patrimonio genético único). La meiosis de organismos diploides[629] (Sanders, 2011; Honigberg y col., 1993; Martinez-Frias, 2010) tiene lugar en dos etapas sucesivas dando lugar a 4 gametos haploides. La unión de dos gametos haploides da lugar a un cigoto diploide. La generación de numerosos cigotos diploides que experimentan mitosis, da lugar a multitud de organismos diploides individuales.

---

puede expresarse también en términos de pérdida de electrones, por ejemplo, pasando el magnesio metálico a ion Mg^{2+}.

[623] La nitrificación es la oxidación biológica del amoniaco (NH_3), que pasa a convertirse en nitrito (NO_2^-), y tras una nueva oxidación en nitrato (NO_3^-).

[624] Presente en pequeñas cantidades en el vinagre.

[625] La fermentación de carbohidratos puede dar lugar a ácido butírico ($C_4H_8O_2$) (presente en pequeñas cantidades en la mantequilla).

[626] La respiración celular tiene lugar en las mitocondrias. Las mitocondrias, en si mismas, pueden considerarse como organismos procariotas, ya que están dotadas de membrana celular externa y ADN propio, independiente del que podría existir en el núcleo celular en las eucariotas.

[627] Durante la fermentación pueden obtenerse 2 moléculas de ATP (trifosfato de adenosina, $C_{10}H_{16}N_5O_{13}P_3$) por cada molécula de glucosa, mientras que con la respiración son posibles hasta 38 moléculas.

[628] L. Alexander se casó en 1957 con el astrofísco popularmente conocido Carl Sagan. Posteriormente, en 1968, se casó con el físico T.N. Margulis. Es por ello que es posible encontrarla en las publicaciones como L. Sagan o L. Margulis.

[629] Las células sexuales de los animales se denominan meiocitos y se encuentran en las gónadas (ovarios o testículos) de los animales. Una vez los meiocitos experimentan la meiosis se transforman en gametos (óvulos o espermatozoides).

G.5. EVOLUCIÓN A ORGANISMOS PLURICELULARES

Los paleontólogos denominan "explosión cámbrica" al periodo en que se supone aparecieron los primeros organismos pluricelulares sobre la Tierra (metazoos), ya provistos de parte esquelética (trilobites[630]).[631] A partir de este momento (por lo que se refiere al mundo animal) aparecen trilobites y los primeros peces acorazados en el Ordovícico, peces con maxilares en el Silúrico, peces cartilaginosos en el Devónico, anfibios en el Carbonífero, reptiles a finales del Carbonífero, insectos en el Pérmico, dinosaurios a comienzos del Triásico y aves y mamíferos en el Cretácico.

G.6. EXTINCIONES MASIVAS

Entendemos por extinción masiva al periodo de tiempo (relativamente corto desde el punto de vista geológico) en el que entre un 20 y un 90% de las especies se extinguen. En promedio, cada millón de años, desaparecen de un 5 a un 10% de las especies, en lo que viene a denominarse como extinciones ambientales. Los paleontólogos hablan de cinco grandes extinciones masivas en los últimos 540 Ma: entre el Ordovícico y el Silúrico (hace 450 Ma), entre Devónico y el Carbonífero (hace 360 Ma, afectó al 70% de las especies), entre el Pérmico y el Triásico (250 Ma, afectó al 95% de las especies marinas y al 70% de las terrestres), entre el Triásico y el Jurásico (hace 205 Ma, afectó al 50% de las especies) y entre el Cretácico y el Terciario (hace 65 Ma, afectó al 75% de las especies). Como estudios y revisiones recientes sobre los datos y las causas de estas extinciones masivas se pueden recomendar los artículos de Benton (1994), Twitchett (2006), McElwain y Punyasena (2007), Glikson (2005) White y Saunders (2005), Keller (2005) y Hallan y col. (1999).

G.7. EJEMPLOS DE LOS FÓSILES

La Tabla G.2 muestra algunos ejemplos de especies fósiles, su clase y filo, el periodo o época geológica al que pertenece y la ubicación de alguno de los yacimientos en que se ha podido encontrar.

G.8. PALINOLOGÍA

La Palinología, o estudio de objetos microscópicos de composición orgánica macromolecular, es una herramienta fundamental en el estudio estratigráfico y climático de muestras fósiles desde el Precámbrico hasta el Holoceno. Aunque la Palinología suele centrarse en el estudio del polen y las esporas del Holoceno y Pleistoceno, ésta puede orientarse al análisis de palinomorfos (acritarcos) de épocas tan pasadas como el Precámbrico (Konzalova, 1974; Taylor, 2009; Buick, 2010). Una revista científica dedicada exclusivamente a la Palinología es Review of Palaeobotany and Palynology. Otras publicaciones a destacar son la monografía de Jones y Rowe (1999), el trabajo de Chambers y col. (2011), referente a la separación de palinomorfos en turbas, y el artículo de de la Vega (1992), sobre las etapas básicas en la preparación (acetólisis, limpieza, tinción y observación) de muestras palinológicas. En la Fig. G.4 se muestra la evolución de polenes de disversos árboles, arbustos y hierbas durante la última interglaciación (Eemian) y la última glaciación (Weichselian). En general se observa que los árboles y arbustos disminuyen su actividad durante el periodo glaciar, mientras que las gramineas la aumentan (Mangerud y col., 1979).

[630] Puede consultarse la guia de trilobites de Bonino y Kier (2010).
[631] Para una explicación ordenada y simple de las distintas y numerosas especies de la 'explosión Cambrica' se recomienda el libro de divulgación Martínez y Arsuaga (2002).

G.9. MICROFÓSILES

Con el término de microfósiles suelen designarse todos aquellos fósiles de tamaño menor a un milímetro, que requieren del microscopio óptico o electrónico para su clasificación. Entre ellos podemos incluir el filo Foraminifera (Cretácico-Holoceno) (Fig. G.7), los cocolitóforos (Mesozoico-Cenozoico), los calpionélidos (finales del Jurásico), el filo Radiolaria (Cretácico-Holoceno), las diatomeas (Cretácico-Holoceno), el orden Dictyochales o Silicoflagellata (Cretácico-Holoceno), el filo Dinoflagellata (Cenozoico) y los ictiolitos (Cenozoico). Una clasificación exhaustiva de estos microfósiles puede encontrarse en los dos volúmenes de Cambridge Earth Science Series editados por Bolli y col. (1985). Otras publicaciones a destacar en lo referente a diatomeas y foraminifera son la de Smol y Stroemer (2004) y el sitio web: http://www.ucl.ac.uk/GeolSci/micropal/foram.html (Microfossil Image Recovery and Circulation for Learning and Education, MIRACLE).

G.10. BIOESTRATIGRAFÍA

Uno de los procedimientos mayormente empleados para la datación de estratos en Geología es la bioestratigrafía. Muchas de las especies perviven durante un periodo de tiempo relativamente corto, si lo comparamos con la edad de la Tierra. Simplificando los hechos, si conseguimos identificar una especie en un determinado estrato, podremos, al menos en principio, datarlo en un intervalo de fechas entre la aparición de la especie y su extinción. Por ejemplo, el hallazgo de la rata de agua Mimomys.savini en el nivel TD6 de la Gran Dolina de Atapuerca, permitió establecer que los restos fósiles de este nivel eran anteriores a 600 ka, fecha propuesta para la extinción de dicha especie (Cuenca-Bescós y col., 1999). Sin embargo, en ciertos casos, esta forma de proceder presenta dos inconvenientes. En primer lugar, la fecha de extinción del organismo encontrado puede ser incorrecta. Evidentemente, el hallazgo de restos de dinosaurios en un determinado estrato implica casi con absoluta certeza que la biozona tiene al menos 65 Ma. Sin embargo, en muchos casos, establecer una fecha de extinción exacta, no es tarea fácil. En segundo lugar, puede ocurrir que la composición, microestructura y proceso de formación del fósil no coincida con la del cuerpo rocoso que lo contiene. Es más, puede ocurrir que en un mismo estrato aparezcan fósiles de distinta edad o procedencia, y que el registro fósil y el registro estratigráfico sean diferentes.

G.11. BIOGEOGRAFÍA

Todas y cada una de las especies presentan una distribución geográfica más o menos extensa indicadora de su presencia en el pasado. Una prueba irrefutable de la deriva continental propuesta por Wegener es, por ejemplo, la presencia de restos fósiles de especies similares en la costa Occidental de Africa y en la Oriental de Sudamérica, como es el caso de la presencia de flora del género Glossopteris y fauna del género Mesosaurus simultáneamente en Argentina y Sudáfrica durante el Carbonífero y el Pérmico.[632]

Según Hammer y Harper (2005), existen fundamentalmente dos sistemáticas filogenéticas de análisis biogeográfico: una basada en la fenética (que estudia las clasificación de las distintas especies basándose en las similitudes morfológicas) y otra en la cladística (que estudia sus relaciones evolutivas).

[632] El género Glossopteris se ha encontrado también en ciertos lugares de la India, Australia y la Antártida, indicando que todos ellos formaban parte de un único supercontinente denominado Gondwana.

G.12. PALEOANTROPOLOGÍA

En un cladograma, las especies se unen, ignorando los ancestros, en una secuencia que indica como se han ido produciendo las sucesivas separaciones evolutivas. En un cladograma faltan los nombres de los ancestros y no se establece una escala rigurosa de tiempos, como ocurre en la filogénesis, pero permite visualizar la evolución de las distintas especies. En la Fig. G.8 se muestra el cladograma de los pógidos, los cuales incluyen los gibones, orangutanes, chimpancés, gorilas y humanos. Esta forma de representación iniciada por W. Henning, se emplea para establecer que en las relaciones evolutivas entre las especies no influyen únicamente los parecidos morfológicos, sino resulta imprescindible establecer una sistemática cladista con propiedades derivadas compartidas (Henning, 1950). Como comparativa, la Fig. G.9 incluye el esquema evolutivo de los homínidos extintos desde sus primeros indicios, según Carbonell (2005). En la Tabla G.3 se muestran los yacimientos, referencias y las características de cada uno de ellos. La conclusión de un bipedismo tan temprano no proviene sólo de estudios anatómicos. En Laetoli (Tanzania) se conservan las huellas de pisadas de A.afarensis de hace 3,5 Ma (Leakey y Hay, 1979). En la tabla no se han incluido: el Homo erectus (Fig. G.14 y Fig. G.15), puesto que sus yacimientos se encuentran fundamentalmente en Asia, ni la rama Homo antecessor, H.heidelbergensis y H.neardenthalensis, por encontrarse los hallazgos de sus restos fósiles distribuidos casi exclusivamenente por Eurasia (y mayoritariamente en Europa).

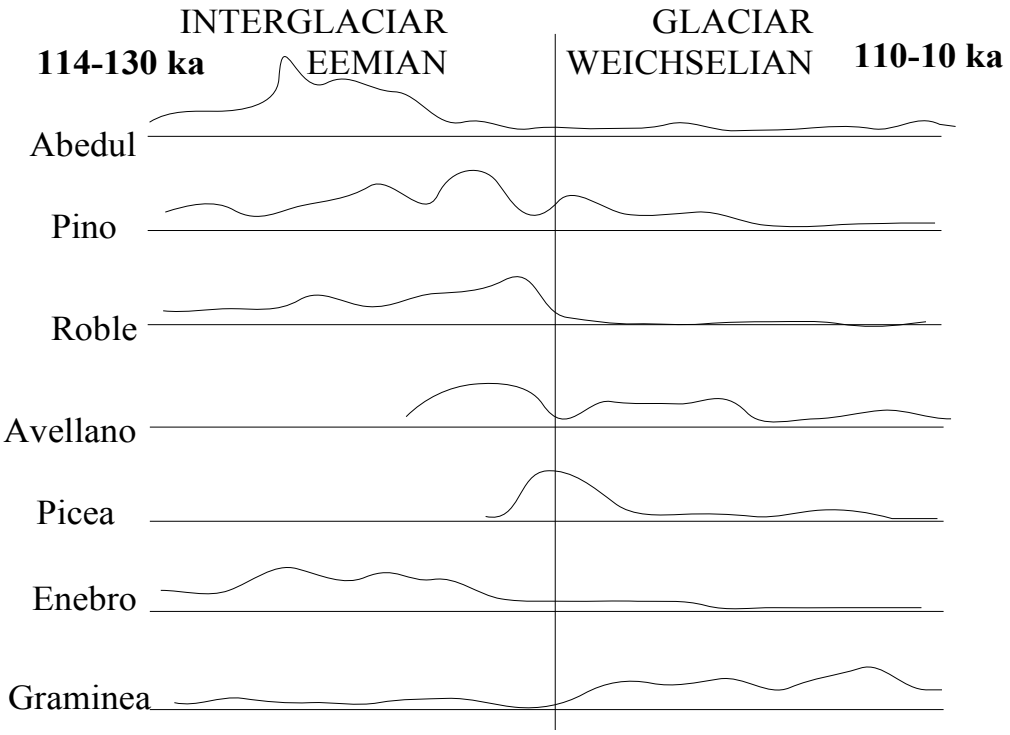


Fig.G.4. Estudio palinologico de sedimentos de un fiordo de la región de Pjosanger (Noruega)

Tabla G.2. Algunos ejemplos de especies fósiles europeas

Especie	Clase o subfilo	Filo	Periodo o Época Geológica	Yacimientos
Acanthopyge haueri	Trilobita	Arthropoda	Devónico	Mader (Marruecos)
Aeger tipularius	Crustacea	Arthropoda	Triásico Superior-Jurásico Medio	Solnhofen (Alemania)
Agraulos ceticephalus	Trilobita	Arthropoda	Cámbrico Medio	Jince (Republica Checa)
Asaphus expansus	Trilobita	Arthropoda	Ordovícico Inferior	Kunda (Rusia)
Bumastus hornyi	Trilobita	Arthropoda	Ordovícico Medio-Silúrico Superior	Dudley (Inglaterra)
Conocoryphe sulzeri	Trilobita	Arthropoda	Cámbrico Medio	Jince (Republica Checa)
Phacops ferdinandi	Trilobita	Arthropoda	Devónico Inferior	Hunsrück Slate (Alemania)
Sao hirsuta	Trilobita	Arthropoda	Cámbrico	Skryje (Republica Checa)
Tasophlebia latreillei (Fig.G.5)	Insecta	Arthropoda	Jurásico Superior	Solnhofen (Alemania)
Gypidula galeata		Branchiopoda	Devónico Superior	Wren's Nest (Inglaterra)
Parachonetes verneuili		Branchiopoda	Silúrico-Devónico Inferior	Koneprusy (Republica Checa)
Punctospirella fagilis		Branchiopoda	Triásico Inferior	Hohenlohe (Alemania)
Trigonosemus elegans		Branchiopoda	Cretácico Superior	Hainaut (Bélgica)
Discoporella umbellata		Bryozoa (animales musgo)	Mioceno-presente	Viena (Austria) Baluk y Radwanski (1984)
Polypora ehrenbergi		Bryozoa	Ordovícico-Triásico Superior	Zechstein (Alemania) Ernst (2001)
Madrepora solanderi	Anthozoa (corales y anémonas)	Cnidaria	Devónico Medio	Mons (Bélgica)
Oculina crassiramosa	Anthozoa	Cnidaria	Cretácico-presente	
Clypeaster.aegyptiacus	Echinoidea (erizos de mar)	Echinodermata	Eoceno-presente	Giza (Egipto)
Encrinus.liliiformis	Crinoidea (lirios de mar)	Echinodermata	Triásico	Jagst (Alemania)
Acanthoceras rhotomagense (ammonoidea)	Cephalopoda (nautilos, calamares, sepias)	Mollusca	Cretácico Superior	Perche (Francia)
Schlotheimia angulata	Cephalopoda	Mollusca	Jurásico Inferior	Waterloo Mudstone (Irlanda del Norte)
Cancellaria cancellata	Gastropoda (caracoles y babosas)	Mollusca	Mioceno-presente	
Lima canalifera	Bivalvia	Mollusca	Jurásico-presente	

Tabla G.2 (cont). Algunos ejemplos de especies fósiles europeas

Especie	Clase o subfilo	Filo	Periodo o Época Geológica	Yacimientos
Perodinella furcata	Calcarea	Porifera	Triásico-Cretácico Superior	
Lopanella depressa		Porifera	Cretácico Superior	
Carcharon megalodon	Chondrichthyes	Chordata (Vertebrata)	Mioceno	Winterton (Inglaterra)
Caturus furcatus	Osteichthyes (Gnathostomata)	Chordata (Vertebrata)	Jurasico	Solnhofen (Alemania)
Iguanodon	Sauropsida	Chordata (Vertebrata)	Cretácico Superior	Bernissart (Bélgica)
Megalosaurus	Sauropsida	Chordata (Vertebrata)	Jurásico	Stonesfield (Inglaterra)
Ichthyosaurus breviceps (Fig.G.6)	Sauropsida	Chordata (Vertebrata)	Jurásico	Charmouth (Inglaterra)
Stegosaurus	Sauropsida	Chordata (Vertebrata)	Jurasico Superior	Casal Novo (Portugal)
Archaeopteryx	Aves	Chordata (Vertebrata)	Jurásico Superior	Solnhofen (Alemania)
Crocuta spelaea	Mammalia	Chordata (Vertebrata)	Pleistoceno	Cueva del Buho (Segovia) Iñigo y col. (1998)
Palaeoloxodon antiquus	Mammalia	Chordata (Vertebrata)	Pleistoceno	Orcasitas (Madrid)
Panthera spelaea	Mammalia	Chordata (Vertebrata)	Pleistoceno	Cueva de Sloup (Republica Checa)

Fig.G.5. Reproducción de Tasophlebia latreillei en el Museo de Ciencias Naturales de Madrid (CSIC). El ejemplar auténtico se halló en Solnhofen (Alemania).

Fig.G.6. Reproducción de Ichthyosaurus en el Museo Geominero de Madrid. El ejemplar auténtico se encontró en Holzmaden (Alemania).

Fig.G.7. Piedra caliza formada por foraminifera, en el exterior (junto a la entrada) del Museo de Ciencias Naturales de Madrid (CSIC).

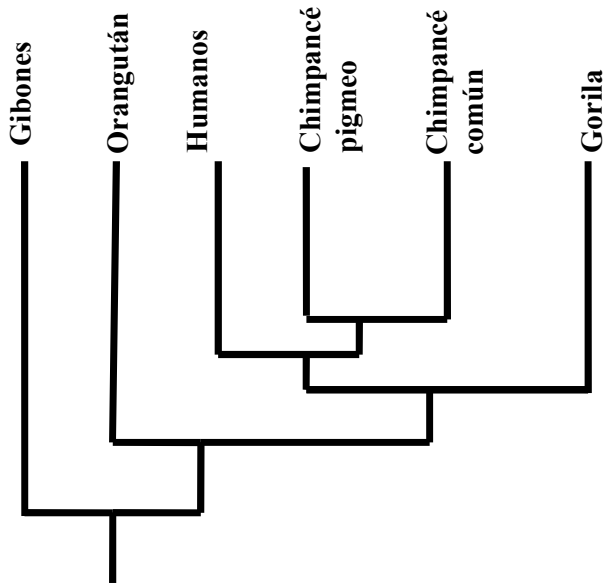


Fig. G.8. Cladograma de los hominoideos actuales (Arsuaga, 1999)

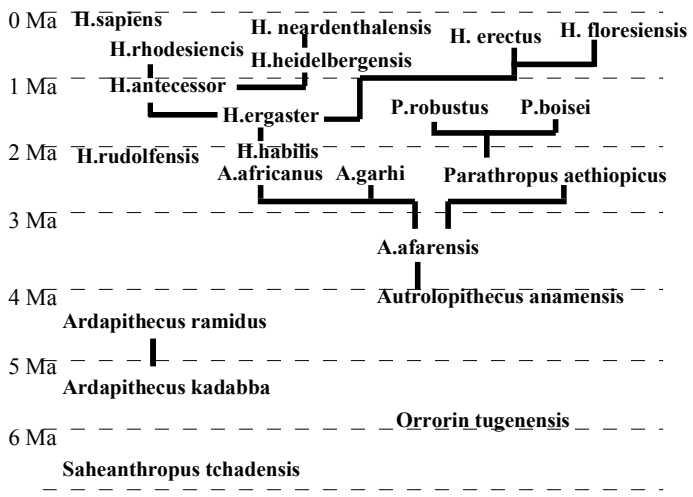


Fig. G.9. Esquema evolutivo de los hominidos según Carbonell (2005)

Tabla G.3 Caracteristicas generales de los primeros homínidos africanos

Especie	Yacimiento	Referencia	Periodo (Ma)	Caracteristicas
Sahelanthropus tchadensis	Toros-Menalla (Chad)	Brunet y col. (2002)	6,3	canino inferior reducido, pero cónico
Ardipithecus kadabba	Awash (Etiopia)	Haile-Selassie y col. (2004)	5,2-5,8	bípedo
Ardipithecus ramidus	Aramis (Etiopia)	(White y col., 1995)	4,4	esmalte molar fino
Orrorin tugenensis	Tugen Hills (Kenia)	Pickford y Senut, 2001)	5,7-6	canino largo, bipedo
Australopithecus anamensis	Kanapoi y Allia Bay (Kenia)	Leakey y col. (1995)	4,1	esmalte grueso, bipedo
Australopithecus afarensis (Fig. G.10)	Hadar (Etiopia) Laetoli (Tanzania)	Johanson y Taieb (1976) Jungers (1988)	3-3,9	bipedo, esmalte grueso, esqueleto de Lucy (AL-288-1) cerebro 500 cm^3
Australopithecus africanus	Sterkfontein, Makapansgat (Sudáfrica)	Dart (1925)	2-3,5	niño de Taung, craneo más redondeado cerebro 500 cm^3
A.garhi	Bouri (Etiopía)	Asfaw y col. (1999)	2,5	molares mucho más grandes
Paranthropus aethiopicus	Turkana (Kenia)	Walker y col. (1986)	2,1-2,3	mandíbula desarrollada
Paranthropus boisei	Konso y Omo (Etiopía) Turkana (Kenia) Olduvai (Tanzania)	Suwa y col. (1997)	1-2,3	esmalte grueso
Paranthropus robustus (Fig. G.11)	Kromdraai, Swartkans, Drimolen (Sudáfrica)	Broom (1938)	1-1,8	
Homo habilis (Fig. G.12)	Olduvai (Tanzania)	Leakey y col. (1964)	1,8	industria lítica, cerebro 700 cm^3
H.rudolfensis	Turkana (Kenia)	Leakey (1974)	1,9	
H.ergaster (Fig. G.13)	Turkana Koobi Fora (Kenia) Swartlkrans (Sudafrica)		1,5-1,8	esqueleto KNM-WT 15000, industria lítica, cerebro 850 cm^3

Fig. G.10. Reproducción del cráneo de Australopithecus afarensis encontrado en Handar (Etiopía) en el museo de Ciencias Naturales de Madrid (CSIC)

Fig. G.11. Reproducción del cráneo de Paranthropus robustus encontrado en Swartkrans (Sudáfrica), en el museo de Ciencias Naturales de Madrid (CSIC)

Fig. G.12. Reproducción del cráneo de Homo habilis encontrado en Olduvai (Tanzania), en el museo del Instituto Geominero de Madrid

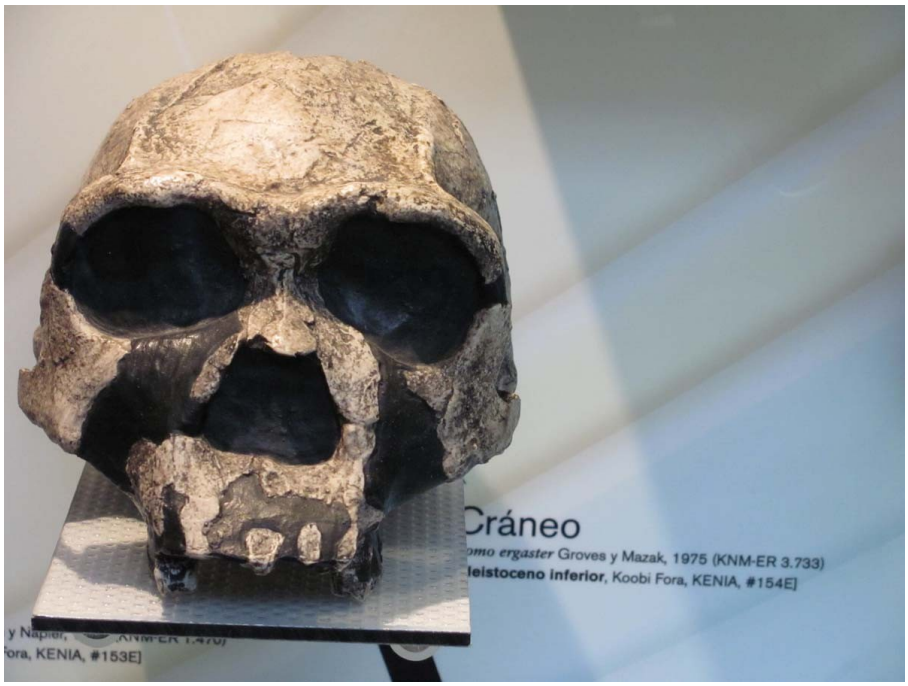


Fig. G.13. Reproducción del cráneo de Homo ergaster encontrado en Koobi Fora (Kenia), en el museo del Instituto Geominero de Madrid

Fig. G.14. Cráneo de Homo erectus en el museo de Ciencias Naturales de Madrid (CSIC). Reproducción del encontrado en Zhoukoudian (China). Edad estimada de 300-550 ka.

Fig. G.15. Cráneo de Homo.erectus en el museo de Ciencias Naturales de Madrid (CSIC). Reproducción del encontrado en Sangiran (Indonesia). Edad estimada de 1,0-1,3 Ma.

REFERENCIAS

Adam, Z. (2007) Actinides and life's origins. *Astrobiology* **7**(6), 852-872.

Aguirre, E. (1969) Evolutionary history of the elephant. *Science* **164**, 1366-1376.

Akashi, H. (1998) Codon bias evolution in Drosophila. Population genetics of mutation-selection drift. *Gene* **205**(1-2), 269-278.

Alberdi, M.T., Prado, J.L., Ortiz-Jaureguizar, E. (2008) Patterns of body size changes in fossil and living Equini (Perissodactyla). *Biological Journal of the Linnean Society* **54**(4), 349-370.

Andrade, H.A., Campos, R.O. (2002) Allometry coefficient variations of the length-weight relationship of skipjack tuna (Katsuwonus pelamis) caught in the southwes South Atlantic. *Fisheries Research* **55**, 307-312.

Anggraini, N.W. (2011) Carbonate preservation of dinosaur eggs in the Upper Cretaceous Anacleto Formation at Auca Mahuevo, Neuquen Basin, Argentina (PhD Thesis, Montana State University).

Arribas, A., Palomar, J., Terán Gil, J., Gibert (1992) Contexto geológico del Barranco del Paso (Orce, Granada) En presencia humana en el Pleistoceno inferior de Granada y Murcia (Museo de Prehistoria y Pleontología "J. Gibert"). ISBN:84-604-4409-0.

Arsuaga, J.L. (1999) El collar del nearndertal. (Temas de Hoy).

Asfaw, B., White, T., Lovejoy, O., Latimer, B., Simpson, S., Suwa, G. (1999) Australopithecus garhi: A new species of early hominid from Ethiopia. *Science* **284**, 629– 634.

Baena, J., Lordkipanidze, D., Cuartero, Ferring, R., Zhvania, D., Martín, D., Shelia, T., Bidzinashuili, G., Roca, M., Rubio, D. (2010) Technical and technological complexity in the beginning: The study of Dmanisi lithic assemblage. *Quaternary International* **223-224**, 45-53.

Bailleul, A., Ségalen, L., Buscalioni, A.D., Cambra-Moo, O., Cubo, J. (2011) Palaeohistology and preservation of tetrapods from Las Hoyas (Lower Cretaceous, Spain). *Comptes Rendus Palevol* **10**(5-6), 367-380.

Baluk, W., Radwaski, A. (1984) Middle Miocene (Badenian) free-livingbryozoans from the Vienna Basin. *Annalen des Naturhistorischen Museums in Wien* **86**, 13-40.

Barton, L.L., Fauque, G.D. (2009) Chapter 2 Biochemistry, physiology and biotechnology of sulfate-reducing bacteria. *Advances in Applied Microbiology* **68**, 41-98.

Bellwood, D.R., Sorbini, L. (1996) A review of the fossil record of the Pomacentridae (Teleostei: Labroidei) with a description of a new genus and species from the Eocene of Monte Bolca, Italy. *Zoological Journal of the Linnean Society* **117**(2), 159-174.

Benton, M.J. (1994) Palaeontological data and identifying mass extinctions. *Trends in Ecology & Evolution* **9**(5), 181-185.

Bernard, S., Benzerara, K., Beyssac, O., Menguy, N., Guyot, F., Brown, G.E., Goffé, B. (2007) Exceptional preservation of fossil plant spores in high-pressure metamorphic rocks. *Earth and Planetary Science Letters* **262**(1-2), 257-272.

Bokov, K., Steinberg, S.V. (2009) A hierarchical model for evolution of 23S ribosomal RNA. *Nature* **457**, 977-980.

Boli, H.M., Saunders, J.B., Perch-Nielsen, K. (1985) Plankton stratigraphy (Cambridge University Press, Cambridge).

Bonino, E., Kier, C. (2010) The back to the past museum guide to trilobites (Back to the Past Museum, Quintan Roo, Mexico).

Borja, C., García-Pacheco, M, Olivares E.G., Scheuenstuhl, G., Lownstein, J.M. Immunospecificity of albumin detected in 1,6 million-year-old fossils from Venta Micena in Orece, Granada, Spain. *American Journal of Physical Anthropology* **103**, 433-441.

Briggs, D.E.G., Wilby, P.R., Perez-Moreno, B.P., Sanz, J.L., Fregenal-Martinez, M. (1997) The mineralization of dinosaur soft tissue in the Lower Cretaceous of Las Hoyas, Spain. *Journal of the Geological Society* **154**, 587-588.

Broom, R. (1938) The Pleistocene anthropoid apes of South Africa. *Nature* **142**, 377–379.

Brown, R.W., Kornberg, A. (2004) Inorganic polyphosphate in the origin and survival of species. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **101** (46), 16085-16087.

Brunet, M., Guy, F., Pilbeam, D., Mackaye, H.T., Likius, A, Ahounta, D., Beauvilain,A. Blondel, C., Bocherens, H. Bousserie, J.R., De Bonis, L., Coppens, Y., Dejax, J., Debys, C.,Duringer, P., Elsenmann,V., Fanone, G., Fronty, G., Geraads, D., Lehmann, T., Lihoreau, F., Louchart, A., Mahamat, A., Marceron, G., Mouchelin, G., Otero, O., Campomanes, P.P., De Leon, M.P., Sapanet, M., Schuster,M., Sudre, J., Tassy, P., Valentin, X., Vignaud, P., Virlot, L., Zazzo, A., Zollikorer, C. (2002) A new hominid from upper Miocene of Chad, Central Africa. *Nature* **418**, 145-151.

Bryant, D.E., Marriott, K.E.R., Macgregor, S.A., Kilner, C., Pasek, M.A., Kee, T.P. (2010) On the prebiotic potential of reduced oxidation state phosphorus: the H-phosphinate-pyruvate system. *Chemical Communications* **46**, 3726-3728.

Buick, R. (2010) Early life: Ancient acritarchs. *Nature* **463**, 885-886.

Butterfield, N.J., Balthasar, U., Wilson, L.A. (2007) Fossil diagenesis in the Burgess Shale. Palaeontology 50(3), 537-543.

Carbonell, E. (2005) Hominidos, las primeras ocupaciones de los continentes (Ariel Historia, Fundación Atapuerca).

Carbonell, E., Bermudez de Castro, J., Pares, J., Perez-Gonzalez, A., Cuenca-Bescos, G., Olle, A., Mosquera, M., Huguet, R., Made, J.V.D, Rosas, A., Sala, R., Vallverdu, J., Garcia, N., Granger, D., Martinon-Torres, M., Rodriguez, X., Stock, G., Verges, J., Allue, E., Burjachs, F., Caceres, I., Canals, A., Benito, A., Diez, C., Lozano, M., Mateos, A., Navazo, M., Rodriguez, J., Rosell, J., Arsuaga, J. (2008). The first hominin of Europe. *Nature* **452**, 465-470.

Chaid-Saoudi, Y. Geraads, D., Raynal, J.P. (2006) The fauna from the early Pleistocene site of Mansourah (Constantine, Algeria), and its implications on the age associated lithic industries. *Comptes Rendus Palevol* **5**, 963-971.

Chambers, F.M., van Geel, B., van der Linden, M. (2011) Considerations for the preparation of peat samples for palynology, and for the counting of pollen and non-pollen palynomorphs. *Mires and Peat* **7**, 1-14.

Charbonnier, S., Vannier, J., Gaillard, C. Bourseau, J.P., Hantzpergue, P. (2007a) The La Voulte Lagersätte (Callovian): Evidence for a deep water stting from sponge and crinoid communtities. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **250**, 216-236.

Campillo Valero, D. (1999) Replica de las objeciones de tipo anatómico, en que algunos autores fudamentan que el fósil VM-0 exhumado en Venta Micena (Orce, Granada), no pertenece al género Homo. The hominids and their environment during the Lower and Middle Pleistocene of Eurasia. Ed. J. Gibert, F. Sanchez, F. Ribot, L. Gibert. Museo de Preistoria y Paleontología J. Gibert. Orce p 31-38.

Campillo Valero, D., Milagros Cuesta, M., García I Guixé, E., Chimenos Küstner, E., Devenat, L. Baxarias Tibau, J. (2006) An occipital crest in an infant cranium from the Roman necropolis of Frnacolí (Tarragona, Spain). *Revista Española de Antropología Física* **26**, 93-102.

Chan, I., Dubnau, D. (2004) DNA uptake during bacterial transformation. *Nature Reviews Microbiology* **2**, 214-249.

Charbonnier, S., Vannier, J., Riou, B. (2007b) New sea spiders from the Jurassic La Voulte-sur-Rhone Lagerstätte. *Proceedings of the Royal Society B* **274**, 2555-2561.

Chen, J. (2009) The sudden appearance of diverse animal body plans during the Cambrian explosion. *The International Journal of Developmental Biology* **53**, 733-751.

Chen, J., Waloszek, D., Maas, A., Braun, A., Huang, D., Wang, X., Stein, M. (2007) Early Cambrian Yangtze Plate Maotianshan Shale macrofauna biodiversity and the evolution of predation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Plaeoecology* **254**, 250-272.

Chen, I.A., Walde, P. (2010) From self-assembled vesicles to protocells. Cold Spring Harbor Perspectives in Biology. http://cshperspectives.cshlp.org/content/2/7/a002170.

Cnossen, I., Sanz-Forcada, J., Favata, F., Witasse, O., Zegers, T., Arnold, N.F. (2007) Habitat of early life: solar x-ray and UV radiation at Earth surface 4-3,5 billion years ago. ArXiv:astro-ph/0702529v1.

Cuenca-Bescós, G., Laplana, C., Canudo, J.I. (1999) Biochronological implications of the Arviolidae (Rodentia, Mammalia) from the Lower Pleistocene hominid-bearing level of Trinchera Dolina 6 (TD6, Atapuerca, Spain). *Journal of Human Evolution* **37**, 353-373.

Dart, R. (1925) Australopithecus africanus. The man-ape of South Africa. *Nature* **115**, 195–199.

de la Vega, E. (1992) Technique of sample preparation for palynological analysis. *Boletín del Departamento de Geología de la Universidad de Sonora* **9**, 101-107.

Dent, B.B., Forbes, S.L., Stuart, B.H. (2004) Review of human decomposition processes in soil. *Environmental Geology* **45** (4), 576-585.

Donhoffer, S. (1986) Body size and metabolic rate: exponent and coefficient of the allometric equation. The role of units. *Journal of Theoretical Biology* **119**(2), 125-137.

Edwards, D., Fanning, U., Davies, K.L., Axe, L., Richardson, J.B. (1995) Exceptional preservation in Lower Devonian coalified fossils from the Welsh Borderland: a new genus based on reniform sporangia lacking thickened borders. *Botanical Journal of the Linnean Society* **117**(3), 233-254.

Ehling-Schulz, M., Scherer, S. (1999) UV protection in cyanobacteria. *European Journal of Phycology* **34**(4), 329-338.

Eigen, M. (1971) Self-organization of matter and the evolution of biological macromolecules. *Naturwissenshaften* **58**, 465-523.

Eigen, M. Schuster, P. (1977) The Hypercycle. A principle of natural self-organisation. Part A: Emergence of the hypercycle. *Naturwissenschaften* **64**, 541-565.

Eigen, M. Schuster, P. (1978a) The Hypercycle. A principle of natural self-organisation. Part B: The abstract hypercycle. *Naturwissenschaften* **65**, 7-41.

Eigen, M. Schuster, P. (1978b) The Hypercycle. A principle of natural self-organisation. Part C: The realistic hypercycle. Naturwissenschaften 65, 341-369.

Eldredge, N., Gould, S.J. (1977) Punctuated equilibria: The tempo and mode of evolution reconsidered. *Paleobiology* **3**(2), 115-151.

Ellegren, H. (2007) Characteristics, causes and evolutionary consequences of male-biased mutation. *Proceedings of the Royal Society B* **274**, 1-10.

Ernst, A. (2001) Bryozoa of the Upper Permian Zechstein Formation of Germany. *Palaeobiodiversity and Palaeoenvironments* **81**(1), 135-181.

Fellerman, H. (2005) Micelles as containers for protocells. http://www.usf.uos.de/usf/literatur/beitraege/texte/033-fellermann.pdf.

Feranec, R.S. Handly, E.A., Paytan, A. (2009) Stable isotopes reveal seasonal competition for resources between late Pleistocene bison (Bison) and horse (Equus) from Rancho La Brea, southern California. *Paleogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **271**, 153-160.

Ferber, C.T., Wells, N.A. (1995) Paleolimnology and taphonomy of some fish deposits in "Fossil" and "Uinta" lakes of the Eocene Green River Formation, Utah and Wyoming. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **117**(3-4), 185-210.

Fox, S.W., Harada, K. (1958) Thermal copolymerization of amino acids to a product resembling protein. *Science* **128**, 1214-1218.

Fox, S.W., Harada, K. (1960) The thermal copolymerization of amino acids common to protein. *Journal of the American Chemical Society* **82**, 3745-3751.

Francis, A.J., Dodge, C.J. (1988) Anaerobic microbial dissolution of transition and heavy metal oxides. *Applied and Environmental Microbiology* **54**(4), 1009-1014.

Friedrich, C.G., Bardischewsky, F., Rother, D., Quentmeier, A., Fischer, J. (2005) Prokaryotic sulfur oxidation. *Current Opinion in Microbiology* **8**(3), 253-259.

Galle, A., Hladil, J., Isaacson, P.E. (1995) Middle Devonian biogeography of closing South Laurussia-North Gondwana variscides: examples from the Bohemian Massif (Czech Republic) with emphasis on Horni Benesov. *SEPM Society for Sedimentary Geology* **10**(3), 221-239.

Geraads, D., Hublin, J.J., Jaeger, J.J., Tong, H., Sen, S., Toubeau, P. (1986) The Pleistocene hominid site of Ternifine, Algeria: new results on the environment, age, and human industries. *Quaternary Research* **25**, 380-386.

Gheerbrant, E., Tassy, P. (2009) L'origine et l'évolution des éléphants. *Comptes Rendus Palevol* **8**(2-3), 281-294.

Gibert, J., Jimenez, C. (1991) Investigations into cut-marks on fossil bones of Lower Pleistocene age from Venta Micena (Orce, Granada, Spain) *Human Evolution* **6**, 117-128.

Gibert, J., Palmqvist, P. (1995) Fractal dimensions of the Orce skull sutures. *Journal of Human Evolution* **28**(6), 561-575.

Gibert, J., Leakey, M., Ribot, F. Arribas, A., Martinez-Navarro, B, Gibert, L. (1995) Presence of the cercopithecid genus Theropithecus in Cueva Victoria (Murcia, Spain). *Journal of Human Evolution* **28**, 487-493.

Glikson, A. (2005) Asteroid/comet impact clusters, flood basalts and mass extinctions: Significance of isotopic age overlaps. *Earth and Planetary Science Letters* **236**(3-4), 933-937.

Gold, T. (1992) The deep, hot biosphere. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **89**, 6045-6049.

González-Vila, F.J., de la Rosa, J.M., González-Pérez, J.A. (2009) Black carbon and other refractory formas in recent sediments from the Gulf of Cadiz, Spain. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* **5**, 012009.

Growlett, J. (2007) Arqueología de las primeras culturas (Ediciones Folio).

Grellet-Tinner, G. (2005) Membrana testacea of Titanosaurid dinosaur eggs from Auca Mahuevo (Argentina): Implications for exceptional preservation of soft tissue in Lagerstätten. *Journal of Vertebrate Paleontology* **25**(1), 99-106.

Grimes, S.T., Davies, K.L., Butler, I.B., Brock, F., Edwards, D., Rickard, D., Briggs, D.E.G., Parkes, R.J. (2003) Fossil plants from the Eocene London Clay: the use of pyrite textures to determine the mechanism of pyritization. *Journal of the Geological Society* **159**(5), 493-501.

Grund, M. (2006) Chironomidae (Diptera) in Dominican amber as indicators of ecosystem stability in the Caribbean. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoclimatology* **241** (3-4), 410-416.

Haile-Selassie, Y., Suwa, G., White, T.D. (2004) Late Miocene teeth from Middle Awash, Ethiopia, and early hominid dental evolution. *Science* **303**, 1503-1505.

Habgood, K.S., Hass, H., Kerp, H. (2003) Evidence for an early terrestrial food web: coprolites from the early Devonian Rhynie chert. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Sciences* **94**, 371-389.

Hallan, A., Wignall, P.B. (1999) Mass extintions and sea-level changes. *Earth-Science Reviews* **48**(4), 217-250.

Hammer, O., Harper, D.A.T. (2005) Paleontological data analysis (Blackwell Publishing, Oxford).

Hargrave, B.T., Phillips, G.A. (1989) Decay times of organic carbon in sedimented detritus in a macrotidal estuary. *Marine Ecology Progress* **56**, 271-279.

Hastings, P.J., Lupski, J.R., Rosenberg, S.M., Ira, G. (2009) Mechanisms of change in gene copy number. *Nature Reviews Genetics* **10**(8), 551-564.

Hendrickson, J., Trahan, N., Stecker, E., Ouyang, Y. (2002) TMDL and PLRG modeling of the Lower St. Johns River (Informe Técnico, Water Institute, Florida University).

Henning, W. (1950) Grundzüge einer Theorie der phylognetischen Systematik. (Deutscher Zentralverlag, Berlin).

Honigberg, S.M., McCarroll, R.M., Esposito, R.E. (1993) Regulatory mechanisms in meiosis. *Current Opinion in Cell Biology* **5**(2), 219-225.

Hobbie, E.A., Gregg, J., Olszyk, D.M., Rygiewicz, P.T., Tingey, D. (2002) Effects of climate change on labile and structural carbon in Douglas-fir needles as estimated by $\delta^{13}C$ and C_{area} measurements. *Global Change Biology* **8**(11), 1072-1084.

Hochstein, L.I., Tomlinson, G.A. (1985) Denitrification by extremely halophilic bacteria. *FEMS Microbiology Letters* **27**(3), 329-331.

Hoffmann, G.W. (1975) The stochastic theory of the origin of life. *Annual Review of Physical Chemistry* **26**, 123-144.

Hoyle, F., Murphy, D., Sheppard, J. (2012) Labile carbon. http://www.namoi.cma.nsw.gov.au/5sh_labile_carbon.pdf.

Hurles, M. (2004) Gene duplication: the genomic trade in spare parts. PloS Biology 2(7), e206.

Iñigo, C., Molero, G., Maldonado, E. (1998) Los carnivoros del yacimiento Pleistoceno de cueva del Buho (Segovia, España) y sus huellas de actividad. *Estudios Geológicos* **54**, 65-73.

Johanson, D.C., Taieb, M. (1976) Plio-Pleistone Hominid Discoveries in Hadar, Ethiopia. *Nature* **260**, 293–297.

Jones, T.P., Rowe, N.P. (1999) Fossil plants and spores: modern techniques (The Geological Society, Londres).

Jiang, G., Shi, X., Zhang, S., Wang, Y., Xiao, S. (2011) Stratigraphy and paleogeography of the Ediacaran Doushantuao Formation (ca. 635-551 Ma) in South China. *Gondwana Research* **19**, 831-849.

Jungers, W.L. (1988) Lucy's length: stature reconstruction in Australopithecus afarensis (AL.288-1) with implications for other small-bodied hominids. *American Journal of Physical Anthropology* **76**(2), 227-231.

Kacian, D.L., Mills, D.R., Kramer, F.R., Spiegelman, S. (1972) A replicating RNA molecule suitable for a detailed analysis of extracellular evolution and replication. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **69**, 3038-3042.

Katsoyiannis, I.A., Zouboulis, A.I. (2006) Use of iron- and manganese-oxidizing bacteria for the combined removal of iron, manganese and arsenic from contaminated groundwater. *Water Quality Research Journal of Canada* **41**(2), 117-129.

Kawasumi, T., Igarashi, Y., Kodama, T., Minoda, Y. (1984) Hydrogenobacter thermophilus gen. Nov., sp. Nov., and extremely thermophilic, aerobic, hydrogen-oxidizing bacterium. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology* **34** (1), 5-10.

Keller, G. (2005) Impacts, volcanism and mass extinction: random coincidence or cause and effect? *Australian Journal of Earth Sciences* **52**, 725-757.

Kiem, R., Kögel-Knabner, I. (2003) Contribution of lignin and polysaccharides to the refractory carbon pool in C-deplected arable soils. *Soil Biology and Biochemistry* **35**(1), 101-118.

Kloss, T.J., Dornbos, S.Q., Chen, J.Y. (2009) Paleoecology and taphonomy of the Early Cambrian Maotianshan Shale biota chancelloriid Allonnia junyuani: Adaptation to nonactualistic Cambrian substrates. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **277** (3-4), 149-157.

Koch, R. (2007) Sedimentological and petrophysical characteristics of Solnhofen monument stones-lithographic limestone: a key to diagenesis and fossil preservation. *Neues Jahrbuch für Geologie un Paläontologie Abhandlungen* **245**(1), 103-115.

Konzalova, M. (1974) Acritarchs from the Bohemian Precambrian (Upper Proterozoic) and Lower-Middle Cambrian. *Review of Palaeobotany and Palynology* **18**(1-2), 41-56.

Koonin, E.V., Senkevich, T.G., Dolja, V.V. (2006) The ancient virus world and evolution of cells. Biology Direct 1, 29. http://www.biology-direct.com/content/1/1/29.

Kuecher, G.J., Woodland, B.G., Broadhurst, F.M. (1990) Evidence of deposition from individual tides and of tidal cycles from the Francis Creek Shale (host rock to the Mazon Creek Biota), Westphalian D (Pennsylvanian), northeastern Illinois. *Sedimentary Geology* **68**(3), 211-221.

Leakey, L.S.B., Tobias, P.V., and Napier, J.R. (1964) A new species of the genus *Homo* from Olduvai Gorge. *Nature* **202**, 7–9.

Leakey, M.D. and Hay, R.L. (1979) Pliocene footprints in the Laetolil Beds at Laetoli, northern Tanzania. *Nature* **278**, 317–328.

Leakey, M.G., Feibel, C.S., McDougall, I., Walker, A (1995) New four million year old hominid species from Kanopoi and Allia Bay, Kenia. *Nature* **376,** 565-571.

Leakey, R.E.F. (1974) Further evidence of Lower Pleistocene hominids from East Rudolf, North Kenya, 1973. *Nature* **248**, 653–656.

Lederberg, J., Tatum, E.L. (1946) Gene recombination in Escherichia coli. *Nature* **158**, 558.

Leifeld, J., Zimmermann, M., Jürg, F. (2008) Simulating decomposition of labile soil organic carbon: effects of pH. *Soil Biology and Biochemistry* **40**(12), 2948-2951.

Maddux, S.D., Franciscus, R.G. (2009) Allometric scaling of infraorbital surface topography in Homo. *Journal of Human Evolution* **56**(2), 161-174.

Magen, C., Chaillou, G., Crowe, S.A., Mucci, A., Sundby, B., Gao, A., Makabe, R., Sasaki, H. (2010) Origin and fate of particulate organic matter in the southern Beaufort Sea-Amundsen Gulf region, Canadian Artic. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **86**(1), 31-41.

Mahlberg, P.G., Field, D.W., Frye, S. (1984) Fossil laticifers from Eocene brown coal deposits of the Geiseltal. *American Journal of Botany* **71**, 1192-1200.

Mancinelli, R.L., Hochstein, L.I. (1986) The occurrence of denitrification in extremely halophilic bacteria. *FEMS Microbiology Letters* **35**(1), 55-58.

Mangerud, J., Sonstegaard, E., Sejrup, H.P., (1979) Correlation of the Eemian (interglacial) stage and the deep-sea oxygen-isotope stratigraphy. *Nature* **277**, 189-192.

Mapstone, N.B., Mcllroy, D. (2006) Ediacaran fossil preservation: Taphonomy and diagenesis of a discoid biota from the Amadeus Basin, central Australia. *Precambrian Research* **149**(3-4), 126-148.

Martens-Habbena, W., Berube, P.M., Urakawa, H., de la Torre, J.R., Stahl, D.A. (2009) Ammonia oxidation kinetics determineniche separation of nitrifying archaea and bacteria. *Nature* **461**, 976-981.

Martin, W., Russell, M.J. (2002) On the origins of cells: a hypothesis for the evolutionary transitions from abiotic geochemistry to chemoautotrophic prokaryotes, and from prokaryotes to nucleated cells. *Philosophical Transitions of the Royal Society B: Biological Sciences* **358**, 59-85.

Martinez, I., Arsuaga, J.L. (2002) Amalur: del átomo a la mente (Temas de Hoy).

Martinez-Frias, M.L. (2010) Actualización de conocimientos sobre la formación de gametos. Procesos de meiosis y fecundación. *Semergen* **36**(4), 216-220.

Martinez Navarro, B., Palmqvist, P. (1995) Presence of th Afican Machairodont Megantereon whitei (Broom, 1937) (Felidae, Carnivora, Mammalia) in Lower Pleistocene Site of Venta Micena (Orce, Granada, Spain), with some considerations on the origin, evolution and dispersal of the genus. *Journal of Archaeological Science* **22**, 569-582.

Martinez Navarro, B., Turq, A., Agustí, J., Oms, O. (1997) Fuente Nueva-3 (Orce Granada, Spain) and the first human occupation of Europe. *Journal of Human Evolution* **33**, 611-620.

Marugán-Lobón, J., Vullo, R. (2011) Faether diversity in the Barremian (Early Cretaceous) of Las Hoyas, Spain. *Comptes Rendus Palevol* **10**(4), 219-223.

Mazak, J.H., Groves, C.P. (2006) A taxonomic revision of the tigers (Panther tigris) of Southeast Asia. *Mammalian Biology* **71**(5), 268-287.

McKirdy, D.M., Hall, P.A., Nedin, C., Halverson, G.P., Michaelsen, B.H., Jago, J.B., Gehling, J.G., Jenkins, R.J.F. (2011) Paleoredox status and thermal alteration of the lower Cambrian (Series 2) Emu Bay Shale Lagerstätte, South Australia. *Australian Journal of Earth Sciences* **58**(3), 259-272.

McMenamin, M.A.S., Blunt, D.J., Kvenvolden, K.A., Miller, S.E., Marcus, L.F., Pardi, R.R. (1982) Amino acid geochemistru of fossil bones from Rancho La Brea asphalt deposit California. *Quaternary Research* **18**(2), 174-183.

McElwain, J.C., Punyasena, S.W. (2007) Mass extinction events and the plant fossil record. *Trends in Ecology & Evolution* **22**(10), 548-557.

Meert, J.G., Gibsher, A.S., Lavashova, N.M., Grice, W.C., Kamenov, G.D., Ryabinin, A.B. (2011) Glaciation and ~770 Ma Ediacara (?) fossils from the Lesser Karatau Microcontinent, Kazakhstan. *Gondwana Research* **19**, 867-880.

Michaelian, K. (2011) Thermodynamic dissipation theory for the origin of life. *Earth System Dynamics* **2**, 37-51.

Mickelson, M.N. (1972) Glucose degradation, molar growth yields. Evidence for oxidative phosphorylation in Streptococcus agalacticae. *Journal of Bacteriology* **109**(1), 96-105.

Miller, S.L. (1953) A production of amino acids under possible primitive earth conditions. *Science* **117**, 528-529.

Miller, S.L., Urey, H.C. (1959) Organic compound synthesis on the primitive earth. *Science* **130**, 245-251.

Morris, S.C., Peel, J.S. (2008) The earliest annelids: lower Cambrian polychaeters from the Sirius Passet Lagerstätte, Peary Land, North Greenland. *Acta Palaeontologica Polonica* **53**(1), 137-148.

Mulkidjanian, A.Y. (2009) On the origin of life in the zinc world: 1. Photosynthesizing, porous edifices built o hydrothermally precipitated zinc sulfide as cradles of life on Earth. *Biology Direct* **4**, 26.

Nazarov, B.B., Cockbain, A.E., Playford, P.E. (2008) Late Devonian Radiolaria from the Gogo Formation, Cannig Basin, Western Australia. *Alcheringa: An Australasian Journal of Palaeontology* **6**(3), 161-173.

Ohno, S. (1970) Evolution by gene duplication (George Allen and Unwin, London).

Palmqvist, P., Pérez-Claros, J.A., Gibert, J., Santamaría, J.L. (1996) Comparative morphometric study of a human phalanx from the lower Pleistocene site of Cueva Victoria (Murcia, Spain), by means of Fourier analysis, shape coordinates of landmarks, principal and relative warps. *Journal of Archaeological Science* **23**, 95-107.

Palmqvist, P., Martinez-Navarro, B., Toro, I., Patrocinio Espigares, M., Ros-Montoya, S. Torregrosa, V., Pérez-Claros, J.A. (2005) Réévaluation de la présence humaine au Pléistocène inférieur dans le Sud de l'Espagne. *L'antropologie* **109**, 411-450.

Parés, J.M., Pérez-Gonzalez, A., Rosas, A., Benito, A., Bermudez de Castro, J.M., Carbonell, E., Huguet, R. (2006) Matuyama-age lithic tools from the Sima del Elefante site, Atapuerca (northern Spain). *Journal of Human Evolution* **50**(2), 163-169.

Parker, B.C., Simmons, G.M., Love, F.G., Wharton, R.A., Seaburg, K.G. (1981) Modern stromatolites in Antarctic Dry Valley Lakes. *BioScience* **31**(9), 656-661.

Parnell, J. (2004) Mineral radioactivity in sands as a mechanism for fixation of organic carbon on the early Earth. *Origins of Life and Evolution of Biospheres* **34**(6), 533-547.

Pasek, M.A. (2008) Rethinking early Earth phosphorus geochemistry. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **105** (3), 853-858.

Payne, W.J. (1973) Reduction of nitrogenous compounds by microorganisms. *Bacteriological Reviews* **37**(4), 409-452.

Peel, J.S., Ineson, J.R. (2011) The extent of the Sirius Passet Lagerstätte (early Cambrian) of North Greenland. *Bulletin of Geosciences* **86**(3), 535-543.

Petryshyn, V.A., Bottjer, D.J., Chen, J.Y., Gao, F. (2011) Petrographic analysis of new specimens of the putative microfossil Vernanimalcula guizhouena (Doushantuo Formation, South China). *Precambrian Research* http://dx.doi.org/10.1016/j.precamres.2011.08.003.

Pickford, M., Senut, B. (2001) The geological and faunal context of Late Miocene hominid remains from Lukeino, Kenya. *Comptes Rendus de L'Academie des Sciences de Paris, Series IIA* **332** (2), 145-152.

Powner, M.W., Gerland, B., Sutherland, J.D. (2009) Synthesis of activated pyrimidine ribonucleotides in prebiotically plausible conditions. *Nature* **459**, 239-242.

Ralph, B.J. (1979) Chapter 6.3 Oxidative reactions in the sulfur cycle. Studies in Environmental Science 3, 369-400.

Rampelotto, P.H. (2010) Resistance of microorganisms to extreme environmental conditions and its contribution to astrobiology. *Sustainability* **2**, 1602-1623.

Raynal, J.P., Sbihi-Alaoui, F.Z., Mohib, A., El Graoui, M., Lefevre, D., Texier, J.P., Geraads, D., Hublin, J.J., Smith, T., Tafforeau, P., Zouak, M., Grün, R., Rhodes, E.J., Eggins, S., Daujeard, C., Fernandes, P., Gallotti, R., Hossini, S., Quefelec, A. (2010) Homid cave at Thomas Quarry I (Casablanca, Marocco): Recent findings and their context. *Quaternary International* **223-224**, 369-382.

Remde, A., Conrad, R. (1991) Metabolism of nitric oxide in soil and denitrifying bacteria. *FEMS Microbiology Letters* **85**(1), 81-93.

Riding, R. (2007) The term stromatolite: towards an essential definition. *Lethaia* **32**(4), 321-330.

Sahnouni, M., de Heinzelin, J. (1998) The site of Ain Hanech revisited: New investigations at this lower Pleistocene site in Northern Algeria. *Journal of Archaeological Science* **25**, 1083-1101.

Sanders, I.R. (2011) Fungal sex: meiosis machinery in ancient symbiotic fungi. *Current Biology* **21**(21), R896-R897.

Sagan, L. (1967) On the origin of mitosing cells. *Journal of Theoretical Biology* **14** (3), 225-274.

Sawyer, S.A., Parsch, J., Zhang, Z., Hartl, D.L. (2007) Prevalence of positive selection among nearly neutral amino acid replacements in Drosophila. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **104**(16), 6504-6510.

Schultze, H.P. (1996) Terrestrial biota in coastal marine deposits: fossil-Lagerstätten in the Pennsylvanian of Kansas, USA. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **119**(3-4), 255-273.

Shixing, Z. (1982) An outline of studies on the Precmbrian stromatolites in China. *Precambrian Research* **18**(4), 367-396.

Shu, D., Zhang, X., Chen, L. (1996) Reinterpretation of Yunnanozoon as the earliest known hemichordate. *Nature* **380**, 428-430.

Shubin, N, Tabin, C., Carroll, S. (1997) Fossils, genes and the evolution of animal limbs. *Nature* **388**, 639-648.

Sidow, A. (2002) Genome duplications in the evolution of early vertebrates. *Current Opinion in Genetics & Development* **6**(6), 715-722.

Siepel, A. (2009) Darwinian alchemy: Human genes from noncoding DNA. *Genome Research* **19**, 1693-1695.

Sinha, R.P., Häder, D.P. (2008) UV-protectants in cyanobacteria. *Plant Science* **174**(3), 278-289.

Skinner, M.M., Gordon, A.D., Collard, N.J. (2006) Mandibular size and shape variation in the hominins at Dmanisi, Republic of Georgia. *Journal of Human Evolution* **51**, 36-49.

Smiley, C.J., Gray, J., Huggins, M. (1975) Preservation of Miocene fossils in unoxidized lake deposits, Clarkia, Idaho. *Journal of Plaleontology* **49**(5), 833-844.

Smith, E., Morowitz, H.J. (2004) Universality in intermediary metabolism. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **101**(36), 13168-13173.

Smittenberg, R.H., Eglinton, T.I., Schouten, S., Damste, J.S. (2006) Ongoing buildup of refractory organic carbon in Boreal soils during Holocene. *Science* **314**, 1283-1286.

Smol, J.P., Stroemer, E.F. (2004) The diatoms: Applications for the environmental and earth sciences (Cambridge University Press, Cambridge).

Sorokin, D.Y., Kuenen, J.G. (2005) Haloalkaliphilic sulfur-oxidizing bacteria in soda lakes. *FEMS Microbiology Reviews* **29**(4), 685-702.

Spiegelman, S., Haruna, I., Holland, I.B., Beaudreau, G, Mills, D. (1965) The synthesis of a self-propagating and infectious nucleic acid with a purified enzyme. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **54**, 919-927.

Sponheimer, M., Lee-Thorp, J.A. (1999) Isotopic evidence for the diet of an early hominid, Australopithecus africanus. *Science* **283**, 368-370.

Stankiewicz, B.A., Briggs, D.E.G., Evershed, R.P., Duncan, I.J. (1997) Chemical preservation of insect cuticle from the Pleistocene asphalt deposits of California, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**(11), 2247-2252.

Stein, M. (2010) A new arthropod form the early Cambrian of North Greenland, with a 'great appendage'- like antennula. *Zoological Journal of the Linnean Society* **158**(3), 477-500.

Straub, K.L., Benz, M., Schink, B. (2001) Iron metabolism in anoxic environments at near neutral pH. *FEMS Microbiology Ecology* **34**, 181-186.

Suwa, G, Asfaw, B., Beyene, Y., White, T.D., Katoh, S., Nagaoka, S., Nakaya, H., Uzawa, K. Renne, P., WoldeGabriel, G. (1997) The first skull of Australopithecus boisei. *Nature* **389**, 489-492.

Swinburne, N.H. (1988) The solnhofen limestone and the preservation of Archaeopteryx. *Trends in Ecology & Evolution* **3**(19), 274-277.

Taylor, W.A. (2009) Laminae in plalynomorph wall from the Middle Cambrian-Early Devonian. *Review of Paleobotany and Palynology* **156**(1-2), 7-13.

Trevisani, E., Papazzoni, C.A., Ragazzi, E., Roghi, G. (2005) Early Eocene amber from the "Pesciara di Bolca" (Lessini Mountains, Northern Italy). *Palaeoclimatology, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **223**(3-4), 260-274.

Turq, A., Martinez-Navarro, B., Palmqvist, P., Arribas, A, Agustí, J., Rodriguez Vidal, J. (1996) Le Plio-Pleistocene de la région d'Orce, province de Grenade, Espagne: Bilan et perspectives de recherche. Paléo, *Revue d'Archéologie Préhistorique* **8**, 161-204.

Twitchett, R.J. (2006) The palaeoclimatology, palaeoecology and palaeoenvironmental analysis of mass extinction events. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **232** (2-4), 190-213.

Tzeng, T.D., Yeh, S.Y. (2002) Multivariate allometric comparisons for kuruma shrimp (Penaeus japonicus) of Taiwan. *Fisheries Research* **59**, 279-288.

Walde, P. (2006) Surfactant assemblies and their various possible roles for the origin(s) of life. *Origins of Life and Evolution of Biospheres* **36**, 109-150.

Walker, A., Leakey, R.E., Harris, J.M., Brown, F.H. (1986) 2.5-Myr Australopithecus boisei from west of Lake Turkana, Kenya. *Nature* **322**, 517–522.

Weber, K.A., Achenbach, L.A., Coates, J.D. (2006) Microorganisms pumping iron: anaerobic microbial iron oxidation and reduction. *Nature Reviews Microbiology* **4**, 752-764.

Weber, G. (2012) http://www.andaman.org/BOOK/chapter49/text49.htm.

West, B.J., West, D. (2011) Are allometry and macroevolution related? *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **390**(10), 1733-1736.

White, T.D., Suwa, G., Asfaw, B. (1995) Australopithecus ramidus, a new species of early hominid from Aramis, Ethiopia. *Nature* **371**, 306-312.

White, R.V., Saunders, A.D. (2005) Volcanism, impact and mass extinctions: incredible or credible coincidences? *Lithos* **79**, 299-316.

Wood, B.A. (1979) Models for assessing relative canine size in fossil hominids. *Journal of Human Evolution* **8**(5), 493-502.

Xiao, S., Knoll, A.H. (2007) Fossil preservation in the Neoproterozoic Doushantuo phosphorite Lagerstätte, South China. *Lethaia* **32**(3), 219-238.

Yang, H., Huang, Y. (2003) Preservation of lipid hydrogen isotope ratios in Miocene lacustrine sediments and plant fossils at Clarkia, northern Idaho, USA. *Organic Geochemistry* **34**(3), 413-423.

Zagorski, Z.P. (2003) Radiation chemistry and origins of life on earth. *Radiation Physics and Chemistry* **66**(5), 329-334.

Zakany, J., Duboule, D. (2007) The role of Hox genes during vertebrate limb development. *Current Opinion in Genetics and Development* **17**, 359-366.

Zehr, J.P., Kudela, R.M. (2011) Nitrogen cycle of the open ocean: from genes to ecosystems. *Annual Review of Marine Science* **3**, 247-261.

Zhang, B., Ren, D., Pang, H. (2008) New dragonflies (Insecta: Odonata: Gomphaeschnidae) from the Yixian Formation in Inner Mongolia, China. *Progress in Natural Science* **18**, 59-64.

Zhou, Z., Barrett, P.M., Hilton, J. (2003) An exceptionally preserved Lower Cretaceous ecosystem. *Nature* **421**, 807-814.

Apéndice H

NOCIONES BÁSICAS DE BIOLOGÍA

La biología es la ciencia que estudia la vida bajo todas sus formas, desde una simple bacteria hasta los seres pluricelulares más complejos. Todos los seres vivos nacen de otro ser vivo, se desarrollan bajo una determinada organización específica, se reproducen y mueren. Además poseen características definidas como son: la homeostasis (o equilibrio interno a través de su metabolismo) y la irratibilidad (o capacidad de responder a estímulos exteriores). Por organización específica entendemos la forma en que se encuentra estructurado un ser vivo. Por capacidad reproductora entendemos la posibilidad de multiplicarse y crear individuos independientes semejantes a los progenitores.

Para reproducirse las plantas y animales emplean unas células especializadas denominadas gametos. Cuando éstos se unen dan lugar a un cigoto u óvulo fecundado. Para que la reproducción pueda llegar a verificarse deben realizarse 4 procesos: el crecimiento, el desarrollo, la adaptación y la herencia. Por crecimiento entendemos el aumento de la masa celular del individuo después de su concepción. El desarrollo genera en el individuo la posibilidad de conseguir una organización específica completa. La adaptación permite modificar su organización específica hasta conseguir subsistir en un ambiente cambiante. La herencia es la capacidad de transmitir en la reproducción sexual las mutaciones que facilitan la subsistencia del ser vivo.

La vida se organiza en cuatro niveles: el químico, el celular, el orgánico y el ecológico. El nivel químico atiende a la estructura atómica, molecular o macromolecular de que se compone el individuo. El nivel celular estudia los componentes de la célula (orgánulos) y su función. El nivel orgánico presta atención a como se organizan las células formando tejidos. El nivel ecológico estudia la interacción de unos seres vivos con otros.

Los seres vivos se organizan en unidades fundamentales llamadas especies, las cuales se definen como grupos de individuos semejantes, capaces de reproducirse entre si. Los seres vivos se clasifican estableciendo una serie de grupos o taxones con disposición jerárquica, de la siguiente forma:

reino → filum → subfilum → clase → subclase → orden → familia→ Género → especie

Por ejemplo, el hombre como especie seguiría la siguiente clasificación taxonómica:

animal → cordado → vertebrado → mamífero → euterio → primate → homínido → Homo → sapiens

Podemos distinguir cinco reinos en el sistema de clasificación de los seres vivos: el reino monera, el reino protista, el reino fungi, el reino plantae y el reino animalia. El reino monera está constituido por todos los individuos procariotas (sin núcleo celular), como bacterias y cianobacterias. El reino protista considera los individuos eucariotas unicelulares, como los protozoarios y las algas eucariotas. El reino fungi comprende los individuos multicelulares de tipo vegetal, que no pueden realizar la fotosíntesis. Éstos se subdividen en mohos gelatinosos y hongos verdaderos (mohos, levaduras y setas). El reino plantae reúne a las algas, briofitas (plantas sin tallo, ni hojas, como el musgo) y las traqueofitas (con función circulatoria desarrollada). Dentro de estas últimas

encontramos los helechos (sin semilla), las gimnospermas (con semilla desnunda) y las angiospermas (con la semilla cubierta por una cubierta carnosa). En reino animal cubre una gran variedad de especies. Tenemos los acelomados (invertebrados semejantes a las esponjas), los celomados protostomados (invertebrados como los moluscos, gusanos e insectos); y por último, los celomados deuterostomados, que incluye a todos los vertebrados.

H.1. LA BIOQUÍMICA DE LA VIDA

Los principales elementos constituyentes de la vida son el carbono, el hidrógeno, el oxígeno y el nitrógeno. Todos ellos se caracterizan por tener un número atómico bajo y por el hecho de poseer gran facilidad para compartir electrones en sus capas más externas y formar enlaces estables, denominados enlaces covalentes. El carbono está en la base de todos los compuestos orgánicos, y por supuesto es el responsable principal de las cadenas de macromoléculas que constituyen la vida. Además de estos elementos principales constituyentes de la vida, tenemos otros de tipo secundario como: el fósforo, el calcio, el magnesio, el sodio, el potasio, el azufre y el cloro, que aunque en cantidad más reducida que los primarios son imprescindibles para la vida. Finalmente, tenemos los oligoelementos (yodo, manganeso, hierro, cobre, cobalto, cinc), los cuales se encuentran en cantidades ínfimas en los seres vivos, pero cuya carencia o exceso puede causar graves trastornos a su metabolismo.

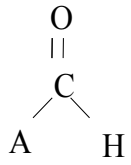
Dentro de los seres vivos distinguimos los principios inmediatos o átomos y moléculas que se pueden separar por medios puramente físicos, sin transformar su estructura química. Entre ellos tenemos los inorgánicos: el agua y las sales minerales. Una de las funciones del agua es formar los denominados puentes de hidrógeno para formar los polímeros. Los puentes de hidrógeno son uniones electrostáticas mucho menos estables que los enlaces covalentes. El agua es también fundamental como vehículo de transporte para la circulación de las substancias nutritivas de los seres vivos. Asimismo, el agua es importante gracias a su elevada tensión superficial (capilaridad en el sistema circulatorio de las plantas) y a su elevado calor específico (gran capacidad de conservar el calor con los cambios de temperatura). Las sales minerales se encuentran: bien en fase sólida como precipitados (los huesos), o bien en forma ionizada, disueltas en agua y asociadas a las moléculas orgánicas.

Otro tipo de principios inmediatos de origen biológico son los glúcidos, los lípidos y las proteinas. Todos ellos tienen como característica común el tratarse de moléculas complejas basadas en el carbono. Unos funcionan como parte estructural de las células y tejidos. Otros son indispensables en el metabolismo del ser vivo para generar la energía necesaria para la actividad celular. Finalmente, también cumplen como función primordial la de comportarse como biocatalizadores. Éstos últimos son los responsables de que las reacciones químicas que se desarrollan en los seres vivos estén controladas adecuadamente.

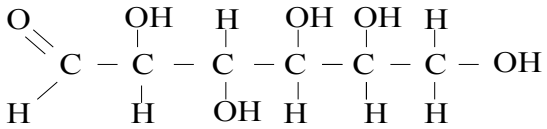
Los biocatalizadores comprenden tres grandes grupos: las vitaminas, las enzimas y las hormonas. Las vitaminas son esenciales como catalizadores. Las plantas pueden sintetizar por si mismas las vitaminas. Sin embargo, los animales necesitan tenerlas presentes en su dieta alimenticia, bien a partir de las plantas o a través de otros animales. Las enzimas son proteínas que se encargan de regular cualquier reacción bioquímica, por lo que suelen ser solubles en agua. Las hormonas, al contrario que las vitaminas, son catalizadores sintetizados por los animales en las glándulas endocrinas o de secreción interna.

H.2. LOS GLÚCIDOS

Los carbohidratos[633] son los principios inmediatos formados directamente por carbono, hidrógeno y oxígeno, que responden a la fórmula general $C_n(H_2O)_n$, son formas primarias de almacenamiento y consumo de energía. Los más simples, los monosacáridos, poseen un grupo carbonilo en uno de sus átomos de carbono



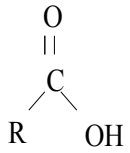
y grupos hidroxilo (-OH) en el resto. Son ejemplos de monosacáridos la ribosa, la glucosa



la desoxiribosa, la fructosa y la galactosa. Los disacáridos están compuestos por dos monosacaridos. Éstos tiene la facultad de hidrolizarse y descomponerse en monosacáridos por la acción de un ácido. Entre los disacáridos podemos destacar la saracarosa, la maltosa y la lactosa. Los polisacáridos también tienen la propiedad de hidrolizarse. Destacamos entre ellos el almidón y el glucógeno, los cuales son las principales reservas alimenticias de plantas y animales.

H.3. LOS ÁCIDOS GRASOS: LÍPIDOS Y GRASAS

Los ácidos grasos son principios inmediatos formados por cadenas largas de carbono, en cuyo extremo hay un grupo carboxilo (-COOH)

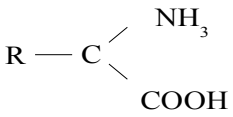


Tienen consistencia grasa o aceitosa y no son solubles en disolventes polares como el agua (H_2O), pero sí, en los no polares, como el benceno (C_6H_6), o el etanol (CH_3-CH_2-OH). Si la cadena de los ácidos grasos no posee ningún enlace doble se denomina saturada. Si por el contrario posee alguno se llama insaturada. Los lípidos son ácidos grasos insaturados, mientras que las grasas son ácidos grasos saturados. Los lípidos o aceites son líquidos a temperatura ambiente. Sin embargo, las grasas son sólidas a temperatura ambiente.

H.4. LOS AMINOÁCIDOS: PROTEÍNAS

Los aminoácidos son principios inmediatos formados por cadenas largas de carbono, en cuyo extremo hay un grupo carboxilo (-COOH) y un grupo amino (-NH_3).

[633] También denominados glúcidos, hidratos de carbono o sacáridos.



A pesar de que en la naturaleza existen más de 500 aminoácidos, en la formación de las proteinas únicamente intervienen 20 aminoácidos esenciales para la vida: la glicina, alanina, valina, isoleucina, leucina, prolina, serina, treonina, ácido aspártico, ácido glutámico, cisteína, metionina, tirosina, fenilalanina, lisina, histidina, triptófano, arginina, asparagina y glutamina. Sin embargo, en la formación del colágeno intervienen dos aminoácidos, que aunque no son esenciales para la vida, son de interés para la realización de dataciones: la hidroxiprolina y la hidroxilisina.

Según el radical libre R- los aminoácidos pueden clasificarse en alifáticos (o de cadena abierta), aromáticos (o de cadena cerrada) e iminoácidos (con una amina secundaria). Los átomos de la cadena que constituye el radical libre R- suelen designarse con el alfabeto griego, siendo α el carbono más próximo al grupo funcional carboxilo y ω el más alejado. Los aminoácidos son anfóteros, lo que quiere decir que se pueden comportar como ácido o como base, según en pH de la substancia en que se hallen.

En los organismos eucariotas, las proteínas se sintetizan en el citoplasma de la célula a partir de la unión de varios aminoácidos. Cada célula contiene cientos de proteínas diferentes. Algunas proteinas funcionan como hormonas, otras como enzimas y otras como componentes estructurales. El núcleo de la célula sintetiza el ácido ribonucleico (ARN), el cual es transferido al citoplasma. Este ARN junto a otros ARN (ribosómico y transferente) son los encargados de la unión de los aminoácidos para conformar las proteínas. Las cadenas de aminoácidos se forman uniéndose el extremo carboxilo de uno con el extremo amino de otro, formando péptidos, en los denominados enlaces peptídicos (-CO-NH-). La unión de varias cadenas de péptidos conforma las proteínas.

Apéndice I

DOSIMETRÍA DE RADIACIONES IONIZANTES

El concepto fundamental en dosimetría de radiaciones ionizantes es el de dosis absorbida. Supongamos que contamos con una o varias fuentes emisoras de radiaciones ionizantes, y un objeto o material receptor de dichas radiaciones, el cual puede estar alejado o no de las fuentes. Pues bien, la dosis absorbida es la energía de la radiación que se ha detenido en el material dividido por su masa. En general, pueden presentarse dos casos: el de una o varias fuentes intensas, que proporcionarán una dosis absorbida alta en un corto intervalo de tiempo, o el de una o varias fuentes débiles que actúan durante un tiempo muy largo, proporcionando una dosis absorbida alta. En estudios arqueológicos o geológicos, es el segundo caso el que nos interesa. Las unidades de la dosis absorbida son energía por unidad de masa, es decir J kg^{-1}, o en particular Gray (Gy).[634] La dosis absorbida por el objeto o material depende ante todo del tipo de material (no es lo mismo un mineral que otro) y del tipo de radiación (no es lo mismo rayos x o partículas α). En realidad la dosis absorbida tendrá que ver con el poder de frenado que tenga la radiación en particular que estemos estudiando en dicho material. Para medir la dosis absorbida es preciso disponer de un material sensible a la radiación, que permita devolver de forma proporcional a una corriente eléctrica la dosis absorbida por este. Puesto que es del todo imposible disponer de un detector que contenga cualquier material absorbente. En dosimetría convencional, se propone emplear una cámara de ionización, cuyo material absorbente es aire, y de este resultado, extrapolar a cualquier otro material. No obstante, las cámaras de ionización no son útiles en el caso que se desee determinar la dosis absorbida por un mineral debido a la emisión radiactiva del medio circundante (uranio, torio, potasio). En estos casos, debe contarse con un material capaz de almacenar la energía absorbida suministrada por la radiación, para posteriormente recobrarla parcialmente mediante un proceso físico o químico lo más lineal posible. En este contexto se encuentra la dosimetría luminiscente.

I.1. FOTODOSIMETRÍA

El material adecuado para la fotodosimetría o dosimetría fotográfica (film dosimetry) es un material fotográfico sintético sensible a la radiación. Existen materiales como los halogenuros de plata, compuestos binarios formados por un halógeno (fluor, cloro, bromo o yodo) combinado con plata, en una emulsión de gelatina, que se envuelve entre dos láminas de celuloide, que permiten realizar dosimetria de rayos x. Ésta se aplica comúnmente en equipos de odontología (Harvey, 2008; Robar, 2000), donde se recurre a un método químico para revelar la película fotográfica. La dosimetría se realiza en este caso estudiando el nivel de ennegrecimiento en la película revelada.

I.2. DOSIMETRÍA QUÍMICA FRICKE

Este tipo de dosimetría considera la producción, mediante irradiación con radiaciones ionizantes, de iones férrico (Fe^{3+}) a partir de iones ferroso (Fe^{2+}). Para que se produzca una transformación tal se

[634] En las antiguas unidades se empleaba el rad, en las que 1 rad = 0,01 Gy

necesita oxígeno, así que los iones ferroso suelen encontrarse en disolución acuosa. En particular la disolución de Fricke continene 1 mM de sulfato de amonio ferroso ($Fe(NH_4)_2(SO_4)2\cdot 6H_2O$), 1 mM de cloruro sódico (NaCl) y 0,4 M de ácido sulfúrico (H_2SO_4). Uno de los factores que influyen en la reacción es la temperatura de la disolución durante la irradiación. En realidad, el rendimiento de producción de iones férrico puede aumentar 0,12% por cada ºC (Sutton, 1956; Shalek y Smith, 1969).

I.3. TERMOLUMINISCENCIA (TL)

Los dosímetros de termoluminiscencia (ThermoLuminiscence, TL) son esencialmente cristales de materiales dieléctricos que contienen impurezas o activadores. Los activadores proporcionan dos tipos de centros de emisión luminosa (trampas y centros luminiscentes). Cuando la radiación ionizante interacciona con este tipo de cristales, los electrones pasan de la banda de valencia a la de conducción. Desde la banda de conducción, los electrones y, desde la banda de valencia, los huecos (carga positiva), encuentran la forma de introducirse en trampas separadas. La estabilidad de los electrones en la trampa depende de muchos factores, aunque la mayoría de las trampas son estables a temperatura ambiente. En un material TL, será necesario proporcionar calor al sistema, para que el electrón salga de su trampa y se recombine con el hueco en el centro luminiscente, produciendo luz.

En general, todos los centros luminiscentes no actúan a la misma temperatura, obteniéndose la denominada curva de brillo (glow curve), la cual proporciona una indicación del número de centros luminosos activos conforme aumentamos la temperatura. Por lo que se refiere a los materiales artificiales con propiedades TL puede consultarse la monografía de McKeever y col., (1995). En esencia tenemos los fluoruros, los sulfatos, los boratos y los óxidos. Entre los fluoruros destaca el fluoruro de litio (LiF) con dopantes de magnesio y titanio o de magnesio, cobre y fósforo. Dentro de estos destaca como mineral natural también la fluorita (CaF_2) dopada con manganeso, disprosio (Dy) o tulio (Tm). Entre los sulfatos destaca el sulfato de calcio ($CaSO_4$) dopado con activadores como el manganeso, el disprosio o el tulio. Los boratos son fundamentalmente boratos de litio ($Li_2B_4O_7$) dopados con manganeso o cobre. Los óxidos más comunes con propidedades TL son los de aluminio (Al_2O_3), los de berilio (BeO) y los de magnesio (MgO). Dentro de los métodos de TL en que se emplean óxidos cabe destacar la termoluminiscencia foto-transferida (PhotoTransferred ThermoLuminiscence, PTTL) con cristales de óxido de aluminio dopado con carbono. En este último método puede emplearse luz azulada procedente de un LED para transferir las cargas de las trampas profundas a las trampas usuales requeridas para dosimetría (Bulur y Göksu, 1999). Por su parte, Liu y col. (2002) han estudiado las propiedades PTTL de los cristales de tugstanato de plomo (PWO) dopados con itrio ($PbWO_4$:Y) y Shmilevich y col. (1999) han hecho lo propio con cristales de tugstanato de calcio ($CaWO_4$). Un trabajo interesante, desde el punto aplicado, es el estudio de PTTL en el cuarzo por parte de Berucci y col. (2011).

I.4. LUMINISCENCIA ESTIMULADA ÓPTICAMENTE (OSL)

En la luminiscencia estimulada ópticamente (Optically Stimulated Luminiscence, OSL) los centros luminiscentes del cristal irradiado se activan estimulándose con luz intensa, en lugar de con calor (McKeever, 2001; Pradhan y col., 2008). La integral de la luz emitida durante la estimulación proporciona una medida de la dosis absorbida por el material. Este procedimiento se ha extendido especialmente para la determinación de dosis absorbidas en muestras arqueológicas o geológicas por materiales como el cuarzo y los feldespatos. Existen varias formas de estimulación luminosa: la de onda continua (Continuous Wave, CWOSL) (Huntley y col., 1985), la de modulacion lineal (Linear Modulation, LM-OSL) (Bulur, 1996), la retardada (Delayed, DOSL), la criogénica (Cooled, COSL) (Miller y col., 1988) y la pulsada (Pulsed, POSL) (Akeselrod y McKeever, 1999). En el

método de onda continua (CWOSL) se ilumina toda la muestra empleando un láser de iones de argón para extraer los electrones desde sus trampas térmicamente estables. En el método por modulación lineal (LM-OSL), se va aumentando línealmente la intensidad de la fuente de excitación durante la lectura. De esta forma se consiguen picos en función del tiempo de lectura. Cada pico corresponde a una trampa de electrones diferente, procediendo los primeros picos a las trampas con una sección eficaz de fotoionización mayor. En el método pulsado (POSL) la fuente luminosa emite un conjunto de impulsos que inciden sobre la muestra. La discriminación de los impulsos emitidos por la muestra (impulsos estimulados) y por la fuente se realiza en el tiempo comprendido entre la emisión de dos impulsos por parte de la fuente. Mediante este procedimiento, las medidas serán aceptables, si la anchura del impulso y el intervalo de tiempo entre impulsos es mucho menor que el tiempo de emisión estimulada. Como fuente de luz y como detector pueden emplearse un láser de segundo armónico en el infrarrojo (1064 nm) de neodimio dopado con itrio y aluminio en su variedad granate (neodymium-doped yttrium aluminium garnet, Nd:YAG) y un óxido de aluminio con deficiencia de aniones. El método retardado DOSL se emplea cuando se aplica POSL a muestras que contienen una gran concentración de trampas poco profundas. En ese caso las cargas estimuladas son reabsorbidas por otros centros luminiscentes dando lugar a una componente fosforescente, que disminuye el tiempo de respuesta del POSL. El método criogénico es un caso particular de la termoluminiscencia por foto-transferencia óptica estimulada (Photo-Transferred Stimulated Luminescence, PTTL) (Colyott y col., 1999), en el que la estimulación tiene lugar calentando la muestra desde temperaturas cercanas a la del nitrógeno líquido (77 K), empleándose, por ejemplo, como argumenta Miller y col. (1988), una lámpara de mercurio (351 nm).

I.5. RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA (EPR)

El método de resonancia paramagnética del electrón (Electron Paramagnetic Resonance, EPR) se aplica sobre materiales que contienen electrones desapareados, debido al efecto de interferencia de las radiaciones ionizantes, cuyo espín genera un momento dipolar permanente, incluso en ausencia de un campo magnético. En circunstancias normales los momento dipolares no interaccionan entre sí, y se encuentran orientados aleatoriamente debido a la agitación térmica. Cuando este material paramagnético se sitúa en un campo magnético intenso (en el rango de las décimas de tesla) y se irradia con microondas (del orden del GHz), se producen transiciones de cambio de sentido del espín. La intensidad de estas transiciones es proporcional al número de electrones desapareados en el material, y al mismo tiempo proporcional a la dosis absorbida. Para que se produzcan estas transiciones, la frecuencia de las microondas debe ser proporcional al campo magnético aplicado:

$$\nu = \frac{g\beta}{h} H \qquad \text{(I.1)}$$

en la cual h es la constante de Plank ($6{,}626\times10^{-34}$ J s), ν es la frecuencia de las microondas, H es el campo magnético, β es el magnetón de Bohr ($9{,}27\times10^{-24}$ J T^{-1}) y g es el factor de desdoblamiento espectroscopico (generalmente de valor 2).

La dosimetría EPR ha encontrado aplicación en dos tipos fundamentales de materiales biodosimétricos susceptibles de irradiación: la alanina (en particular la α-alanina), un aminoacido de fórmula química CH_3-$CH(NH_2)$-COOH, y la hidroxiapatita de fórmula química $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (o apatita con hidróxido cálcico), la cual constituye el 95% del esmalte de los dientes, el 70% de la dentina y el 60% de los huesos. En ambos casos, el de la alanina y la hidroxiapatita, las radiaciones ionizantes crean radicales libres estables[635] que cuantifican la dosis en función de la radiación

[635] Los radicales libres generan, en realidad, electrones desapareados en la molécula. Al romperse el enlace covalente, uno de los electrones queda desligado en el radical libre y con potencialidad de unirse a otro grupo desligado mediante

ionizante recibida. En el caso particular de la alanina, se pierde el enlace con el grupo funcional amino ($-NH_2$), transformándose en un radical libre (Ebert y col., 1965). Por lo que se refiere a la hidroxiapatita, puede perderse el grupo hidróxido (-OH) o el fosfato ($-PO_4$) para formar de igual forma radicales libres estables (Peckauskas y Pullman, 1976).

un enlace covalente.

REFERENCIAS

Akselrod, M.S., McKeever, S.W.S (1999) A radiation dosimetry method using pulsed optically stimulated luminescence. *Radiation Protection Dosimetry* **81**(3), 167-175.

Bertucci, M., Veronese, I., Cantone, M.C. (2011) Photo-transferred thermoluminescence from deep traps in quartz. *Radiation Measurements* **46**, 588-590.

Bulur, E. (1996) An alternative technique for optically stimulated luminescence (OSL) experiment. *Radiation Measurements* **26**(5), 701-709.

Bulur, E., Göksu, H.Y. (1999) Phototransferred thermoluminescence from α-Al_2O_3: using blue light emitting diodes. *Radiation Measurements* **30**, 203-206.

Colyott, L.E., Mckeever, S.W., Akselrod, M.S. (1999) An integrating UVB dosemeter system. *Radiation Protection Dosimety* **85**(1-4), 309-312.

Ebert, P.J., Hardy, K.A., Cadena, D.G. (1965) Energy dependence of free radical production in alanine. *Radiation Research* **28**, 178-197.

Huntley, D.J., Godfrey-Smith, D.I., Thewalt, M.L.W. (1985) Optical dating of sediments. *Nature* **313**, 105-107.

Liu, B., Shi, C., Wei, Y., Wu, C., Li, Y., Hu, G. (2002) Phototransferred thermoluminescence of PWO and PWO:Y single crystals. *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, 7065-7069.

McKeever, S.W.S., Moscovitch, M., Townsend, P.D. (1995) Thermoluminiscence dosimetry materials: Properties and uses (Nuclear Technology Publishing).

McKeever, S.W.S. (2001) Optically stimulated luminescence dosimetry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **184**, 29-54.

Miller, S.D., Endres, G.W.R., McDonald, J.C., Swinth, K.L. (1988) Cooled optically stimulated luminescence in CaF_2:Mn. *Radiation Protection Dosimetry* **25**(3), 201-205.

Peckauskas, R.A., Pullman, I. (1976) Radiogenic free radicals in apatite: the influence of fluoride and hydroxide. *Calcified Tissue International* **21**(12), 121-128.

Pradhan, A.S., Lee, J.I., Kim, J.L. (2008) Recent developments of optically stimulated luminescence materials and techniques for radiation dosimetry and clinical applications. *Journal of Medical Physics* **33**(3), 85-99.

Robar, J.L. (2000) Film dosimetry and three-dimensional verification of conformal dose dsitributions in stereotactic radiosurgery (Ph.D., University of British Columbia).

Shmilevich, A., Weiss, D., Chen, R., Kristianpoller, N. (1999) Phototransferred Thermolouminescence of $CaWO_4$ crystals. *Radiation Protection Dosimetry* **84**(1-4), 131-133.

Shalek, R.J., Smith, C.E. (1969) Chemical dosimetry for the measurement of high-energy photons and electrons. *Annals of the New York Academy of Sciences* **161**, 44-62.

Sutton, H.C. (1956) A calibration of the Fricke chemical dosimeter. *Physics in Medicine and Biology* **1**, 153-160.

Walker, J.M., Rapley, R. (2008) Autoradiography and fluorography (Chap. 26). Molecular Biomethods Handbook (Humana Press).

Apéndice J

NORMATIVA LEGAL EN LOS BIENES DE INTERÉS CULTURAL

La Constitución Española de 1978, en su artículo 46, destaca la obligatoriedad de los Poderes Públicos en conservar y enriquecer el Patrimonio Histórico. Esta función en España ha sido transferida a las Comunidades Autónomas (Ley 10/1998). Por Patrimonio Histórico entendemos todos aquellos bienes que están sujetos a una protección específica, como la que recae sobre los denominados Bienes de Interés Cultural y los Bienes Inventariados. Atendiendo a su origen, el Patrimonio puede ser muy variado, como muestra la Tabla J.1. El conjunto de Bienes de Interés Cultural está representado por un amplio abanico de bienes entre las que se pueden destacar: Colecciones relevantes de Obras de Arte, Piezas Arqueológicas, Fósiles o Meteoritos, Monumentos (o construcciones individuales de importancia), Conjuntos Históricos (o agrupaciones de bienes inmuebles), Jardines Históricos (en lo que ser refiere a la ordenación de elementos naturales), Territorios Históricos (que englobarían lugares o paisajes vinculados a acontecimientos del pasado), Zonas Arqueológicas (o recintos con restos pretéritos de intervención humana), Zonas Paleontológicas (en la que existen vestigios fosilizados).

Tabla J.1. Clasificación del Patrimonio Histórico atendiendo a su origen

Clasificación	Subapartado	Subapartado	Ejemplos
Natural	extraterrestre		meteoritos rocas lunares
	terrestre	biológico	lince ibérico
		geológico	icnitas de dinosarurios
		paisajístico	Parque Nacional de Ordesa y Monte Perdido
Artificial	lingüistico		latín
	gráfico	escrito	códice calixtino
		pintado	pinturas de Altamira
	modelado esculpido fundido		Dama de Elche
	construido		La Puerta de Alcalá
	digital		Archivo de Indias digitalizado

Todo Bien de Interés Cultural requiere de un procedimiento legal para poder ser declarado como tal. Para ello se realizará un acto de incoación[636] que delimitará la zona afectada, para posteriormente notificarlo al Ayuntamiento. Posteriormente se someterá a información pública, mediante publicación en el Boletín Oficial de la Comunidad Autónoma. La resolución final compete al Consejo de Gobierno de la Comunidad Autónoma, estando obligada esta última a comunicar la resolución a los interesados y al Ayuntamiento solicitantes.

[636] Incoar es iniciar una acción legal

Dentro del Patrimonio Histórico existe también la figura de Bien Inventariable, que recoge a todos aquellos bienes, que sin tener la categoría de Interés Cultural, poseen cierta significación e importancia.

Cualquier intervención sobre un Bien de Interés Cultural está sujeta a ciertas normas. Deberán conservarse sus características tipológicas, prohibiéndose la reconstrucción parcial o total del bien, eliminando partes originales de éste. Las obras de rehabilitación o mejora tendrán interés público y estarán sujetos a supervisión e inspección técnica.

Las intervenciones en Bienes de Interés Cultural que despiertan mayor interés en los investigadores son las de los hallazgos arqueológicos y paleontológicos. La razón es evidente. El Bien Cultural puede hallarse en el yacimiento, pero, mientras no se intervenga, permanecerá indefinidamente oculto a la vista de todos. Las intervenciones posibles pueden ser por ello muy variadas: desde dejar el Bien de Interés Cultural intacto (como puede suceder en el caso de un pecio hundido) hasta la completa destrucción del bien en su estado actual con el fin de recuperar piezas de interés (como sería el caso de la recuperación de un mosaico romano mediante su total separación del emplazamiento original). Aunque en el pasado se solía optar por el salvamento de las piezas de interés, aún a riesgo de la destrucción del bien; hoy en día, la solución preferida por arqueólogos y paleontólogos es una fórmula combinada entre preservación, restauración, mantenimiento y reconstrucción in situ, evitando en lo posible la destrucción del bien. A estas acciones se las denomina estrategias de gestión.

Una vez hallado el yacimiento, antes de poder intervenir, es preciso redactar un proyecto de intervención. En lugar preferente debe evaluarse el interés cultural del yacimiento. Aunque no existen recetas sencillas, ante todo debe tenerse en cuenta que en la valoración del yacimiento no solo intervienen los vestigios materiales, sino también otros datos relativos a la vegetación del entorno, la industria (en caso de actividad humana) o la forma de vida. Por otra parte, ningún yacimiento puede valorarse de forma aislada. Todo yacimiento debe relacionarse con otros ya conocidos. Previamente al informe de intervención suele solicitarse un permiso de prospección, que analice las posibilidades futuras del emplazamiento. La redacción del informe de intervención recoge varios pasos. En primer lugar, se describe física e históricamente el hallazgo y su entorno, incluyendo planos, fotos y otros documentos (donde se incluirían los resultados de la prospección). A continuación, pueden recopilarse historias relatadas por la gente sobre el lugar y su uso previo. Seguidamente, se realiza una valoración cultural del hallazgo y su grado de interés. Después se comentan las condiciones en que se conserva el hallazgo. A continuación, pueden incluirse comentarios u opiniones a nivel interdisciplinar (por expertos de Universidades, por los dueños del emplazamiento, por arquitectos y encargados de obra). Después puede señalarse si el yacimiento tendrá un uso continuado en el futuro, incluyendo posibles visitas turísticas. Seguidamente, pueden indicarse los impactos que tendrán las obras en el entorno. Finalmente, se indicarán las estrategias de gestión o acciones que puedan afectar al yacimiento (conservación, preservación, restauración, mantenimiento, reconstrucción, destrucción), intentando que éstas impliquen un máximo respeto hacia el valor cultural del bien, utilizando tratamientos reversibles, con una mínima intervención sobre las estructuras ya existentes (Domingo y col., 2010).

Todo proyecto de investigación arqueológica o paleontológica, a igual que cualquier otro procedimiento de investigación en otras disciplinas, debe tener en cuenta dos aspectos esenciales: ¿Cual es la finalidad del trabajo? y ¿Cómo conseguir financiación para realizarlo? Al diseñar el trabajo de investigación se debe tener claro por qué es importante y que aportará de nuevo a dichas disciplinas. Es imprescindible introducir novedades y no caer en repeticiones de trabajos anteriores. Para ello será necesaria una búsqueda exhaustiva de bibliografía, que se tomará como referencia en el trabajo de investigación. La estructura del trabajo de investigación puede ser la clásica: resumen, introducción, método, resultados y conclusiones. Una buena financiación del proyecto de investigación permite que este se desarrolle de forma adecuada. Además de gastos en fungibles y dietas, ésta deberá contemplar el pago de mano de obra especializada (de laboratorios de datación,

de expertos en palinología y paleoclima, de especialistas en restauración de bienes). En general, puede obtenerse financiación de tres organismos: los estatales (autonómicos o municipales), de empresas privadas y de fundaciones. La financiación estatal y fundacional es más fácil de conseguir si se cuenta con la colaboración de miembros de instituciones de prestigio como Centros de Investigación o Universidades, tanto nacionales como internacionales. La financiación privada se mueve por otros derroteros y requiere argumentar los beneficios económicos que la investigación puede aportar a una empresa de turismo cultural.

En una primera clasificación, el valor de un bien viene dado por cuatro aspectos: su valor estético, su valor histórico, su valor social y su valor científico. En un yacimiento primaría el valor científico, mientras que en un Territorio Histórico se podría destacar su valor social. El grado de interés de un bien puede medirse de acuerdo con tres conceptos: la representatividad (si el bien es un buen ejemplo de otros bienes de clase parecida), la singularidad (si el bien encarna un aspecto raro o poco usual dentro de los de su misma especie) y la complementaridad (si el bien forma parte de un conjunto más amplio).

REFERENCIAS

Domingo, I., Burke, H., Smith, C. (2010) Manual de campo del arqueólogo (Editorial Planeta, Barcelona).
Ley 10/1998, de 9 de julio. Ley del Patrimonio Histórico de la Comunidad de Madrid (Consejería de Cultura y Deporte y Portavocía del Gobierno).

Apéndice K

INSTRUMENTOS DE POSICIONAMIENTO GEOGRÁFICO PREVIOS AL SIGLO XX

Con el advenimiento de posicionamiento geográfico por satélite (Global Positioning System, GPS), de la cartografía computerizada o cibercartografía (Taylor, 1998, 2005; MacEachren y Taylor, 1994; Slocum y col., 2009; Krygier y Wood, 2011), y de las nuevas tecnologías de posicionamiento por Internet,[637] los instrumentos que vamos a detallar a continuación han pasado a ser piezas de museo. No obstante, parece lícito conocer las técnicas de posicionamiento del pasado para comprender como, sin la ayuda de satélites, era posible desarrollar mapas mundi con precisión suficiente. Es bastante frecuente observar en el visitante de un museo como el Naval de Madrid cierta perplejidad ante la ingente colección de instrumentos geográficos que empleaban los antiguos navegantes. En este Apéndice se va a intentar desvelar, al menos, someramente su utilidad. Entre todos ellos, podemos distinguir los instrumentos encargados de indicar la ruta (brújula, compás giroscópico), en medir la velocidad (correderas), en obtener la latitud (astrolabio, cuadrante, ballestilla, octantes y sextantes), la longitud (sextante) y en fijar la hora (ampolletas, cronómetros). Evidentemente, la aparición de todas estas herramientas para la navegación surgió de una necesidad, primero de portugueses y españoles, y posteriormente de franceses e ingleses. A fin de establecer una posición adecuada en las rutas comerciales con las nuevas tierras de ultramar que se iban descubriendo.

No fue hasta el siglo XV cuando se propuso la idea por parte de C. Colón de establecer una conexión entre la Peninsula Ibérica y Asia a través del Atlántico. Ya de antiguo, gracias a Eratóstenes de Cirene (276-194 a.C), se conocían las dimensiones del Globo Terráqueo. Éste había calculado en 39.500 km la longitud del meridiano, valor muy aproximado al de 40.000 km[638], que realmente mide. De haber considerado como correcta esta medida, C. Colón nunca se hubiera atrevido a experimentar la ruta Atlántica para llegar a Asia, puesto que de hecho era más larga incluso que la portuguesa, que permitía llegar a la India rodeando África. C. Colón pareció confiar más en los cálculos de Posidonio de Rodas (135-50 a.C), el cual afirmaba que existía un error en los cálculos de Eratóstenes, fijando la longitud del meridiano en 28.400 km. Esta rebaja en más de 10.000 km del meridiano, abrió las esperanzas a C. Colón de conseguir alcanzar Asia por la ruta del Atlático. Incluso, aún en fechas de su muerte en 1506, existía la creencia, de que las tierras visitadas por C. Colón en sus cuatro viajes, eran asiáticas. No fue hasta la publicación del mapa de M. Waldseemüller en 1507, cuando se calificó, por primera vez, estos territorios como un nuevo continente, que pasó a denominarse Indias Occidentales. Para poder elaborar este mapa Waldseemüller tuvo que basarse en numerosa información cartográfica, entre la que podía destacar la desarrollada por A. Vespucio. Aunque el mapa no es una reproducción fidedigna de lo que sería un mapa mundi actual, si que pueden distinguirse sus formas esenciales, lo que demuestra que los conocimientos de las expediciones de la época en cuanto a determinar la latitud y la longitud, estaban bastante desarrollados.

---

[637] Con SunEarthTools es posible obtener via Internet la latitud y longitud de cualquier punto del Globo. http://www.sunearthtools.com/dp/tools/pos_earth.php.

[638] Recuérdese la definición de metro como la diezmillonésima parte del cuadrante del meridiano terrestre que pasa por París.

K.1. LA BRÚJULA Y EL GIROCOMPÁS

Aunque el descubrimiento del imán viene de antiguo, su utilización como aguja náutica es mucho más reciente. En una de la sus primeras utilizaciones, la barra imanada o polvo de imán se introducía en "un canuto de caña o en el cañón de una pluma de ave", se añadían dos corchos a los extremos y se hacía flotar en el agua de una vasija. Posteriormente, se montó la barra de imán sobre un pivote, al que se añadió la rosa náutica, guardando el conjunto en un armario en el puente de la nave, que se denominó bitácora.

Al invento de la brújula pronto surgieron dos problemas: sobre el como reproducir imanes permanentes artificiales correctamente y sobre como resolver el problema de la declinación magnética. Al primer problema, denominado desde antiguo como cebar el acero, se practicaba deslizando repetidas veces el polo de la piedra de imán a lo largo de una barra de acero. Antes de la invención en el siglo XIX de la imanación permanente de una barra de acero haciendo pasar una corriente eléctrica por una bobina o electroimán del que la barra de acero forma su núcleo, se inventaron ingeniosas máquinas para producir imanes permanentes, como la diseñada por F. Martínez en 1781 (Fig. K.1). El segundo de los problemas, el de la declinación magnética, fue descubierto por los constructores de cuadrantes solares de Núremberg a principios del siglo XV, y observado claramente por C. Colón en sus viajes, a medida que atravesaba los sucesivos meridianos. Hasta el invento del girocompás, la declinación magnetica debía consultarse en mapas de impresión reciente, ya que este valor, como sabemos, puede variar con el transcurso del tiempo.

El girocompás o compás giroscópico era esencialmente un instrumento que aprovechaba la precesión giroscópica, con un disco de alta frecuencia de giro, el cual, debido de la rotación de la Tierra, hace parecer a un observador en reposo que realiza una precesión completa cada 24 h. Ahora bien, si se aplica fricción de forma adecuada o un sistema de pesas, el girocompás es capaz de señalar con su eje de giro el norte geográfico. El primer girocompás capaz de marcar el norte geográfico con precisión fue inventado por H. Anschütz en 1906 (Crabtree y Schuler, 2003). El girocompás presenta dos ventajas frente a la brújula: no se ve afectado por elementos metálicos que pudieran existir en el buque y señala el norte geográfico sin necesidad de corregir la declinación magnética.

K.2. LAS CORREDERAS

El primer instrumento para medir la velocidad de un buque a vela, que encontró mayor aceptación, y que aún todavía se sigue utilizando, fue inventado por W. Bournes en 1577, y se denominó corredera de barquilla. Consiste en un cuarto de círculo de madera, de unos 20 cm de radio, al que se ha adosado un plomo, que lo hace flotar en posición vertical. Al vértice del cuadrante se ata a una cuerda de mucha longitud. La cuerda está dividida en porciones iguales de 14,6 m, separadas por nudos para poder identificar cada porción. Una vez lanzado al agua el cuarto de circulo se miden 30 s que marca una ampolleta. Si pasan por la mano del operador 20 nudos en los 30 segundos que marca la ampolleta, la velocidad del navío es 20 nudos, o lo que es lo mismo 20 millas por hora (mph). La página web de la Armada Española[639] muestra una corredera de barquilla.

El tubo de L. Pitot fue inventado en 1732 para medir la velocidad de un buque (o más tarde avión) a partir de la presión que ejerce el flujo de agua (o aire) en un tubo en forma de L. Para ello emplea el principio de D. Bernoulli[640], el cual establece que la pérdida de presión, de la presión total

[639] http://www.armada15001900.net/navegarynavegar.htm

[640] El principio de D. Bernoulli establece que un aumento de la velocidad de un fluido le corresponde una disminución de la presión en dirección perpendicular al movimiento del fluido. El fenómeno puede comprobarse fácilmente con el

P_t respecto a la estacionaria P_s (Fig. K2), puede expresarse en función la densidad ρ y velocidad del fluido v, de tal forma que:

$$P_t - P_s = \left(\frac{\rho v^2}{2} \right) \tag{K.1}$$

de la que, despejando la velocidad del fluido, se obtiene:

$$v = \left(\frac{2}{\rho} \left(P_t - P_s \right) \right)^{1/2} \tag{K.2}$$

K.3. EL ASTROLABIO, EL CUADRANTE, EL ANILLO ASTRONÓMICO Y LA BALLESTILLA

El astrolabio antiguo era de forma esférica y buscaba representar fenómenos celestes y astrológicos. Con el tiempo el astrolabio se fue simplificando haciéndose plano. Puesto que a los navegantes únicamente interesaba medir la altura de un determinado cuerpo celeste como la Luna o el Sol, los astrolabios se simplificaron considerablemente. El astrolabio náutico era una circunferencia, de material pesado, sobre todo en su parte inferior, para acentuar el efecto de plomada, y dotado de dos diámetros, uno horizontal, que designaba el horizonte o 0º, y la vertical, de donde pendía el astrolabio, y que designaba la altura máxima o 90º. Por ejemplo, para determinar el ángulo de la estrella polar, se giraba la medeclina, hasta ver la estrella por las dos pínulas (Fig K.3).

Los primeros cuadrantes se elaboraban con un cuarto de círculo, graduado de 0º a 90º, con el que se enfilaba el astro con dos pínulas con orificios en sus aristas. Desde el vértice caía un cordel con una plomada que indicaba el ángulo (Fig K.4). En 1594 J. Davis inventó un cuadrante más elaborado, formado por dos sectores circulares de 60º y 30º, una pínula fija en el radio común y dos pínulas móviles en los limbos de ambos arcos. La ventaja fundamental del instrumento estribaba en que se podía observar el ángulo del Sol sobre el horizonte de espaldas a éste (Fig, K.5).

El anillo astronómico era un aro metálico de unos 50 cm de diámetro, con un orificio practicado en el borde a 40º de la vertical. El anillo estaba graduado de 0º (posición en el horizonte) a 90º (posición en el cenit), de forma que se podía medir la latitud a partir del ángulo del Sol sobre el horizonte (Fig. K.6).

La ballestilla era un listón de sección cuadrada (denominado verga o flecha) a la que se adosaba una segundo listón móvil (denominado sonaja entre otros nombres) que podía deslizarse sobre el primero. Alineando el extremo de la flecha con uno de los bordes de la sonaja se enfilaba el horizonte, mientras que con el otro extremo de la sonaja se alienaba el astro. En la página wed de la Armada Española[641] se muestra una de estas ballestillas.

---

efecto G. B. Venturi, el cual demuestra que la presión es menor en el estrechamiento central de un tubo (en donde el fluido se mueve a mayor velocidad) que en sus extremos de mayor anchura.

[641] http://www.armada15001900.net/navegarynavegar.htm

Fig.K.1. Equipo de imán en armadura construido por P. Martinez en 1781 para imantar agujas de acero. Mostrado en el Museo Naval de Madrid con número de inventario 1760.

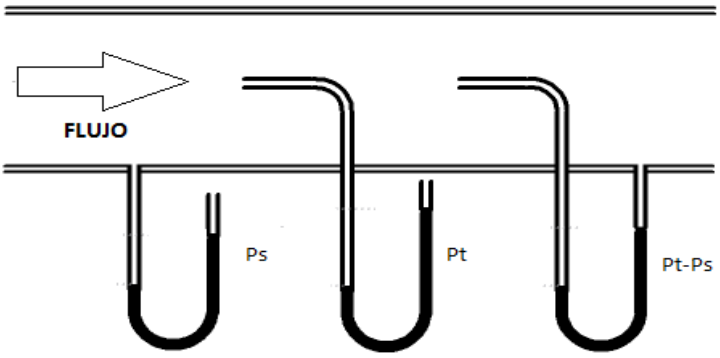


Fig. K.2. Fundamento del tubo de Pitot. La diferencia de presión entre la total y la estacionaria establece la velocidad de la nave[642]

[642] http://www.brighthub.com/engineering/civil/articles/58382.aspx

Fig. K.3. Astrolabio náutico de 1575 en el museo Naval de Madrid (Nº 1282) en el que se muestra la medeclina y las pínulas para enfilar el astro.

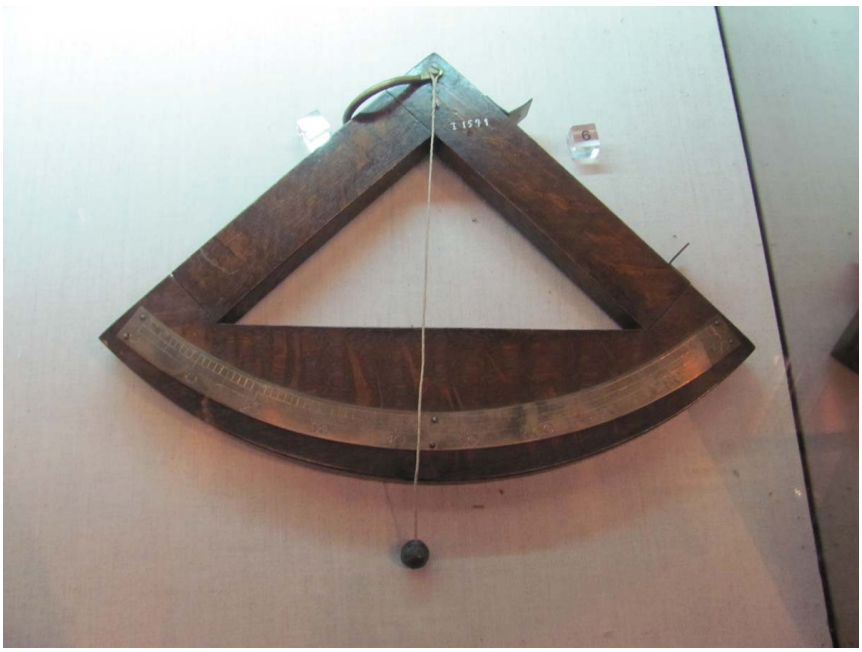


Fig. K.4. Cuadrante de 1575 en el museo Naval de Madrid (Nº 1571) en el que se puede distinguir el hilo con la plomada (reproducción).

Fig. K.5. Cuadrantes de Davis en el museo Naval de Madrid (Nº 1239, 1258).

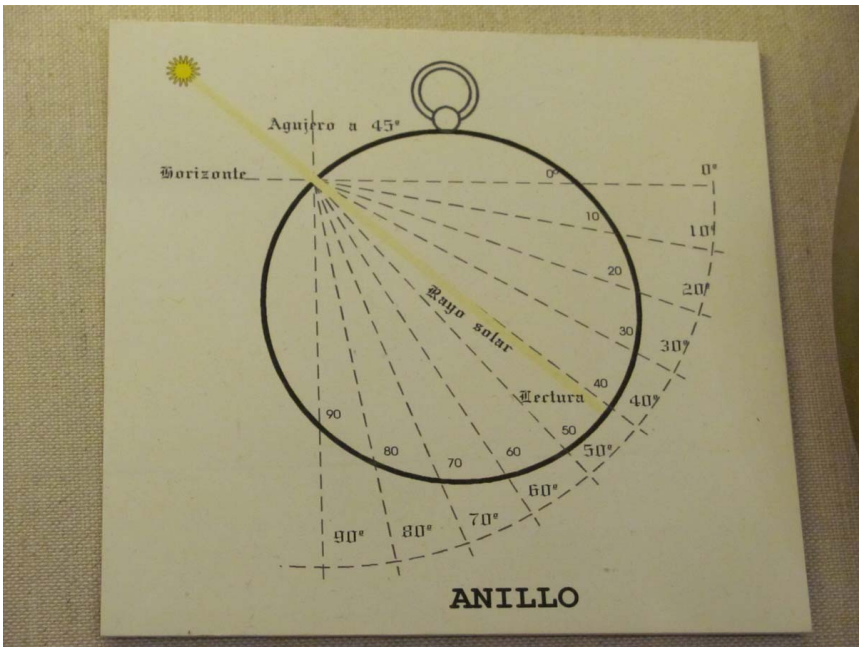


Fig. K.6. Esquema de funcionamiento de un anillo solar en el museo Naval de Madrid.

K.4. EL OCTANTE, EL QUINTANTE Y EL SEXTANTE

La invención de octantes, quintantes y sextantes puede atribuirse a J. Hadley, quien propuso en 1731 la utilización de un espejo móvil para conseguir ver la imagen proyectada del astro sobre el horizonte. La adaptación de los ángulos de apertura hasta el sextante (Fig. K.8) tiene que ver con la medida de, además de latitudes, de longitudes, a partir del ángulo entre la Luna y una estrella o planeta, para los que la apertura de un octante es insuficiente, y la óptica de un quintante es imprecisa. El procedimiento de medir la longitud mediante distancias lunares fue promovido ante la Comisión de Longitud (Board of Longitude)[643] por N. Maskelyne, quien propuso la publicación de las distancias lunares en un almanaque náutico oficial. Las ecuaciones necesarias para describir los movimientos de la Luna observables desde la Tierra fueron desarrolladas por el astrónomo T. Mayer a finales del siglo XVIII. Por su parte, J. Harrison propuso ante la comisión la utilización de cronómetros de precisión que compensaran el desfase horario provocado por la rotación de la Tierra y el desplazamiento de la nave.[644] Puesto que la compra de cronómetros de precisión era extremadamente cara a finales del XVIII, se optó en un principio por la opción de N. Maskelyne. Con el tiempo, la construcción de cronómetros de precisión se fue abaratando (Fig. K.9) y fue sustituyendo a la primera opción.

K.5. EL TEODOLITO

El teodolito es un instrumento inventado en el siglo XIX que permite medir ángulos y distancias tanto en superficies horizontales como verticales. En lugar de instrumento de navegación, suele emplearse para obtener mapas topográficos del terreno, sin recurrir a otros procedimientos más modernos como son: la fotogrametría aérea o la utilización del GPS. En esencia se trata de un telescopio móvil montado sobre dos ejes perpendiculares (uno horizontal y otro vertical). Cuando se apunta con el telescopio a un objeto determinado, los ángulos que forma con cada uno de estos ejes puede medirse con precisión de segundos de arco.

K.6. DEL GNOMON AL ASTROLABIO

En este apartado analizaremos los diversos instrumentos que se empleaban en la antigüedad hasta la invención del astrolabio en el siglo XI por los musulmanes.

El gnomon, empleado por egipcios y babilonios, consistía de un varilla o estilete dispuesta, en la mayoría de los casos, verticalmente sobre un plano. El estilete proyecta una sombra sobre el plano, la cual puede proporcionar mucha información. En el caso de un estilete vertical, para determinar la altura del sol, mediremos la longitud de la sombra del estilete S. El ángulo que proporciona la altura solar será pues:

$$\alpha = \mathrm{arctg}\left(\frac{L}{S}\right) \qquad \text{(K.3)}$$

en la que L es la longitud del estilete. Con el gnomon puede determinarse también el meridiano solar (o momento en que es el mediodia solar) y la dirección Norte-Sur. Cuando el gnomon se

[643] La Board of Longitude fue una comisión constituida por el Parlamento Británico para premiar al que consiguiera desarrollar un método para medir longitudes con error menor que 1º.

[644] Existe una relación directa entre la hora local y el tiempo medido desde la partida del buque que proporciona la longitud geográfica alcanzada.

emplea como reloj o cuadrante solar el estilete o varilla suele guardar con el plano horizontal un ángulo igual a la latitud del lugar.[645]

La meridiana solar es un instrumento empleado, entre otras utilidades, para medir el mediodía solar. En este caso la varilla del gnomon se sustituye por un orificio generalmente practicado en una pared meridional. De esta forma se genera una mancha luminosa en el suelo, si la oscuridad del habitáculo es la suficiente. Son de destacar la meridiana del Museo Arqueologico de Nápoles (1790), la meridiana de La Specola en Padua[646] (1776). En España son famosas la dos meridianas solares en Sala de Palacio de los Austrias de San Lorenzo del Escorial (1755).

El polos es semejante a un gnomon en el que se ha sustituido el plano por una semiesfera, de forma invertida a la esfera celeste. De esta forma se puede marcar con la sombra del estilete la trayectoria del Sol e incluso medir la latitud.

El zócalo de Ptolomeo consiste en un paralelepipedo sobre el que se coloca un estilete provisto de una plomada (Fig. K.7). Este instrumento permite medir la altura y acimut[647] solares, así como obtener la latitud del lugar.

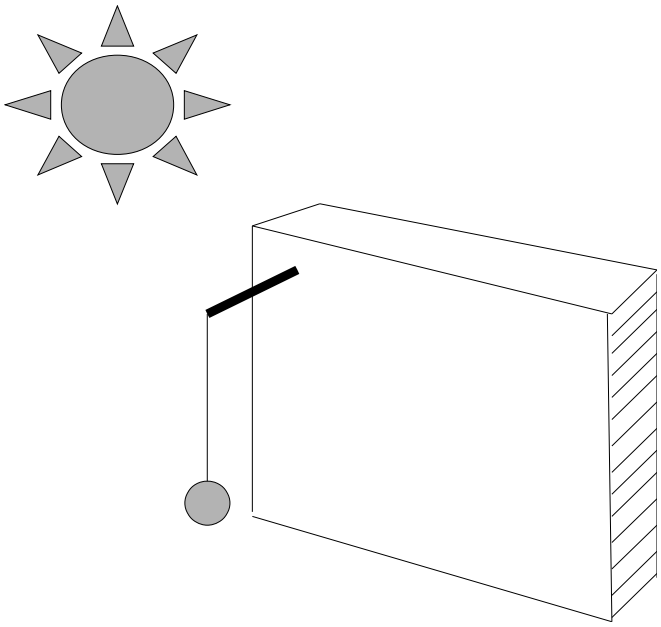


Fig. K.7. Esquema de un zócalo de Ptolomeo.

El planisferio es una proyección de la bóveda celeste nocturna sobre un plano. Se trata de un mapa circular en donde el cenit se encuentra justo en el centro. Sobre él existe una ventana transparente y giratoria, la cual contiene un horizonte, que delimita la parte de la bóveda celeste que es visible en un determinado momento y lugar. El planisferio es de diseño posterior al astrolabio, en el que el disco calado o rete del astrolabio hace las veces de la ventana transparente, debido a que, en el siglo XI, momento de creación del astrolabio, los árabes no disponían de discos transparentes de plástico como en la actualidad.

[645] Como reloj solar moderno de precisión destacamos el de Bütgenbach (Bélgica), en el cual la superficie que recibe la sombra del estilete no es esférica o cilíndrica (no plana).
[646] Pavona en italiano.
[647] En astrononomia el acimut es el ángulo que forman la dirección Norte con la proyección vertical del astro sobre el horizonte.

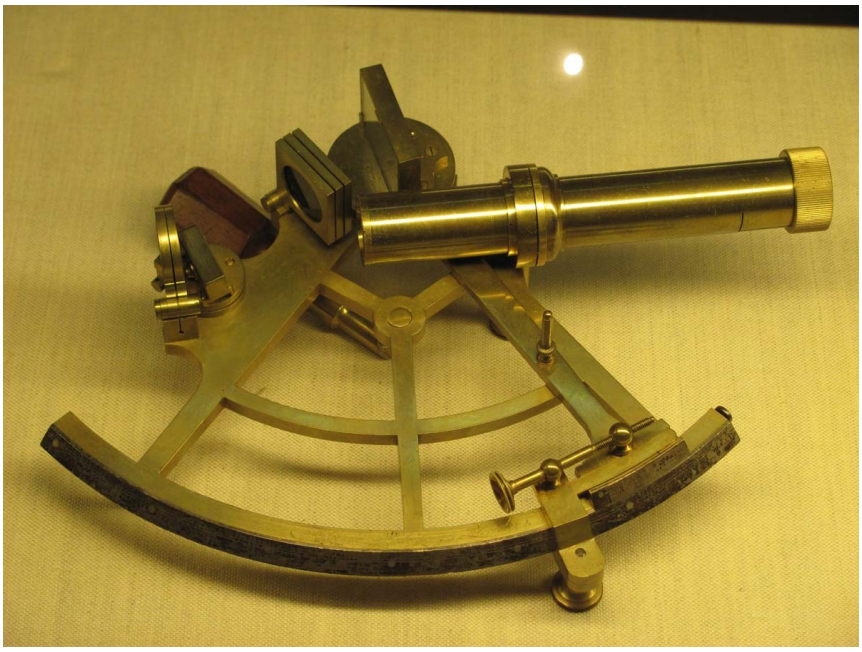


Fig. K.8. Sextante fabricado por Hermanos Torres a principios del siglo XIX. Mostrado en el museo Naval de Madrid (Nº 1335)

Fig. K.9. Cronómetros de longitudes geográficas en el museo Naval de Madrid (Nº 1276).

REFERENCIAS

Crabtee, H., Schuler, M. (2003) The Anschutz gyro-compass and gyroscope engineering (Watchmaker Publishing).
MacEachren, A.M., Taylor, D.R.F. (1994) Visualization in moder cartography (Pergamon Press).
Slocum, T.A., McMaster, R.B., Kessler, F.C, Howard, H.H. (2009) Thematic cartography a geovisualization (Pearson Prentice Hall).
Krygier, J., Wood, D. (2011) Making Maps: A visual guide to map design for GIS (Guilford Press).
Taylor, D.R.F. (1991) Geographic information systems: The microcomputer and modern cartography (Pergamon Press).
Taylor, D.R.F. (2005) Cybercartography Theory and Practice. *Modern Cartography Series* **4**, 1-574.

Apéndice L

UTILIZACIÓN DEL GPS, PLANIMETRÍA Y REPRESENTACIÓN TOPOGRÁFICA DE SIMAS Y CUEVAS

En la datación mediante isótopos generados en la litosfera, como consecuencia de la radiación cósmica que atraviesa la atmósfera, resulta imprescindible conocer tanto la posición geográfica, como la altitud. Aunque estos datos pueden obtenerse valiéndose de un mapa adecuado de la zona, no podemos eludir que, en muchas ocasiones, las muestras procedan de lugares apartados geográficamente, en donde la utilización del GPS puede ser de gran utilidad.

La utilización correcta del GPS está limitada generalmente a espacios abiertos, por lo que resulta del todo impracticable realizar mapas de simas o cuevas aplicando esta técnica. Para ello, son necesarios otros instrumentos como: la cinta métrica (para medir distancias), el telémetro, la brújula y el clinómetro (para medir ángulos de una pendiente). Una vez estudiada la topografía de la sima o cueva, puede realizarse una representación tridimensional, en la que el GPS es útil para encontrar nuevas entradas a la sima antes ocultas.

L.1. COMPONENTES ESENCIALES DEL GPS

El nombre completo del GPS es NAVSTAR GPS (NAVigation System with Timing And Ranging Global Positioning System), que traducido viene a decir: sistema de navegación con cronómetro y explorador con sistema de posicionamiento global. Se trata, por tanto, de un sistema de posicionamiento por radio en el que intervienen satélites. El GPS tiene dos formas de servicio, cuya precisión varía considerablemente: el servicio de posicionamiento preciso (Precise Positioning Service, PPS), dedicado a usos militares; y el servicio de posicionamiento estándar (Standard Positioning Service, SPS), dedicado al resto de usuarios. No obstante, mediante la utilización de correcciones diferenciales se puede acceder a precisiones mayores con la opción SPS (Hurn, 1993). Por lo general, las coordenadas horizontales obtenidas por SPS son entre 2 y 5 veces más precisas que las verticales. La precisión media para señales SPS es de unos 5 m en horizontal en un 95% de los casos.

El sistema GPS está constituido por tres componentes bien diferenciadas: la componente de control operacional, la componente del espacio y la componente del equipo del usuario. La componente de control operacional verifica tanto la posición correcta de los satélites, la calidad de la señal y el funcionamiento de los relojes atómicos[648] que controlan el tiempo en los satélites. La estación de control principal (Master Control Station, MCS) se encuentra en Colorado Springs (Colorado). A esta se le unen otras estaciones de seguimiento en distintas partes del Mundo como la de la isla Ascensión (Atlántico Sur), la de Diego Garcia (Océano Indico), la de Hawai, la de la isla de Kwajalein (Pacífico Norte) y la de Cabo Cañaveral (Florida). Desde estas estaciones, una

[648] El reloj atómico de cesio (^{133}Cs) es el que tradicionalmente se emplea como estándar de tiempo. El segundo es pues la duración de 9.192.631.770 ciclos de la radiación correspondiente a la transición hiperfina entre dos niveles atómicos. Debemos destacar la fabricación reciente de relojes atómicos a escala de chip, como el SA.45s CSAC de Symmetricom. http://www.symmetricom.com/media/files/downloads/product-datasheets/DS_SA.45sCSAC.pdf. Desarrollados inicialmente en el Time & Frequency Division del NIST: http://tf.nist.gov/timefreq/ofm/smallclock/Welcome.html. (Griffith y col. 2009).

vez realizada una corrección, ésta se retransmite a los receptores de cada usuario. La componente del espacio está constituida por cinco generaciones de satélites. La operatividad inicial completa se consiguió por primera vez en 1995 con 24 satélites. En la actualidad se dispone de 28 satélites. Los satélites se mueven en la misma dirección de rotación de la Tierra a 20.200 km de altitud, aunque no son geoestacionarios, puesto que poseen una órbita de 11 h y 58 min. La componente del usuario, o receptor GPS, debe ser capaz de convertir la señal de los satélites en una solución Posición/Velocidad/Tiempo (PVT). El receptor está compuesto por hardware, software y un conjunto de datos y accesorios suplementarios. Este debe poseer una antena de recepción de banda L en la frecuencia de las microondas (1-2 GHz), para la que la atmósfera terrestre es transparente.

L.2. FUNCIONAMIENTO DEL GPS

El funcionamiento del GPS se compone de cinco fases: En la primera, los satélites realizan una trilateración[649]; en la segunda, se consigue la triangulación; en la tercera, se mide el tiempo; en la cuarta, se evalúan los satélites afectados según su posición más adecuada; en la quinta, se corrigen los retrasos y modificaciones debidos a la transmisión de la señal del GPS. La trilateración se consigue utilizando los satélites como las posiciones de referencia. Para realizar la triangulación son necesarios cuatro satélites para calcular una posición tridimensional (que incluya la altura).[650] Para realizar la exploración cada satélite emite microondas en una esfera imaginaria centrada en el satélite, cuyo radio es el de exploración. La esfera de un segundo satélite consigue establecer la intersección entre dos esferas. La esfera de un tercer satélite establece 2 puntos de intersección. Finalmente, la esfera imaginaria de un cuarto satélite establece el punto en que se encuentra el receptor. Para poder establecer la posición es necesario medir el tiempo transcurrido entre la emisión de la señal por el satélite y la llegada al receptor. La distancia será el tiempo transcurrido multiplicado por la velocidad de la luz ($2{,}976\times10^5$ km s^{-1}), aunque este valor debe corregirse, puesto que la luz viaja a diferentes velocidades, distintas a la del vacío, cuando atraviesa la atmósfera. Cada satélite tiene a bordo 4 relojes atómicos, los receptores suelen emplear relojes de cuarzo. El posible desfase horario entre los relojes de los satélites y el reloj del receptor se corrige con el cuarto satélite encargado de determinar la posición en altura. La posición relativa entre los satélites debe corregirse continuamente debido a un fenómeno geométrico denominado debilitamiento de la precesión (Dilution Of Precesion, DOP), la cual aumenta considerablemente cuando los cuatro satélites escogidos se encuentran próximos geográficamente.

L.3. APLICACIONES PRÁCTICAS DEL GPS

Puch (2008) describe en su manual algunas aplicaciones prácticas de interés, las cuales describimos resumidamente a continuación. Como aplicaciones convencionales destacan: el señalar la posición en un mapa topográfico UTM de escala 50.000:1 o 25.000:1, la grabación en la memoria del GPS de puntos fijos denominados 'waypoints', búsqueda de 'waypoints', el marcado de una ruta con sucesivos 'waypoints', la grabación electrónica y tridimensional del recorrido o 'tracklog'.

Como ejemplos prácticos al aire libre Puch (2008) nos proporciona: el tracklog realizado con un globo, el tracklog de una excursión en bicicleta, fotografías con sus correspondientes coordenadas de latitud y longitud, juegos de búsqueda del tesoro o 'geocaching', medida tridimensional de un terreno o la búsqueda de nuevos accesos a una sima. En realidad C. Puch es un experto espeleólogo y ha trazado mapas tridimensionales de muchas de las grandes cuevas y simas de España (Puch, 1998).

[649] La trilateración consiste en medir distancias en lugar de ángulos para determinar la posición de un objeto

[650] Si el receptor GPS contara con un altímetro barométrico, únicamente serían necesarios tres satélites para realizar la triangulación.

L.4. PLANIMETRÍA DE YACIMIENTOS

Dentro de los métodos de planimetría vamos a describir varios, desde los más rudimentarios (el de la brújula y el paso o el de la perpendicular al eje de referencia), hasta los más complejos (el de la estación total y el del sistema por satélite de navegación global[651]).

Para trazar un plano del perímetro del yacimiento empleando el método de la brújula y el paso, se parte de un punto de partida A, midiendo la orientación (con la brújula) y la distancia de cada segmento (en número de pasos), hasta conseguir cerrar el perímetro. Cada uno de los segmentos del perímetro se toma como eje de referencia para medir cualquier vestigio dentro del perímetro. Uno de los principales inconvenientes del método es la acumulación de imprecisiones, que suele llevar a que el polígono del perímetro no se cierre en el punto A. La distancia entre el punto donde se termina y donde se comienza se denomina error de cierre. Para corregirlo, y obtener un polígono cerrado, puede llevarse a cabo el método descrito en la Fig L.1., que consiste en trasladar cada vértice del polígono abierto en paralelo a la línea de cierre, una distancia proporcional a la longitud del perímetro hasta el vértice que nos ocupa.

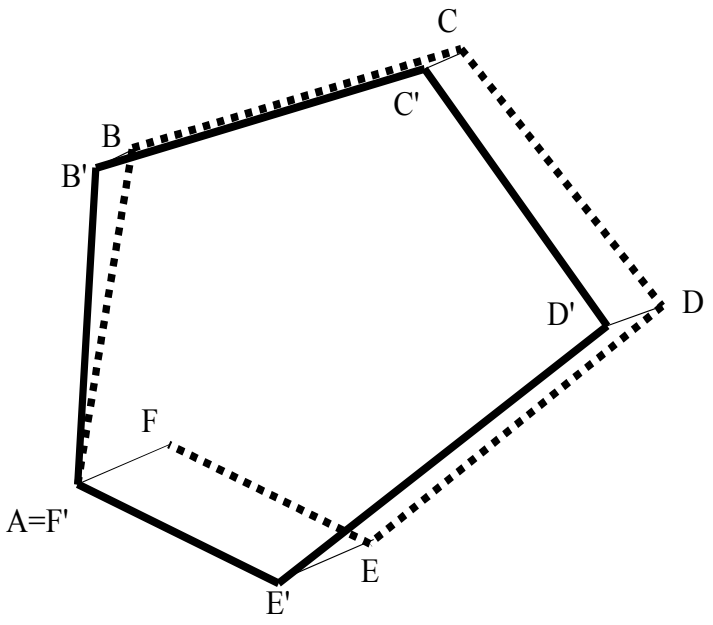
Para aplicar la técnica de la perpendicular al eje de referencia se sitúa, mediante la utilización de una cinta métrica de longitud suficiente, un eje de referencia. Dicho eje debe ser horizontal, bien sobre el suelo plano, o a cierta altura sobre este. Para conseguir la horizontalidad del eje se puede utilizar un nivel de burbuja en varios puntos de la cinta métrica. A continuación, se mide con una brújula el rumbo del eje de referencia que se anota en el cuaderno de campo. Seguidamente, se miden distancias perpendiculares al eje de referencia a los restos del yacimiento que se deseen medir (coordenada *Y*), tomando como coordenada *X* la que corresponda a la del eje de referencia. En caso de que el eje de referencia se encuentre a cierta distancia del suelo, puede emplearse una plomada para señalar el resto arqueológico. Una de las principales dificultades del método es tomar las distancias perpendiculares con precisión cuando los restos a medir se encuentran a más de 3 m del eje de referencia. Los tres métodos empleados para conseguir perpendiculares de precisión son: la bisectriz de un arco, el triángulo 3-4-5 y la triangulación. En el método de la bisectriz, la cinta métrica que se desea perpendicular al eje de referencia se abate paralelamente a la horizontal sobre el eje de referencia. La menor distancia corresponderá a la posición perpendicular. El método del triangulo 3-4-5 se vale del teorema de Pitagoras, por el que un triangulo rectángulo de catetos de 3 y 4 m debe tener una hipotenusa de 5 m. Puesto que $h^2=c_1^2+c_2^2$, puede tomarse cualquier múltiplo de 3-4-5 para los lados, siempre que sea del mismo valor para los tres lados del triángulo. El método de la triangulación es probablemente el más rápido, aunque tiene el inconveniente de tener que anotar tres números, con los que posteriormente calcular la coordenada *Y*. En este caso se forma con dos cintas métricas y la de referencia un triangulo en cuyo vértice se encuentra el resto arqueológico. En este caso la coordenada *Y* será la altura del triangulo del que se dispone de las cotas de sus tres lados: *a*, *b* y *c* (Fig. L.2). Ésta se calcula mediante las expresiones:

$$l=\frac{c^2+b^2-a^2}{2c} \qquad \text{(L.1)}$$

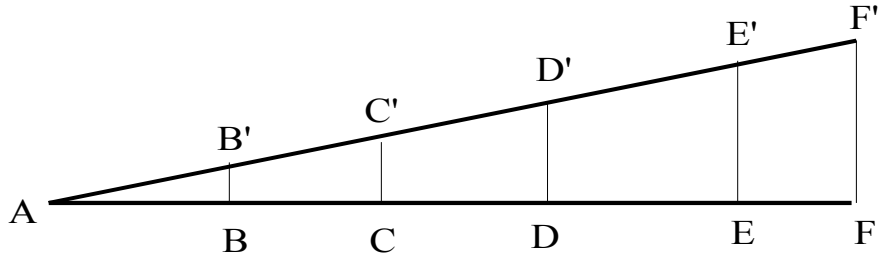
e

$$y^2=b^2-l^2 \qquad \text{(L.2)}$$

[651] Global Navegation Satellite System, GNSS. Aunque el término GNSS es más general que GPS, en la actualidad se pueden considerar la misma cosa.



(a)



(b)

Fig. L.1. (a) Corrección del error de cierre del perímetro en línea discontinua obtenido con el método de la brújula y el paso. Cada vértice se corrige aplicando una linea paralela a la línea de cierre AF. (b) Los nuevos vértices con superíndice 'prima' se toman sobre la linea paralela a la línea de cierre con una distancia proporcional a la longitud del perímetro hasta el vértice.

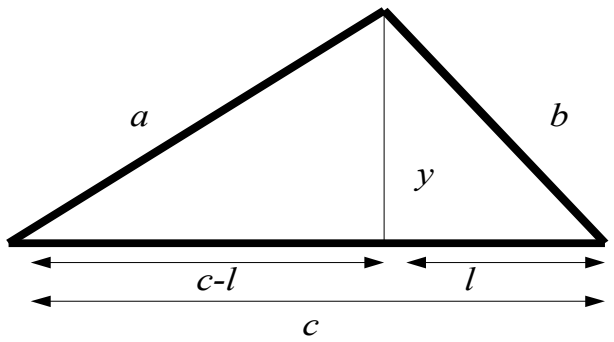


Fig. L.2. Búsqueda de la perpendicular por triangulación

Antes de describir los métodos más complejos de la estación total y del GNSS, debemos en primer lugar hacer algunos comentarios sobre el denominado teodolito. El teodolito en si mismo, está formado por un telescopio, capaz de medir ángulos según la horizontal y la vertical. El aparato precisa de dos personas para ser operativo. Una de ellas controla el telescopio que se asienta sobre un trípode perfectamente nivelado, la otra controla el jalón, hacia donde apunta el telescopio del teodolito. Hoy en día, las lecturas de ángulos, tanto verticales como horizontales se realiza electrónicamente, de aquí el denominado teodolito electrónico. Los teodolitos modernos cuentan con accesorios como un nivel y un medidor de distancias electrónico (Electronic Distance Meter, EDM), los cuales permiten medir directamente niveles y distancias. Al conjunto formado por un teodilito electrónico, un nivel y un EDM se le suele denominar estación total. Puesto que una estación total proporciona lecturas de datos digitales, estos pueden descargarse en un ordenador y mediante un programa CAD adecuado proporcionar una planimetría tridimensional de alta precisión del yacimiento.

Un sistema de navegación GNSS emplea, por ejemplo, un GPS[652] para la grabación electrónica y tridimensional del recorrido o 'tracklog', puesto que es capaz de determinar su posición en cuatro dimensiones (longitud, latitud, altitud y tiempo) (García Álvarez, 2008).

L.5. TOPOGRAFIADO DEL INTERIOR DE UNA SIMA

El topografiado de una sima o cueva es un trabajo en equipo. Por lo general, son precisos hasta 4 espeleologos para realizar el trabajo. Un primer miembro del equipo se encarga de medir el rumbo y la inclinación desde el punto topográfico anterior. Un segundo espeleólogo se sitúa como referencia en el punto topográfico siguiente. Un tercer miembro del equipo realiza medidas laterales con una cinta métrica. Por último, un cuarto espeleólogo, anota los datos y realiza los cálculos necesarios. En el sitio web http://www.espeleokandil.org/topografia/espeleotopo.htm se describen los pasos para realizar la planta y el alzado, y de esta forma conseguir un mapa tridimensional del emplazamiento. Destacaremos las medidas con el clinómetro, puesto que son la variante para este tipo de entornos. En primer lugar, se coloca el clinómetro sobre un tripode y se mide la distancia al suelo d. En segundo lugar, se mide la altura del espeleólogo hasta su lámpara de carburo[653,654] e. Posteriormente se obtiene el ángulo α desde el trípode hasta la luz de acetileno y se mide la distancia f entre ambos. El desnivel h entre el clinómetro y la luz de carburo viene dado por:

$$h = f \operatorname{sen} \alpha \qquad \text{(L.3)}$$

a esta magnitud hay que sumarle la altura del clinómetro y restarle la altura de la lampara de carburo. De esta forma el desnivel D será:

$$D = h + d - e \qquad \text{(L.4)}$$

Con el fin de mostrar la colaboración entre espeleólogos y paleontólogos es de resaltar el descubrimiento realizado en 2007 por el grupo espeleológico G40 de Priego de una acumulación de

[652] El GPS es en la actualidad el único GNSS operativo. En el futuro otros proyectos GNSS puede que lleguen a buen puerto, como el ruso GLONASS, el chino COMPASS, el indio IRNSS y el japonés QZSS.

[653] La lámpara de carburo o acetilino (C_2H_2) es muy utilizada en minería y espeleología. El gas acetileno se forma al mezclar carburo de calcio (CaC_2) con agua. La lámpara consta de dos compartimentos separados con carburo de calcio y agua. Mediante un grifo pasa el agua (en el compartimento superior) al carburo de calcio (en el compartimento inferior) y se produce el acetileno que pasa a una boquilla rodeada por un espejo parabólico. Con 1 kg de agua y carburo de calcio se tiene una autonomia de 24 h.

[654] Se toma como referencia la lámpara de carburo puesto que muchas veces el espeleólogo, por las características del terreno, no puede estar de pie.

huesos en la sima de Abraham (Córdoba), entre los que se hallaron restos de cabras monteses, ciervos, osos, equinos, hienas y linces de una edad aproximada de 35 ka (Martínez Sánchez, 2010).

REFERENCIAS

Farjas Abadia, M. (2006) Ingeniería topográfica y cartografía ETSI en topografía, geodesia y cartografía (Curso de topografía de la Universidad Politécnica de Madrid).

García Alvárez, D.A. (2008) Sistema GNSS (Global Navigation Satellite System) (Proyecto Fin de Carrera, Escuela Politécnica Superior y Universidad Autónoma de Madrid).

Grifith, W.C., Jimenez-Martinez, R. Shah, V., Knappe, S., Kitching, J. (2009) Miniature atomic magnetometer integrated with flux concentrators. *Applied Physics Letters* **94**, 023502-023505.

Hurn, J. (1993) Differential GPS explained (Trimble Navigation Ltd, Sunnyvale, California).

Martinez Sanchez, R., Lopez Garcia, J.M., Alcalá Ortiz, A., Blain, H.A., Bretones García, M.D. (2010) Sima de Abraham (Zagrilla Alta, Priego de Córdoba). *Antiquitas* **22**, 5-20.

Puch, C. (1998) Grandes cuevas y simas de España (Federación Española de Espeleología)

Puch, C. (2008) GPS: aplicaciones prácticas (Manuales Grandes Espacios, Ediciones Desnivel).

Apéndice M

PRINCIPIOS BÁSICOS DE QUÍMICA ANALÍTICA

Según Murray (1991) podríamos definir la Química Analítica como: " La ciencia capaz de inventar, de aplicar conceptos y principios para medir las características de los sistemas y especies químicas". Con esta definición, se pretende separar el concepto de Química Analítica del de análisis químico, que sería simplemente el arte de caracterizar la composición de la materia de manera cualitativa y cuantitativa. En esta apéndice trataremos de repasar lo más someramente posible las técnicas analíticas más relevantes (gravimetría, volumetría, cromatografía, espectoscopía) sin dejar de lado las manipulaciones de la muestra previas al análisis, imprescindibles en todas las técnicas de datación.

M.1. CONCEPTOS BÁSICOS

Un primer paso a tener en cuenta en todo análisis químico es tener claro el concepto de concentración, o lo que es lo mismo, la cantidad relativa de soluto por unidad de volumen o unidad de masa de la disolución. Existen múltiples formas de expresar la concentración, pero entre las más relevantes, están: la molaridad (o número de moles de soluto por L de disolución), el porcentaje en peso (o gramos de soluto por gramo de disolución, p/p, o en inglés, w/w), el porcentaje en volumen (o mL de soluto por mL de disolución, v/v), el porcentaje peso-volumen (o gramos de soluto por mL de disolución), las partes por millón (o μg de soluto por gramo de disolución, ppm) y las partes por billón (o μg de soluto por kg de disolución, ppb). También tenemos la molalidad (o número de moles de soluto por kg de disolvente) y la obsoleta normalidad (o el número de equivalentes de soluto por litro de disolución).

En todas estas formas de expresar la concentración lo verdaderamente importante es saber transformar una expresión en otra. Por ejemplo, para pasar de porcentaje en peso a molaridad de la disolución se aplicará la siguiente expresión:

$$M = \frac{p(w/w) \times \rho \times 1000}{P_{mol}(\text{molécula})} \qquad \text{(M.1)}$$

en la que ρ es la densidad del compuesto en g mL^{-1}, y P_{mol} es el peso molecular. Por otro lado, para pasar de ppm a molaridad deberá aplicarse la expresión:

$$M = \frac{ppm}{1000 \times P_{mol}(\text{molécula})} \qquad \text{(M.2)}$$

Otra forma de expresar la concentración es la denominada función p, la cual en el caso de iones hidrógeno H^+, quedaría de la forma:

$$pH = -\log[H^+] \qquad \text{(M.3)}$$

siendo $[H^+]$ la molaridad de iones H^+. Por ejemplo el pH de ácido nítrico (HNO_3) a concentración 0,1 M es pH=-log(0,1)=1.

En el ajuste estequeométrico de las reacciones conviene tener en cuenta varios principios. El primer principio es la conservación de los átomos. Por ejemplo, si quemamos butano, en principio la ecuación quedaría de la forma:

$$C_4H_{10} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad (M.4)$$

Sin embargo, vemos que no conserva los átomos. Para expresar la reacción de forma correcta tendremos que escribir:

$$2C_4H_{10} + 13O_2 \rightarrow 8CO_2 + 10H_2O \qquad (M.5)$$

Al igual que con los átomos podemos proceder con grupos que no se separan en la reacción como el sulfato (SO_4^{2-}) o hidroxilo (OH^-).

El segundo principio es la conservación de las cargas eléctricas. Por ejemplo, en la precipitación del sulfato de bario ($BaSO_4$) con sulfato sódico (Na_2SO_4) se verifica lo siguiente:

$$Ba^{2+} + Na_2SO4 \rightarrow BaSO_4 + 2Na^+ \qquad (M.6)$$

El tercer principio de conservación es la conservación de protones en reacciones ácido-base. Por ejemplo, en la reacción del ácido clorhídrico con amoniaco, el ácido pierde un protón y lo cede al ion amonio:

$$HCl + NH_3 \rightarrow Cl^- + NH_4^+ \qquad (M.7)$$

Un intercambio de protones similar ocurriría si disolvemos amoniaco en agua (que en esta ocasión hace de ácido)

$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^- \qquad (M.8)$$

El cuarto principio podría considerarse la conservación de pares de electrones en la formación de complejos. La mayoría de iones metálicos reaccionan con los donadores de electrones formando complejos. En este caso la especie donadora debe tener al menos un par de electrones no compartidos para formar el enlace. Por ejemplo en al formación del ion tetracloruro de cobre[655]:

$$CuCl_2 + 2\,Cl^- \rightarrow CuCl_4^{2-} \qquad (M.9)$$

Por último, como quinto principio tenemos la conservación de electrones en reacciones redox. Por ejemplo, en la oxidación del sulfato ferroso ($FeSO_4$) a sulfato férrico ($Fe_2(SO4)_3$) empleando permanganato potásico ($KMnO_4$) en medio ácido, podemos prescindir de los iones potasio y sulfato que no intervienen. En la semirreacción de reducción, los números de oxidación son +7 para el MnO_4^- y +2 para el Mn^{2+}.[656] Por tanto:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\,e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \qquad (M.10)$$

En la semirreacción de oxidación tenemos que:

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + 1e^- \qquad (M.11)$$

[655] Entre otros el ion tetracloruro de cobre puede encontrarse en el complejo $(NH_4)_2Cl_4$ (Gill y col., 2007)

[656] Como el número de oxidación del oxigeno es 2 y hay cuatro oxígenos sería -8. Para neutralizar el ion negativo queda en +7.

Por tanto, para que se conserven los electrones tendremos que multiplicar (M.11) por 5 y sumarla a (M.7). De donde:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\ Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + Fe^{3+} + 4H_2O \qquad \text{(M.12)}$$

Una vez ajustadas las ecuaciones estequeométricamente, pueden realizarse fácilmente los cálculos estequeométricos. Por ejemplo, podemos calcular a partir de la Reacción ajustada (M.5) los kilos de oxígeno que son necesarios para quemar 1 kg de butano. El valor vendrá dado por la ecuación:

$$W(\text{oxígeno}) = \frac{1 \times 13 \times 32}{2 \times 58{,}1} = 3{,}58\ \text{kg} \qquad \text{(M.13)}$$

M.2. CALIBRACIONES

La calibración es todo aquel "proceso que permite comprobar que la señal medida por un instrumento es correcta". Las calibraciones son un componente esencial de la ciencia de la medida. En toda medida debemos distinguir entre método, protocolo y procedimiento. El protocolo es el "conjunto de instrucciones escritas por un organismo para analizar una muestra". El método es "la forma de analizar una muestra con el fin de hallar un analito dado en una matriz determinada". El procedimiento es "conjunto de instrucciones escritas que indican la forma de analizar una muestra". También debemos distinguir entre precisión, exactitud y sensibilidad. La precisión tiene que ver con la "reproducibilidad de una medida o resultado". La exactitud tiene que ver con la "concordancia de un resultado experimental con el previsto". La sensibilidad tiene que ver con la "capacidad del método de distinguir entre dos muestras parecidas pero no idénticas" (Harvey, 2000).

En Química Analítica, como es el caso de la mayoría de medidas de dataciones, se emplea el denominado blanco del método, es decir, una muestra que contiene todos los componentes de la matriz excepto el analito. El resultado de la medida del blanco será en nuestro caso el fondo de nuestro equipo de medida. Por ejemplo, si deseamos medir la concentración de ^{87}Rb en una muestra procedente de una roca en un espectrómetro de masas, tendremos que preparar una muestra blanco para medir el fondo. Para ello aplicaremos el mismo procedimiento para preparar la muestra, pero esta vez, sin que contenga ^{87}Rb.

Como hemos mencionado en la calibración se comprueba que la señal de instrumento de medida sea correcta. En la estandardización "se establece una relación entre la cantidad de analito y la señal obtenida por el método" (Harvey, 2000). La validez de la estandardización depende de la calidad del analito, que en este caso denominamos patrón, utilizado con este fin. Para realizar estandardizaciones suelen emplearse tanto patrones primarios, como secundarios. En los patrones primarios la cantidad de una determinada cualidad del analito que se quiere medir es perfectamente conocida, mientras que en los patrones secundarios se debe obtener la cantidad de dicha cualidad del analito comparando con un patrón primario.

M.3. LAS MEMBRANAS DE SELECCIÓN Y LA ECUACIÓN DE NERNST

La ecuación de Nernst expresa en forma de potencial eléctrico, la proporción de concentraciones entre el donante de un determinado ion (por ejemplo, K^+) y el aceptor de ese mismo ion para que una reacción electroquímica quede en equilibrio y sin fujo a través de una membrana:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{[K^+]_o}{[K^+]_i} \qquad \text{(M.14)}$$

en la que $[K^+]_o$ es la concentración de iones potasio fuera de la membrana en mol m^{-3}, $[K^+]_i$ es la concentración de iones potasio dentro de la membrana en mol m^{-3}, R es la constante universal de los gases perfectos, R=8,314 J mol^{-1} K^{-1}, E es el potencial del electrodo, T es la temperatura absoluta en K, n es el número de carga de iones involucrados en la reacción y F es la constante de Faraday (F=96,406 J mol^{-1} V^{-1}). En condiciones normales de temperatura (T=298 K) el cociente RT/F es una constante, RT/F= 25,69 mV. La ecuación de Nernst es de utilidad en electrodos selectivos de membrana, para conocer el potencial de equilibrio de un determinado tipo de ion. Este tipo de electrodos se emplean en dataciones mediante el test del flúor.

M.4. LA QUÍMICA DEL EQUILIBRIO

Muchas reacciones pueden producirse en ambos sentidos dependiendo de las cantidades relativas de reactantes y productos. La dirección en que se produce reacción tiene que ver con la energía libre de Gibbs, la cual indicará que es de izquierda a derecha si es negativa, de derecha a izquierda si es positiva o cero si se encuentra en equilibrio. La energía libre de Gibbs puede expresarse de la siguiente forma:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln(Q) \qquad \text{(M.15)}$$

en la que ΔG^0 es la energía libre de Gibbs en condiciones normales (presión 1 atm, temperatura 298 K, concentración 1 M), R es la constante de los gases perfectos y Q viene dado por:

$$Q = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \qquad \text{(M.16)}$$

para una reacción del tipo:

$$aA + bB \leftrightarrow cC + dD \qquad \text{(M.17)}$$

En caso de que se verifique el equilibrio $\Delta G = 0$ y Q se transforma en la denominada constante de equilibrio K y la Ecuación (M.16) se transforma en la ley de acción de masas. El cálculo de la constante de equilibrio tiene sus peculiaridades según el tipo de reacción. En este apéndice centraremos los cálculos en el producto de solubilididad, el cual es probablemente el que más interesa en el caso de dataciones. Consideremos, por ejemplo, la reacción de disolución del cloruro sódico (NaCl) en agua:

$$NaCl \leftrightarrow Na^+ + Cl^- \qquad \text{(M.18)}$$

El producto de solubilidad puede calcularse a partir de la solubilidad, que suele obtenerse experimentalmente. El valor tabulado de la solubilidad del cloruro sódico en condiciones normales es 100,0 mg kg^{-1} (w/w), lo cual equivale a 0,100 g L^{-1}. Puesto que la solubilidad suele expresarse en moles L^{-1}, dividimos por el peso molecular (99.07 uma) para obtener la molaridad ($1{,}01\times10^{-3}$ M). Puesto que $[Cu^+]=[Cl^-]$=solubilidad, el producto de solubilidad es el cuadrado de la solubilidad, es decir, $K_s = 1{,}02\times10^{-6}$.

M.5. LA VELOCIDAD EN LAS REACCIONES QUÍMICAS

El concepto de velocidad de reacción expresa como la cantidad una de las sustancias de la reacción varía en un instante de tiempo corto. En una reacción como la siguiente:

$$aA + bB \rightarrow cC + dD \qquad \text{(M.19)}$$

la velocidad de la reacción en un instante dado es proporcional a producto de las concentraciones de las sustancias que reaccionan elevadas a una potencia igual al número de moléculas (o iones) que intervienen en la reacción. De esta forma,

$$\frac{-d[A]}{dt} = k[A]^a[B]^b \qquad \text{(M.20)}$$

en la que la constante de proporcionalidad se denomina constante de velocidad *k*.

La temperatura es una variable fundamental que contribuye a aumentar la velocidad en las reacciones químicas. Este aumento en la velocidad con la temperatura se emplea mucho en la industria química. En particular, un aumento de sólo 100ºC, corresponde a un aumento de varios miles de veces en la velocidad de reacción. Para explicar este notable incremento no es suficiente recurrir a un aumento de la cinética de las partículas. La explicación proviene del hecho de que el número de moléculas activadas (con energía de activación mayor que un valor determinado) aumenta exponencialmente con la temperatura. El hecho es que la variación de la constante de la velocidad *k* (o velocidad de la reacción si todas las concentraciones de las sustancias que participan en la reacción fueran igual a la unidad) con la temperatura *T* sigue la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \qquad \text{(M.21)}$$

en la que *A* es una constante denominada factor de frecuencia, *E* es la energía de activación y *R* es la constante universal de los gases perfectos. La ecuación de Arrhenius aparece en muchas ocasiones en los métodos de datación basados en reacciones químicas. De esta forma, la velocidad de reacción, y por tanto la edad estimada de una muestra, depende en gran medida de la temperatura a la que se encontrara la pieza arqueológica previamente a su medida.

M.6. RECOGIDA, CONSERVACIÓN Y PRETRATAMIENTO

En la mayor parte de las dataciones nos enfrentamos ante el dilema de cómo escoger una muestra de un todo representativo que deseamos datar. Si se trata de un material de grandes dimensiones, debemos establecer: de dónde, cómo y cuantas muestras escoger para que la medida sea lo más significativa posible. De hecho, nos vemos obligados a definir una desviación típica de muestreo, la cual recoge todos aquellos errores aleatorios introducidos durante la recogida de la muestra. Como expone Harvey (2000) existen varias preguntas que nos podemos hacer en todo plan de muestreo: ¿Dónde escoger la muestra dentro de la población objeto?, ¿Qué tipo de muestra hay que escoger? ¿En qué cantidad? ¿Cuál es el número de muestras ideal a analizar?

En la mayoría de los casos el objeto suele ser heterogéneo en el tiempo y en el espacio. En el caso de dataciones suele serlo únicamente en el espacio. Lo más común en estos casos es tomar un muestreo aleatorio, "en el que la muestra es obtenida al azar de la población objeto" o un muestreo sistemático, "en el que la muestra se obtiene a intervalos regulares en el espacio". Una vez decidido

el lugar de muestreo se decide el tipo de muestra que se va a utilizar. Una opción es tomar una muestra puntual, la cual refleja una pequeña fracción del objeto que se desea analizar. Otra opción es tomar una muestra compuesta, formada por la combinación de varias muestras puntuales. También existe la posibilidad de muestreo in situ, en el que no existe extracción física de la muestra.

Por lo que se refiere a la cantidad adecuada de muestra a tomar, la respuesta es que cuanto mayor sea el número de partículas de analito menor será el error de muestreo. Si, por ejemplo, existe una densidad de analito muy pequeña, como suele ser el caso de la mayor parte de las dataciones, habrá que estimar que masa es necesaria para obtener una medida útil. Por desgracia, como ocurre en arqueología, el objeto puede ser tan valioso, que un método de datación sea impracticable debido al escaso número de partículas de analito que se pueden llegar a obtener. Harvey (2000) proporciona las ecuaciones necesarias para obtener de forma adecuada la cantidad de material del objeto y el número de muestras adecuadas.

Cuando se pone en práctica la recogida de muestras hay que llevar a la práctica un plan de muestreo que considerará tres pasos (salvo en muestreos in situ): extracción de la muestra bruta, conservación de la muestra hasta que entre en el laboratorio y realizar un pretratamiento antes de proceder a su análisis. Dependiendo de que la muestra sea líquido (disolución), gas o sólido, los tres pasos mencionados anteriormente serán distintos.

En el caso de disoluciones la recogida puede realizarse con una pipeta o jeringa en el caso de que la muestra sea muy homogenea y el volumen de muestra necesario sea pequeño. Por lo general la recogida se realizará en botellas de muestreo de polietileno, teflón o pirex (según los casos) y de boca ancha, para facilitar su llenado. Para conservar la muestra, ésta suele cambiarse de recipiente, para aislarlo de la luz, controlar el pH y la temperatura, de forma que el analito se conserve el mayor tiempo posible. Puesto que casi todos los métodos analíticos pueden llevarse a cabo sobre analitos en estado líquido, el pretratamiento puede considerarse como parte del procedimiento analítico.

Una forma de recoger gases es emplear una bombona de acero inoxidable o una bolsa de teflón, y utilizando una bomba presionar el gas hacia el interior, hasta que se pueda proceder al sellado. Puesto que los gases son difíciles de almacenar suelen emplearse absorbentes sólidos para gases volátiles y semivolátilies, mientras que se recurre a la filtración para los gases volátiles. Posteriormente en el laboratorio pueden extraerse los gases por diferentes técnicas de degasificación o disolviendo tanto el sólido como el gas atrapado en un disolvente adecuado.

Puesto que los sólidos suelen encontrarse en formaciones heterogéneas, la forma de recogida es muy variable dependiendo del tipo de objeto que se desee analizar. Por ejemplo, los sólidos de fondos de sedimentos fluviales u oceánicos se recogen con nucleadores. Para recoger muestras brutas de suelo poco profundas (menos de 30 cm) suele recurrirse a perforadores de suelo. Para profundidades superiores se recurre a un taladro para llegar a la profundidad deseada, y entonces recurrir a un perforador de suelo. La conservación de sólidos es especialmente difícil puesto que en muchos casos no se desea la pérdida de elementos volátiles. Las muestras sólidas suelen requerir pretratamiento en el que suele ser común el triturado y reducción del tamaño de las partículas y su disolución. Por lo general es poco frecuente que la muestra sea completamente soluble en agua, por lo que se suele tratar de digerirla en ácidos o bases. Para la digestión suelen emplearse recipientes cerrados a temperatura y presión controladas. En algunos casos este tipo de digestión no es suficiente teniéndose que emplear sales metálicas alcalinas denominadas disgregantes. La muestra y el disgregante se añaden a un crisol donde se funden. Una vez enfriados, la combinación de ambas puede, por lo general, disolverse fácilmente en agua o una disolución ácida. La Tabla M.1 muestra los disgregantes más comunes según Harvey (2000).

Cuando el analito se encuentra mezclado con un interferente abundante lo más frecuente es recurrir a técnicas de pretratamiento. Las formas de separación pueden ser varias: las basadas en el tamaño (donde se recurre al filtrado), las basadas en la densidad (donde se recurre a la

centrifugación), las basadas en reacciones de complejación (donde se consigue que los interferentes formen complejos solubles), las basadas en el cambio de estado (donde se cambia el estado físico del analito o el interferente), las basadas en el reparto de fases (donde se consiguen dos fases no miscibles que separan el analito del interferente, como por ejemplo, en la decantación en extracciones líquido-líquido).

M.7. MÉTODOS GRAVIMÉTRICOS

Los métodos gravimétricos están basados en la obtención de una masa de analito, cuyo análisis se realiza tras pesada en una balanza. Los métodos gravimétricos más comunes son: la gravimetría por precipitación (en el que tras una reacción química se obtiene una masa de precipitado), la electrogravimetría (donde el analito se deposita en forma sólida en uno de los electrodos de una célula electroquímica tras una reacción de oxidación o reducción), la gravimetría de partículas (en la que se emplea el filtrado para la extracción del analito) y la gravimetría por volatilización (en la que el analito se determina tras la evaporación de un elemento volátil). En la práctica, la gravimetría por precipitación es la más utilizada, aunque suele presentar como problema que pueden formarse impurezas en el cristal que constituye el precipitado. Las impurezas más usuales son: las inclusiones (en la que iones extraños ocupan nodos de la red cristalina), la oclusión (en la que un coprecipitado extraño queda atrapado en el precipitado) y el adsorbato (en el que una impureza queda adsorbida por la superficie del precipitado). Una vez obtenido el precipitado lo más puro posible, éste se separa de la disolución empleando papel de filtro o un crisol de filtración. Sin embargo, tras la filtración pueden quedar residuos sobrenatantes que contribuyen a producir errores sistemáticos en el análisis. Para su eliminación se recurre a lavados sucesivos.

Tabla N.1. Disgregantes más habituales empleados según el tipo de mineral (Harvey, 2000)

Disgregante	Temperatura (ºC)	Crisol	Muestras típicas
carbonato sódico (Na_2CO_3)	851	platino	silicatos óxidos, fosfatos, sulfuros
tetraborato de litio ($Li_2B_4O_7$)	930	platino, grafito	silicatos, carbonatos
metaborato de litio ($LiBO_2$)	845		silicatos, carbonatos
hidróxido sódico (NaOH)	318		silicatos, carbonatos
hidróxido potásico (KOH)	380	oro, plata	silicatos
peróxido de sodio (Na_2O_2)		niquel	silicatos
pirosulfato potásico ($K_2S_2O_7$)	300	platino	óxidos
óxido de boro (B_2O_3)	577	platino	óxidos

M.8. MÉTODOS VOLUMÉTRICOS

En cualquier método volumétrico se emplea un valorante, o lo que es lo mismo una sustancia que añadida al analito, gota tras gota mediante una bureta, proporciona una señal cuando se produce la reacción. La señal puede ser visual empleando un indicador de cambio de color. Existen cuatro tipos de valoraciones: la basada en una reacción ácido-base, la que emplea una reacción de complejación, la basada en una reacción redox y la que utiliza una reacción de precipitación. En las valoraciones ácido-base se produce una reacción, que cambia brúscamente el pH de la disolución, tras alcanzar un volumen de valorante adecuado. En las valoraciones de complejación se produce un complejo metal-EDTA, tras añadir una pequeña cantidad de agente valorante, generalmente EDTA, la función p del metal cambia bruscamente, observándose también un cambio de color si se emplea un indicador metalocrómico. En las valoraciones redox se produce una reacción redox que cambia bruscamente el potencial electroquímico de la reacción, tras alcanzar un volumen de valorante adecuado. Al igual que en las otras valoraciones también puede emplearse un indicador de cambio de color. En las valoraciones de precipitación se produce una precipitación brusca tras ir añadiendo pequeñas cantidades sucesivas de sustancia valorante, que con frecuencia suele ser el nitrato de plata ($AgNO_3$).

M.9. MÉTODOS ESPECTOSCÓPICOS ÓPTICOS

La espectroscopia óptica se divide en dos grandes grupos. La espectroscopia de absorción, en la que el analito absorbe parte de la energía luminosa que se le transfiere, y la espectroscopia de emisión, en la que el analito es fuente de energía luminosa que transmite al exterior. Por otro lado, puede existir también espectroscopia óptica cuando no existe intercambio de energía, cuando la luz simplemente experimenta un cambio de polarización o de dirección de propagación. La espectroscopia óptica suele contar con el siguiente instrumental: una fuente de luz, un monocromador, y un detector. En general un monocromador es capaz de aislar una longitud de onda determinada. El aislar un rango de longitudes de onda puede realizarse bien mediante filtros de absorción o interferencia, aunque lo más común es emplear un monocromador, que utiliza una red de difracción o un prisma, conjuntamente con un espejo de ángulo variable, para conseguir escoger la longitud de onda determinada. Por lo que se refiere a los detectores, los tubos fotomultiplicadores o los fotodiodos son los más comunes para la luz visible y ultravioleta. Para detectar la radiación infrarroja puede emplearse un transductor neumático[657].

El equipo más empleado en espectrometría de absorción de luz visible y ultravioleta es el espectrofotómetro, el cual para medir la absorbancia emplea un monocromador que selecciona una longitud de onda que hace incidir sobre la muestra. Entre los diseños de espectrofotómetro destaca el de doble haz, el cual emplea una hélice, para separar mediante un obturador, la señal que llega al detector del blanco o de la muestra. En el caso de espectrometía de absorción infrarroja suele emplearse un espectrofotómetro de doble haz. Un caso aparte, dentro de este tipo de aparatos, es el espectrofotómetro de absorción atómica (Atomic Absorption Spectrometry, AAS) (Bings y col., 2010; Stafilov y Karadjova, 2009). En este tipo de espectrometros se requiere la atomización del analito. Los métodos más comunes de atomización son los de atomización con llama, la atomización electrotérmica (Bendicho y Loos-Vollebregt, 1991), y la atomización por laser (Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS; o conocida tambien por, Laser Induced Plasma Spectroscopy, LIPS) (Giakoumaki y col., 2007; Singh y Rai, 2011). Para conseguir la ruptura de las

[657] Un transductor es un dispositivo que convierte una señal no eléctrica química o física en una corriente eléctrica proporcional a la señal. Un transductor neumático consiste en un tubo de pequeño tamaño lleno de gas xenón, que posee una ventana transparente a la radiación infrarroja en uno de sus extremos y una membrana sensible en el otro. Cuando la radiación infrarroja penetra en el tubo, aumenta la presión del gas por el aumento de temperatura, y la membrana se desplaza de dentro hacia afuera, produciendo una señal eléctrica empleando un piezoeléctrico.

moléculas deben alcanzarse temperaturas muy elevadas. Ello es factible con una llama que es una mezcla de aire y acetileno (C_2H_2), consiguiendo una temperatura de 2300ºC, o con una llama de acetileno y óxido nitrico (NO_2), que puede llegar a los 2700ºC. En el caso del atomizador electrotérmico se emplea la resistencia ohmica de un tubo cilíndrico de grafito (bajo voltaje y alta corriente), para conseguir las temperaturas necesarias con el fin de llegar a la atomización. Por el tubo de grafito fluye un gas inerte que impide la combustión del grafito. Los AAS suelen emplearse en el análisis de trazas de metales en matrices de muy diversa índole. En las medidas por AAS en las que se emplea llama o el tubo de grafito para la atomización, la muestra debe encontrarse en fase líquida con el fin de conseguir una vaporización adecuada. En el LIBS es un láser el encargado de producir una atomización adecuada y la muestra suele encontrarse en fase sólida, realizándose un analisis elemental de su superficie.

La ley de Beer[658] expresa que la absorbancia (o atenuación de los fotones a medida que atraviesan una sustancia) y la concentración de una disolución están relacionadas. De esta forma pueden medirse concentraciones, no sin ciertas limitaciones (como que la concentración de analito debe ser baja).

El equipo más empleado en espectrometría de absorción de luz visible y ultravioleta es el espectrómetro de fluorescencia molecular. El dispositivo cuenta con un selector de longitud de onda de excitación. Con esa longitud de onda se irradia la muestra, que rápidamente, tras excitarse, se desexcita emitiendo luz. La luz emitida se selecciona con un selector de longitud de onda, de donde pasa al detector. Los equipos de fosforescencia molecular deben discriminar entre fluorescencia y fosforescencia. Como el tiempo de fosforescencia es mucho más largo que el de fluorescencia la detección se consigue introduciendo un retraso entre la excitación y la detección de la luz emitida, para ello se introducen dos helices que rotan en fases distintas y bloquean la emisión fluorescente, mientras que en la fosforescencia queda bloqueada en el tramo de la fuente a la muestra. Para salvaguardar la fosforescencia de la conversión externa[659], las muestras requieren un tratamiento especial. El analito suele disolverse en un disolvente orgánico (etanol, isopentano) y congelarse a temperatura del nitrógeno líquido. Un caso aparte, dentro de este tipo de aparatos, son los espectrómetros de emisión atómica (Atomic Emission Spectrometer, AES) (Bings y col. 2010). Aunque la atomización puede llevarse a cabo de forma similar a los AAS, existe una amplia gama de formas de atomización: la de plasma de acoplamiento inductivo (Inductively Coupled Plasma, ICP), la de arco eléctrico y la de descarga brillante (Glow Discharge, GD) (Angeli y col., 2003). En el ICP, el analito es ionizado gracias a un plasma de argón. En el de arco electrico y de descarga brillante, el analito suele encontrarse en fase sólida. Éste se mezcla con grafito para hacerlo conductor y se somete a una diferencia de potencial electrica con el fin de producir un arco eléctrico o el plasma de argón producido por la descarga eléctrica que permita la atomización.

M.10. MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS Y ELECTROFORÉTICOS

La cromatografía puede definirse como un método físico de separación en el que los componentes a separar se distribuyen entre dos fases, una de las cuales es estacionaria, la cual abarca una gran superficie, y la otra es móvil, puesto que pasa a través o a lo largo de la estacionaria. Las variantes de cromatografía son múltiples. Hablamos de cromatografía gas-líquido cuando la fase móvil es un gas y la fase estacionaria es un líquido.[660] La parte estacionaria y la móvil se pueden poner en contacto en dos geometrías distintas: la cromatografia en columna y la cromatografía plana. En la cromatografía en columna la fase estacionaria (sólida) se introduce en una columna, y la fase móvil (líquida) pasa a través de ella, o también la fase estacionaria es una película fina (liquida) a lo largo

[658] http://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/molspec/beers1.htm.
[659] La conversión externa es una forma de desexcitación no radiante.
[660] En muchas ocasiones se habla de cromatografía de gases, designando únicamente la parte móvil.

de la cual pasa la fase móvil (gas). En la cromatografía plana, la fase estacionaria (sólida) se encuentra sobre una lámina de vidrio o metal. La fase móvil (líquida) se halla en contacto con la fase estacionaria y se mueve por capilaridad.

Los mecanismos por los que se consigue la separación en la fase móvil son muy variados. Tenemos la cromatografía de adsorción, en la que el soluto de la fase móvil (líquida) se adhiere por adsorción a la fase estacionaria (sólida). Existe la denominada cromatografía de reparto, en la que una delgalda capa de líquido de la fase móvil se rodea de una pequeña capa de sólido que actúa como una fase estacionaria. En la cromatografía de intercambio iónico, la fase estacionaria es sólida y constituida por grupos funcionales aniónicos o catiónicos unidos por enlaces covalentes. Las fuerzas electrostáticas atraen a los aniones o cationes en disolución de la fase móvil. En la cromatografía de exclusión por tamaño, la fase estacionaria es un gel poroso por el que se cuela la fase móvil de pequeño tamaño, la fase móvil de tamaño mayor no puede penetrar en los poros y recorre la columna con mayor rapidez. Por último, en la electroforesis no es necesaria una fase estacionaria. La aplicación de un potencial eléctrico atrae hacia uno de los electrodos las cargas de signo contrario, que tardan más o menos tiempo en cruzar la columna según su relación masa/carga.

REFERENCIAS

Angeli, J., Bengtson, A, Bogaerts, A., Hoffmann, V., Hodoroaba, V.D., Steers, E. (2003) Glow discharge opitical emission spectrometry: moving towards reliable thin film analysis-a short review. *Journal of Analytical Atom Spectrometry* **18**, 670-679.

Bendicho, C., Loos-Vollebregt, M.T.C. (1991) Solid sampling in electrothermal atomic absorption spectrometry using commercial atomizers. A review. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **6**, 353-374.

Bings, N.H., Bogaerts, A., Broekaert, J.A.C. (2010) Atomic Spectroscopy: a review. *Analytical Chemistry* **82**, 4653-4681.

Giakoumaki, A., Melessanaki, K., Anglos, D. (2007) Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in archaeological science- applications and prospects. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **387**(3), 749-760.

Gill, N.S., Taylor, F.B., Hatfield, W.E., Parker, W.E., Fountain, C.S., Bunger, F.L. (1967) Tetrahalo complexes of dipositive metals in the first transition series. *Inorganic Syntheses* **9,** 136-142.

Murray, R. (1991)Analytical Chemistry: The science of chemical measurements. *Analytical Chemistry* **63**(5), 271A-271A.

Havey, D. (2000) Química analítica moderna (McGraw Hill, Madrid).

Singh, V.K., Rai, A.K. (2011) Prospects for laser-induced breakdown spectroscopy for biomedical applications: a review. *Lasers of Medical Science* **26**(5), 673-687.

Stafilov, T., Karadjova, I. (2009) Atomic absorption spectrometry in wine analysis-a review-. *Macedionian Journal of chemistry and Chemical Engineering* **28**(1), 17-31.

Apéndice N

ESTADÍSTICA Y ERRORES

Al intentar medir una determinada magnitud, lo más común es realizar varias medidas para poder estimar los posibles errores en la medida. Si los errores en todas las medidas han sido puramente estadísticos, el valor más probable para la medida es el valor medio, y podremos saber lo cuidadosos que hemos sido en realizar las medidas observando su dispersión. En la mayoría de las magnitudes que se pretenden medir suele existir un valor verdadero único. Sin embargo, en la medida de la tasa de recuento de un radioisótopo que se está desintegrando, ese valor único no existe. Si, por ejemplo, realizamos 6 medidas de 1 min de las cuentas de una muestra de ^{14}C los resultados pueden ser 101, 108, 103, 100, 99 y 100. Lo normal que no se repitan las medidas por muy grande que sea la precisión del aparato. En la desintegración radiactiva esto es lo esperado, las medidas deben fluctuar con el tiempo, aunque como es natural podemos buscar un valor medio y una dispersión, para comprobar que nuestro equipo funciona correctamente.

N.1. VALOR MEDIO Y MEDIDA DE LA DISPERSIÓN

El valor medio de cuentas medidas de una muestra de ^{14}C se calcula sumando todas ellas y dividiendo ente el número de medidas:

$$\mu = \frac{101+108+103+100+99+100}{6} = 101{,}83 \text{ cuentas}$$

Para obtener la mediana, ordenamos los valores de mayor a menor y escogemos el del medio. Como se trata de un número par tomamos los dos del medio y los promediamos:

108/103/101/100/100/99

La mediana sería (101+100) / 2 = 100,5.

Para medir la dispersión podríamos calcular el rango o recorrido, que es la diferencia entre el valor mas alto y más bajo del conjunto:

El rango sería 108-99=9.

El rango, sin embargo, no proporciona datos sobre la dispersión de las medidas individuales. Para ello se calcula la desviación estándar o típica, que consiste en restar cada uno de los valores medidos a su media, sumar todas las diferencias al cuadrado, dividir entre el número de medidas menos uno, y hallar la raiz cuadrada. Es decir,

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{(101-101{,}83)^2+(108-101{,}83)^2+(103-101{,}83)^2+(100-101{,}83)^2+(99-101{,}83)^2+(100-101{,}83)^2}{5}} = 3{,}31$$

Otra medida de dispersión es la varianza, que es el cuadrado de la desviación típica:

$$\sigma_{n-1}^2 = 10{,}96$$

N.2. VALORACIÓN DE LOS DISTINTOS ERRORES EXPERIMENTALES

En una medida, además del error estadístico, pueden sumarse otros errores experimentales. El error sistemático se produce cuando el resultado de la medida es siempre demasiado alto o demasiado bajo. Este tipo de error es generalmente fácilmente identificable. El error de muestreo es el producido en la forma de recoger las muestras. El error de método es el debido a las limitaciones del método utilizado para medir la muestra. El error de medida es el debido a las limitaciones del equipo de medida y los posibles fallos que se puedan producir en la preparación de la muestra.

N.3. DISTRIBUCIÓN DE LOS RESULTADOS DE LAS MEDIDAS

Si en lugar de realizar 6 medidas realizamos 1000 veremos que su distribución se acercará a la distribución normal,[661] que viene dada por:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_{n-1}^2}} \exp\left[\frac{-(x-\mu)^2}{2\sigma_{n-1}^2}\right] \qquad \text{(N.1)}$$

Dada la distribución, podemos calcular el porcentaje de cuentas que se encuentran entre dos números determinados de cuentas. Por ejemplo, supongamos que, como calculamos anteriormente, σ_{n-1}=3,31 y μ=101,83, y que queremos calcular el porcentaje de cuentas entre 101 y 104. Para ello restamos a los dos números la media y luego dividimos por la desviación típica:

$$z_1 = \frac{101-101{,}83}{3{,}31} = -0{,}0906$$

$$z_2 = \frac{104-101{,}83}{3{,}31} = 0{,}655$$

Como la Tabla XIII únicamente tiene valores de z de un único decimal debemos recurrir a interpolar:

$$P(z_1) = \frac{0{,}4602-0{,}5000}{0{,}1-0{,}0}(0{,}096-0{,}0) + 0{,}5000 = 0{,}4618$$

$$P(z_2) = \frac{0{,}2420-0{,}2743}{0{,}7-0{,}6}(0{,}655-0{,}6) + 0{,}2743 = 0{,}2565$$

Es decir que en el intervalo entre 101 y 104 se encuentra el 100% - 46,18% - 25,65% = 28,17%. Definimos intervalo de confianza con valor z al intervalo $\mu \pm z\sigma_{n-1}$, fuera del cual los valores de la medida se consideran errores aleatorios. Por ejemplo, en el caso de que z=0,50, la probabilidad sería 1 – 2*P*(*z*) = 0,3830, o lo que es lo mismo, del 38,30%.

[661] Cuando la tasa de recuento es muy baja observaremos que la distribución se acerca a la de Poisson

N.4. INCERTIDUMBRE

La incertidumbre es el intervalo de valores posibles en una medida. Para errores púramente estadísticos suele expresarse como el valor medio en el que se suma o resta un múltiplo de la desviación típica. Si la incertidumbre es $\mu \pm \sigma_{n-1} = 101{,}83 \pm 3{,}31$, tenemos una probabilidad del 68,26% de que dicho intervalo se verifique estadísticamente. Si la incertidumbre es $\mu \pm 2\sigma_{n-1} = 101{,}83 \pm 6{,}62$, tenemos una probabilidad del 95,44% de que dicho intervalo se verifique estadísticamente. Si la incertidumbre es $\mu \pm 3\sigma_{n-1} = 101{,}83 \pm 11{,}03$, tenemos un 99,73% de probabilidad de que el intervalo se verifique.

En el caso de que se trate de un número de medidas pequeño, suele emplearse el siguiente intervalo de confianza para la incertidumbre:

$$\mu \pm \frac{t\,\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}$$

en el que *t* es la denominada *t* de Student. Cuyos valores para un intervalo de confianza del 95% se encuentran en la Tabla N.1. Como puede apreciarse a medida que el número de medidas es mayor se va acercando al valor de dos desviaciones típicas para la distribución normal con múltiples medidas. En nuestro caso con solo 6 medidas tendríamos una incertidumbre de $\mu \pm 2{,}57\,\sigma_{n-1} = 101{,}83 \pm 8{,}51$ para un intervalo de confianza del 95%.

Tabla N.1. Valores de la *t* de Student para un número de n medidas y un intervalo de confianza del 95%

***n*-1**	***t* de Student**
1	12,71
2	4,30
3	3,18
4	2,78
5	2,57
6	2,45
7	2,36
8	2,31

N.5. LÍMITE DE DETECCIÓN

Definimos límite de detección (LDD) como el número de cuentas mínimo que puede detectarse con fiabilidad. Visto esto, vamos a intentar aclarar lo que es un error tipo I y un error tipo II. Supongamos que hemos medido un blanco del que resulta el fondo de la Fig.N.1. Es decir, las cuentas del fondo se distribuirán en valores enteros a la derecha de la campana de Gauss con desviación típica σ_0. El problema es que la campana va hasta $+\infty$, así que debemos acotar por algún lugar que llamaremos valor crítico L_C, con probabilidad en la cola de la gaussiana α. Ocurrirá entonces que si obtenemos un número de cuentas superior a L_C, podremos decir que no se trata de fondo, que realmente estamos contando algo de radiactividad presente en la muestra. Al hacer tal aseveración existe cierto riesgo de que el fondo esté por encima de L_C y que concluyamos falsamente que hay radiactividad. A este error se le denomina de tipo I, o probabilidad de falso positivo (Boqué, 2012).

Ahora podemos hacer la prueba definitiva y medir una muestra con un número de cuentas L_D procedente de una radiactividad muy baja. Tomando el valor crítico L_C de antes, observamos en la Fig.N.2 que todas las cuentas en gris desde 0 hasta L_C son de fondo, y solamente podemos garantizar como cuentas radiactivas a partir del valor crítico L_C. La consecuencia es que hemos sido demasiado ambiciosos pretendiendo medir un radiactividad de L_D cuentas. Debemos suponer unas cuentas radiactivas detectables, por debajo de las cuales podemos concluir falsamente que no hay cuentas radiactivas. A β lo denominamos error tipo II, o probabilidad de falso negativo.

A los valores críticos L_C y L_D los denominamos técnicamente actividad significativa mínima y actividad verdadera mínima detectable, y en el apartado siguiente mostramos como calcularlas para una muestra de baja actividad de, por ejemplo, ^{14}C (Grau Carles y Grau Malonda, 2003).

N.6. ACTIVIDAD SIGNIFICATIVA MÍNIMA Y ACTIVIDAD VERDADERA MINIMA DETECTABLE EN MEDIDAS RADIACTIVAS

Definimos la actividad mínima significativa (MSA, minimum significant activity) como la medida más pequeña, que puede interpretarse como existencia de actividad en la muestra. La actividad mínima significativa puede calcularse mediante la expresión:

$$MSA = \frac{K_A \sigma_f}{\varepsilon} \tag{1.29}$$

donde K_A es un valor asociado a la probabilidad estimada 1-α, que permite evitar un error tipo I (Tabla N.2), σ_f es la desviación típica de la tasa de recuento del fondo y ε es la eficiencia de recuento del detector para el ^{14}C.

Por otro lado, tendremos que evitar los errores tipo I y II, si lo que se desea es conocer la actividad real detectable mínima (MDTA, minimum detectable true activity). Es decir, la actividad mínima en una muestra para que pueda afirmarse que una medida define su existencia. Por error tipo II entendemos el error que se comete cuando no se rechaza la hipótesis de existencia del ^{14}C, cuando esta es falsa (falso negativo). Si consideramos K_B como un valor asociado con la probabilidad 1-β de evitar un error tipo II (Tabla N.2), se tiene que un valor aproximado para MDTA viene dado por:

$$MDTA = \frac{(K_A + K_B)\sigma_f}{\varepsilon} \tag{1.30}$$

Tabla N.2. Valores de K_A y K_B según la probabilidad de evitar un error tipo I o tipo II

α, β	K_A o K_B
99,9	3,00
99,0	2,33
97,5	1,96
95,0	1,64
90,0	1,28

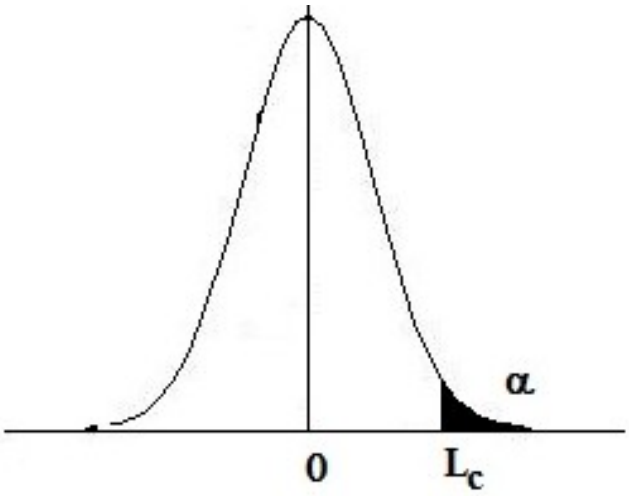


Fig.N.1. Valor crítico para el fondo en L_c con una probabilidad α.

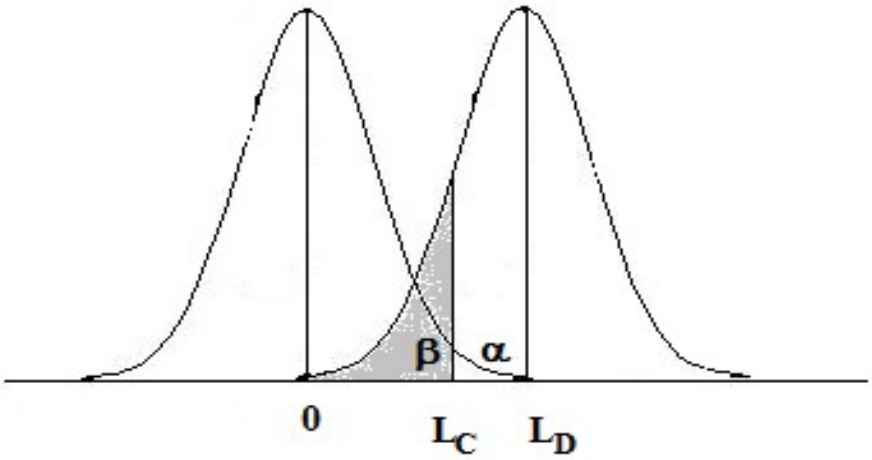


Fig.N.2. Medida de una muestra de muy baja actividad con valor crítico L_D frente al valor crítico del fondo L_C.

Ejemplo N.1. Se ha realizado un ciclo de 10 medidas de 10 min cada una de una muestra arqueológica de radiocarbono y de un fondo. Para la muestra se han obtenido las tasas de recuento 10,2/ 9,5 /8,3 /11,4 /10,4 /9.9 /8.9 /10.3 /9,7 /8.3 cpm y para el fondo 8,4/ 9,1/ 10,2/ 7,3/ 8,9/ 8,2/ 9,8/ 9,2/ 9,9/ 8,5 cpm. Suponiendo que el fondo sigue una distribución de Gauss, calcular la tasa de recuento del ^{14}C y su desviación típica. Demostrar si es estadísticamente significativa la medida.

Solución. En primer lugar calculamos la media y la desviación típica de la muestra (fondo y ^{14}C) y del fondo

$$\overline{m} = 9{,}69 \,,\sigma_m = 0{,}979 \text{ cpm}$$
$$\bar{f} = 8{,}95 \,,\ \sigma_f = 0{,}886 \text{ cpm}$$

La tasa de recuento de ^{14}C viene dada por

$$\overline{m} - \bar{f} = 0{,}74 \,,\ \sqrt{\sigma_m^{\ 2} + \sigma_f^{\ 2}} = 1{,}320 \text{ cpm}$$

Para saber si la medida es estadísticamente significativa, calcularemos la tasa de recuento mínima significativa (TRMS), o lo que es lo mismo, la tasa de recuento mínima para que se pueda interpretar que hay ^{14}C en la muestra.

$$TRMS = K_A \sigma_f$$

Si suponemos una probabilidad 1-α=0.9 para evitar la hipótesis de no existencia de ^{14}C, tenemos que K_A=1,28 (consultar Tabla N.2). De donde:

$$TRMS = 1{,}13 \text{ cpm}$$

Puesto que $\overline{m} - \bar{f} = 0{,}74 < TRMS = 1{,}13$, la medida no es estadísticamente significativa.

Ejemplo N.2. Después de medir el fondo durante 24 horas en un contador proporcional de 2 litros de dióxido de carbono a presión atmosférica se han obtenido 1,5 cpm. Sabiendo que la eficiencia del contador proporcional para el ^{14}C es del 45%, determinar la edad más antigua que se puede medir a partir de la actividad real detectable mínima MDTA. (densidad del dióxido de carbono a 15ºC y 1 atm, 1,87 kg/m^3,)

Solución. En primer lugar calculamos la actividad detectable mínima (MDTA), para lo cual debemos saber primeramente la desviación típica de la tasa de recuento del fondo. Suponiendo que el recuento del fondo sigue la estadística de Poisson, tenemos que la desviación típica de la tasa de recuento del fondo es:

$$\sigma_f = \frac{\sqrt{N_f}}{T} = \frac{\sqrt{2160}}{1440} = 0{,}032 \text{ cpm}$$

Si tomamos 1-α=1-β=0,9, se tiene que K_A=K_B=1,28, de donde:

$$MDTA = \frac{2 \times 1{,}28 \times 0{,}032}{0{,}45} = 0{,}18 \text{ dpm}$$

El número de moléculas de CO_2 en 2 litros viene dado por

$$N_{CO_2} = N_A \times \text{moles} = 6{,}022 \times 10^{23} \times \frac{2 \times 1{,}87}{44{,}0098} = 5{,}117 \times 10^{22} \text{ moléculas}$$

El número de átomos de ^{14}C será:

$$N_{^{14}C} = 1{,}162 \times 10^{-12} \times N_{CO_2} = 6{,}02 \times 10^{10} \text{ átomos de } ^{14}C$$

Para calcular la actividad A_0 según el patrón:

$$A_0 = \frac{N_{^{14}C}}{\tau} = \frac{6{,}02 \times 10^{10}}{8267 \times 365{,}25 \times 24 \times 60} = 13{,}8 \text{ dpm}$$

Sustituyendo A=0,18 dpm y A_0=13,9 dpm en la ecuación (1.9), obtenemos la edad más antigua que se puede medir

$$t = 8267 \times \ln \frac{13{,}8}{0{,}18} = 35874 \cong 36000 \text{ años}$$

REFERENCIAS

Boqué, R. (2012) El límite de detección de un método analítico (Universitat Rovira I Virgilli, Tarragona). http://argo.urv.es/quimio/general/lod.pdf.

Grau Malonda, A., Grau Carles, A. (2003) Radioactivity counting statistics (En: Handbook of radiactivity analysis, M.F. L'Annunziata, Academic Press).

Apéndice O

FÍSICA DEL MAGNETISMO

En este apéndice intentaremos aclarar las diferencias entre el campo magnético H y la inducción magnética B. Asimismo, clasificaremos los materiales según sus capacidades para magnetizarse.

O.1. DEFINICIÓN DE CAMPO MAGNÉTICO H

La definición de campo magnético se establece a través de la ley de Ampere, la cual nos dice que un conductor recorrido por una intensidad corriente *i*, genera un campo magnético a una distancia *r* de este cuya magnitud es:

$$H = \frac{i}{2\pi r} \qquad \text{(O.1)}$$

y cuya dirección viene dada por la regla de la mano derecha.[662] Las unidades del campo magnético **H** son por tanto A m^{-1}.

O.2. DEFINICIÓN DE INDUCCIÓN MAGNÉTICA B

La definición de la inducción magnética se obtiene a partir de la ley de Faraday, la cual establece que el movimiento de un imán a velocidad *v* perpendicularmente a un conductor de longitud *l* induce una corriente *i*, cuyo voltaje *V* viene dado por la expresión:

$$V = vlB \qquad \text{(O.2)}$$

en la que B es la denominada inducción magnética y cuyas unidades en el SI son el tesla (T).

O.3. MOMENTO DIPOLAR MAGNÉTICO μ

Los electroimanes al atraer un objeto metálico ejercen indudablemete una fuerza que es fácilmente visualizable. Para evaluar este tipo de fuerzas se recurre al concepto de momento dipolar magnético, el cual no es otra cosa, en el caso de una espira conductora de radio *r*, recorrida por una corriente *i*, que:

$$\mu = i\pi r^2 \qquad \text{(O.3)}$$

[662] La regla de la mano derecha indica la dirección del tercer vector resultado de un producto vectorial de dos vectores. En nuestro caso el pulgar representa la corriente i de corriente continua de polo positivo al polo negativo, y el resto de los dedos la dirección del campo magnético.

Esto es, la corriente por el área de la espira. Por tanto, tiene unidades de A m^2.

En el caso de un solenoide (electroimán), la Expresión (O.3) quedará multiplicada por el número de espiras *n*:

$$\mu = n\, i\, \pi\, r^2 \qquad \text{(O.4)}$$

En realidad, la fuerza ejercida por el electroimán en un punto perpendicular la inducción magnética **B** a distancia *z*, vendrá dada por:

$$F = \frac{\mu\, dB_z}{dz} \qquad \text{(O.5)}$$

en el que μ es el momento dipolar magnético. Dicho de otra forma, se establecerá una diferencia de potencial:

$$\Delta E = \mu\, B \qquad \text{(O.6)}$$

lo cual indica que las unidades del momento dipolar magnético son también de J T^{-1}.

En un imán permanente de magnetita o hematita, el concepto de momento magnético μ es idéntico, aunque en este caso no existe una corriente *i*, sino un momento dipolar magnético producido por innumerables espínes del electrón, en el que las corrientes internas se cancelan unas con otras, dando como resultado únicamente una corriente en la parte externa del imán.[663]

O.4. MAGNETIZACIÓN M

Si normalizamos el momento dipolar magnético por unidad de volumen tenemos la magnetización *M*, la cual responde a las unidades A m^{-1}, que son las mismas que las del campo magnético **H**. Si un material lo sometemos a un campo magnético exterior **H**, éste responde a una magnetización inducida **M** definida por:

$$M = \chi\, H \qquad \text{(O.7)}$$

en la que χ es la susceptibilidad magnética. En general, **H** y **M** tienen la misma dirección y χ es un escalar, pero existen casos en que esta relación se complica.

Denominaremos a un material diamagnético cuando no presenta movimientos de espín desapareados, y la acción del campo magnético **H** actúa sobre los movimientos orbitales de los electrones. En ese caso la susceptibilidad es débil, negativa y no se ve afectada por los cambios de temperatura. Como ejemplos de materiales diamagnéticos tenemos el cuarzo o la calcita. La susceptibilidad magnética del cuarzo dividida por la densidad es $\chi = -0{,}62 \times 10^{-9}\, m^3\, kg^{-1}$.

Una gran mayoría de materiales son de tipo paramagnético, es decir que **H** y **M** tienen la misma dirección y la susceptibilidad magnética es un escalar positivo, que depende del espín de los electrones deapareados. En este caso, la susceptibilidad magnética es inversamente proporcional a la temperatura. Dicho de otro modo, el campo tiende a alinear los momentos de spin, mientras que la temperatura tiende a generar una disposición aleatoria. Para una temperatura que no es la del cero absoluto, llega un momento en que, aunque aumente el campo magnético, ya no es posible

[663] El movimento orbital de los electrones también produce un momento dipolar magnético. A este efecto se le denomina diamagnetismo, y es de naturaleza mucho más débil que el generado por los espines del electrón.

aumentar la magnetización por alineación de espines. En ese instante, decimos que se ha alcanzado la magnetización de saturación M_s.

Por remanencia magnética entendemos la capacidad de un material de retener la magnetización que le ha sido inducida por un campo magnético externo **H**. Los materiales de tipo ferromagnético son capaces de mantener una magnetización **M** una vez retirado el campo magnético **H**. Denominamos temperatura de Curie T_c a aquella a partir de la cual un material ferromagnético pierde sus propiedades y se transforma en un material paramagnético. El término histéresis hace mención a la tendencia de un material a conservar una propiedad en ausencia del estímulo que lo ha provocado. En el caso de la histéresis magnética se entiende la capacidad que tienen ciertos materiales ferromagnéticos de mantener la magnetización una vez retirado el campo magnético. Este fenómeno permite grabar y borrar información en los discos duros magnéticos. El aumento de la magnetización M con el campo magnético H, está caracterizado por el ciclo de histéresis, el cual viene a indicar que, una vez sobrepasada la magnetización de saturación no es posible recuperar el estado inicial de magnetización cero (M=0) para campo magnético cero (H=0). Según el ciclo de histéresis de la Fig.O.1 es necesario aplicar un campo magnético negativo para recuperar la magnetización cero. En la figura también podemos apreciar que, aunque se retire el campo magnético (H=0), la magnetización sigue siendo distinta de cero ($M \neq 0$).

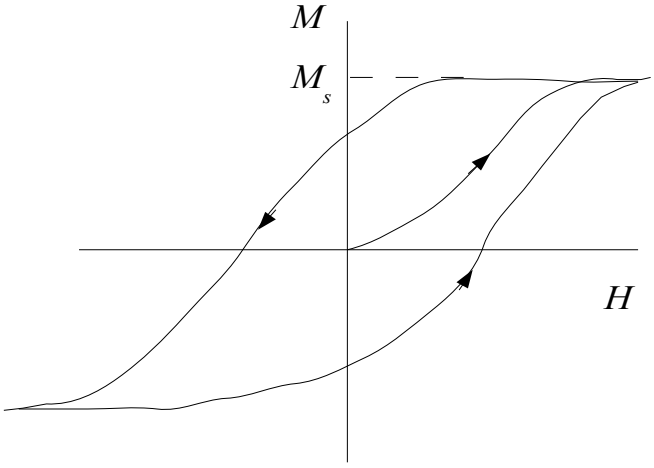


Fig.O.1. Ciclo de histéresis de un material paramagnético

En los materiales ferromangnéticos los espines se orientan paralelamente, aumentando la magnetización considerablemente (como en el hierro). Sin embargo, en algunos casos, y como consecuencia de la estructura cristalina, los espines se orientan antiparalelamente, dando lugar al denominado antiferromagnetismo (como la ilmenita[664]). En este último caso, la magnetización es prácticamente nula. Existen, no obstante, efectos en los que la magnetización no se hace completamente nula, bien porque existen defectos que sustituyen a algunos de los espines, paralelos o antiparalelos, bien porque los espines paralelos y antiparalelos presentan un cierto ángulo (como en la hematita[665]), o bien como consecuencia del denominado efecto del ferrimagnetismo, en el que debido a la estructura cristalina, uno de los espines, paralelos o antiparelelos, tiene una intensidad sistemáticamente menor que el espín contrario (como en la magnetita[666]).

[664] La ilmenita es un oxido de titanio y hierro en estado cristalizado ($FeTiO_3$).

[665] La hematita es un oxido de hierro α-Fe_2O_3. El prefijo α se emplea para distinguir la hematita de otro cristal químicamente idéntico, la maghemita (γ-Fe_2O_3), pero de estructura similar a la magnetita (Fe_3O_4).

[666] La magnetita es un óxido de hierro Fe_3O_4 en el que concurren iones Fe^{2+} y Fe^{3+} formando la disposición del grupo de las denominadas espinelas $A^{2+}B_2^{3+}O_4^{2-}$.

La medida de la susceptibilidad magnética de un material se realiza aprovechando la inducción magnética entre dos solenoides. Supongamos que sometemos al solenoide *A* a una corriente alterna que genera un campo oscilante. Cuando se introduce la muestra el solenoide *B,* el campo magnético oscilante del solenoide *A* genera una corriente de compensación detectable en el solenoide *A*. Calibrando adecuadamente esta corriente de compensación puede deducirse la susceptibilidad magnética de la muestra (Tauxe, 2010).

La medida del punto de Curie requiere una disposición experimental similar a la descrita en el párrafo anterior. En este caso se emplea un solenoide primario *P* independiente y dos secundarios S_1 y S_2 idénticos conectados entre si y concéntricos al solenoide *P.* Cuando el solenoide *P* se somete a una corriente alterna, el milivoltímetro que se encuentra en el circuito de los solenoides secundarios no muestra alteración alguna, puesto que S_1 y S_2 son idénticos. Si ahora introducimos una barrita de material ferromagnético en uno de los solenoides secundarios, el milivoltímetro experimentará un cambio debido a la rotura de simetría entre S_1 y S_2. Si ahora insertamos el material ferromagnético en un horno, conforme se aumente la temperatura, disminuirá el voltaje medido en el milivoltímetro, debido a la pérdida de magnetización. Alcanzado el punto de Curie el voltaje será cero (Cursos de la Universidad Politécnica de Bucarest, 2012).

O.5. RELACIÓN ENTRE LA INDUCCIÓN MAGNÉTICA B EN FUNCIÓN DEL CAMPO MAGNETICO H

Podemos definir dicha relación como:

$$B = \mu_p H$$

en la que μ_p recibe el nombre de permeabilidad magnética, y tiene unidades de H m^{-1} o N A^{-2}. En el vacío $\mu_p = \mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ H m^{-1} se denomina permeabilidad magnética del vacío.[667]

[667] El henrio o henry H es la unidad de inductancia electrica u oposición a un cambio de corriente en un inductor o bobina por la presencia de un campo magnético

REFERENCIAS

Cursos de la Universidad Politécnica de Bucarest (2012) http://www.physics.pub.ro/
Tauxe, L. (2010) Essentials of paleomagnetism. (University of California Press, Berkeley).

Apéndice P

RELATIVIDAD ESPECIAL

Como se ha podido comprobar en el Capítulo 1, los neutrones y los muones son partículas cósmicas secundarias capaces de alcanzar la litosfera, después de la interacción de los protones y rayos γ de altas energías procedentes de la radiación cósmica galáctica primaria con la atmósfera. Las velocidades en que se ven implicadas estas partículas las hace susceptibles de efectos relativistas, como puede ser la prolongación de su vida media, cuando estas se desplazan a velocidades próximas a la de la luz.

Consideremos dos sistemas de referencia: uno fijo, *XYZ*; y otro movil, *X'Y'Z'*, que se desplaza a velocidad *v* a lo largo del eje *X*. En una transformación tipo Galileo, el punto *P* verifica la siguiente relación:

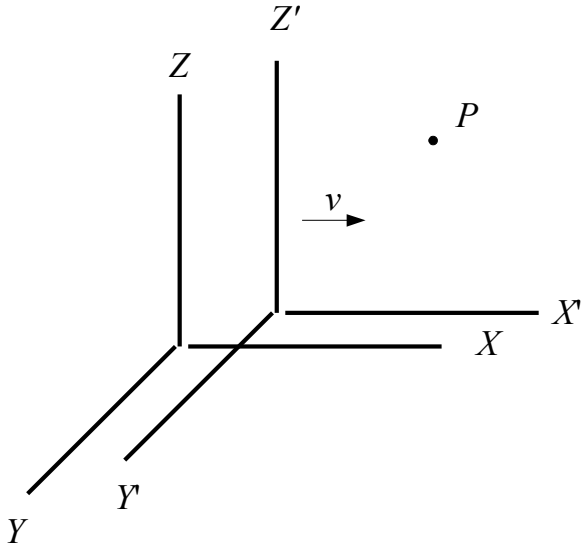


Fig.P.1. Sistemas de referencia *XYZ* (fijo) y *X'Y'Z'* (que se desplaza a velocidad *v* a lo largo del eje X).

$$x' = x - vt \tag{P.1a}$$

$$y' = y \tag{P.1b}$$

$$z' = z \tag{P.1c}$$

$$t' = t \tag{P.1d}$$

Sin embargo, en el caso que el sistema de referencia *X'Y'Z'* se mueva a velocidades relativistas ($v \approx c$), la transformación de Galileo no es válida. En este caso, se verifica la transformación de Lorentz:

$$x' = \gamma(x - vt) \tag{P.2a}$$

$$y' = y \tag{P.2b}$$

$$z' = z \tag{P.2c}$$

$$t' = \gamma(t - vx/c^2) \tag{P.2d}$$

Siendo:

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} \tag{P.3}$$

Bajo este tipo de transformación cualquier partícula en *P* de masa en reposo *m*, tiene por energía cinética en el sistema *X'Y'Z'*

$$E = \gamma mc^2 + mc^2 \tag{P.4}$$

Por otra parte, el tiempo de vida media de la partícula en el sistema *X'Y'Z'* se dilata de forma que:

$$\Delta t' = \gamma \Delta t \tag{P.5}$$

Si además la partícula se mueve con velocidad (u_x,u_y,u_z) respecto al sistema XYZ, respecto al sistema *X'Y'Z'* las velocidades vendrán dadas por:

$$u_x' = \frac{u_x - v}{1 - vu_x/c^2} \tag{P.6a}$$

$$u_y' = \frac{u_y}{\gamma(1 - vu_x/c^2)} \tag{P.6b}$$

$$u_z' = \frac{u_z}{\gamma(1 - vu_x/c^2)} \tag{P.6c}$$

Apéndice Q

ABSORCIÓN LINEAL DE URANIO EN HUESOS. RESOLUCIÓN DEL SISTEMA DE ECUACIONES DIFERENCIALES

Bischoff y col. (1995) han planteado el problema de la datación de huesos mediante series del uranio cuando existe una absorción lineal del uranio con el tiempo por parte de los huesos fósiles. Para ello sugieren la resolución del sistema de ecuaciones diferenciales siguiente:

$$\frac{dN_8}{dt}=P_8-\lambda_8 N_8 \qquad \text{(Q.1a)}$$

$$\frac{dN_4}{dt}=k_1 P_8+\lambda_8 N_8-\lambda_4 N_4 \qquad \text{(Q.1b)}$$

$$\frac{dN_0}{dt}=\lambda_4 N_4-\lambda_0 N_0 \qquad \text{(Q.1a)}$$

Como condiciones iniciales para t=0 se suponen N_8=N_4=N_0=0. Para resolver el sistema de ecuaciones se aplica al sistema la transformada de Laplace, para lo cual hay que emplear la Tabla Q.1.

Tabla Q.1. Transformadas de Laplace de algunas funciones de t necesarias para resolver el sistema de Ecuaciones (Q.1)

***f*(*t*)**	***F*(*s*)**
dN/dt	$sn(s)+N(0)$
C	C/s
$N(t)$	$n(s)$

Después de aplicar la transformada de Laplace al sistema de Ecuaciones (Q.1), éste queda de la siguiente manera:

$$sn_8=\frac{P_8}{s}-\lambda_8 n_8 \qquad \text{(Q.2a)}$$

$$sn_4=\frac{k_1 P_8}{s}+\lambda_8 n_8-\lambda_4 n_4 \qquad \text{(Q.2b)}$$

$$sn_0=\lambda_4 n_4-\lambda_0 n_0 \qquad \text{(Q.2c)}$$

Despejando n_8 en (Q.2a)

$$n_8 = \frac{P_8}{s(s+\lambda_8)} \tag{Q.3}$$

Introduciendo (Q.3) en (Q.2b), obtenemos de despejar n_4:

$$n_4 = \frac{k_1 P_8}{s(s+\lambda_4)} + \frac{\lambda_8 P_8}{s(s+\lambda_8)(s+\lambda_4)} \tag{Q.4}$$

Introduciendo (Q.4) en (Q.2c), obtenemos de despejar n_0:

$$n_0 = \frac{\lambda_4 k_1 P_8}{s(s+\lambda_4)(s+\lambda_0)} + \frac{\lambda_8 \lambda_4 P_8}{s(s+\lambda_8)(s+\lambda_4)(s+\lambda_0)} \tag{Q.5}$$

Tabla Q.2. Transformadas inversas de Laplace de algunas funciones de s necesarias para resolver el sistema (Q.1)

***F*(*s*)**	***f*(*t*)**
$n(s)$	$N(t)$
$\frac{1}{s(s+\lambda)}$	$\frac{1}{\lambda}(1-\mathrm{e}^{-\lambda t})$
$\frac{1}{s(s+\lambda_1)(s+\lambda_2)}$	$\frac{1}{\lambda_1\lambda_2}\left(1-\frac{\lambda_1 \mathrm{e}^{-\lambda_2 t}-\lambda_2 \mathrm{e}^{-\lambda_1 t}}{\lambda_1-\lambda_2}\right)$
$\frac{1}{s(s+\lambda_1)(s+\lambda_2)(s+\lambda_3)}$	$\frac{1}{\lambda_1\lambda_2\lambda_3}\left(1-\frac{\lambda_2\lambda_3 \mathrm{e}^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_1-\lambda_2)(\lambda_1-\lambda_3)}-\frac{\lambda_1\lambda_3 \mathrm{e}^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_2-\lambda_3)(\lambda_2-\lambda_1)}-\frac{\lambda_1\lambda_2 \mathrm{e}^{-\lambda_3 t}}{(\lambda_3-\lambda_2)(\lambda_3-\lambda_1)}\right)$

Aplicando la transformada de Laplace inversa de la Ecuación (Q.3) obtenemos:

$$N_8 = \frac{P_8}{\lambda_8}\left(1-\mathrm{e}^{-\lambda_8 t}\right) \tag{Q.6}$$

la cual, expresada en actividades, es de la forma:

$$A_{238} = P_8\left(1-\mathrm{e}^{-\lambda_8 t}\right) \tag{Q.7}$$

de donde se puede despejar la constante P_8.

$$P_8 = \frac{A_{238}}{1-\mathrm{e}^{-\lambda_8 t}} \tag{Q.8}$$

De la misma forma aplicando la transformada inversa a la Ecuación (Q.4), obtenemos la constante k_1:

$$k_1 = \frac{1-\mathrm{e}^{-\lambda_8 t}}{1-\mathrm{e}^{-\lambda_4 t}}\frac{A_{234}}{A_{238}} - \frac{1}{1-\mathrm{e}^{-\lambda_4 t}}\left(1+\frac{\lambda_8 \mathrm{e}^{-\lambda_4 t}-\lambda_4 \mathrm{e}^{-\lambda_8 t}}{\lambda_4-\lambda_8}\right) \tag{Q.9}$$

Finalmente, aplicando la transformada inversa a (Q.5), obtenemos (3.23) después de sucesivas operaciones.

REFERENCIAS

Bischoff, J.L., Rosenbauer, R.J., Moench, A.F., Ku, T.L. (1995) U-series age equations for uranium assimilation by fossil bones. *Radiochimica Acta* **69**, 127-135.

I. CONSTANTES FÍSICAS Y QUÍMICAS

Número de Avogadro	N_A	$1{,}022\times10^{23}$ mol^{-1}	
Masa electrón	m_e	$9{,}191\times10^{-31}$ kg	
Carga electrón	e	$1{,}602\times10^{-19}$ C	
Velocidad de la luz en el vacío	c	$2{,}998\times10^{8}$ m s^{-1}	
Masa del protón	m_p	$1{,}672\times10^{-27}$ kg	
Masa del neutrón	m_n	$1{,}675\times10^{-27}$ kg	
Magnetón de Bohr	μ_B	$9{,}27\times10^{-24}$ J/T	$9{,}27\times10^{-24}$ A m^2
Constante de Planck	h	$6{,}626\times10^{-34}$ J s	
Constante de Boltzmann	k_B	$1{,}381\times10^{-23}$ J K^{-1}	
Constante de los gases perfectos	R	0,082057 atm L mol^{-1} K^{-1}	8,314472 J mol^{-1} K^{-1}

$$k_B = \frac{R}{N_A}$$

II. TABLA PERIÓDICA DE LOS ELEMENTOS

hidrógeno 1 H 1.0079																		helio 2 He 4.0026
litio 3 Li 6.941	berilio 4 Be 9.0122												boro 5 B 10.811	carbono 6 C 12.011	nitrógeno 7 N 14.007	oxígeno 8 O 15.999	fluor 9 F 18.998	neón 10 Ne 20.180
sodio 11 Na 22.990	magnesio 12 Mg 24.305												aluminio 13 Al 26.982	silicio 14 Si 28.086	fósforo 15 P 30.974	azufre 16 S 32.065	cloro 17 Cl 35.453	argón 18 Ar 39.948
potasio 19 K 39.098	calcio 20 Ca 40.078		scandio 21 Sc 44.956	titanio 22 Ti 47.867	vanadio 23 V 50.942	cromo 24 Cr 51.996	manganeso 25 Mn 54.938	hierro 26 Fe 55.845	cobalto 27 Co 58.933	níquel 28 Ni 58.693	cobre 29 Cu 63.546	zinc 30 Zn 65.39	galio 31 Ga 69.723	germanio 32 Ge 72.61	arsénico 33 As 74.922	selenio 34 Se 78.96	bromo 35 Br 79.904	kriptón 36 Kr 83.80
rubidio 37 Rb 85.468	estroncio 38 Sr 87.62		itrio 39 Y 88.906	zirconio 40 Zr 91.224	niobio 41 Nb 92.906	molibdeno 42 Mo 95.94	tecnecio 43 Tc [98]	rutenio 44 Ru 101.07	rodio 45 Rh 102.91	paladio 46 Pd 106.42	plata 47 Ag 107.87	cadmio 48 Cd 112.41	indio 49 In 114.82	estaño 50 Sn 118.71	antimonio 51 Sb 121.76	teluro 52 Te 127.60	yodo 53 I 126.90	xenón 54 Xe 131.29
cesio 55 Cs 132.91	bario 56 Ba 137.33	57-70 *	lutecio 71 Lu 174.97	hafnio 72 Hf 178.49	tantalio 73 Ta 180.95	wolframio 74 W 183.84	renio 75 Re 186.21	osmio 76 Os 190.23	iridio 77 Ir 192.22	platino 78 Pt 195.08	oro 79 Au 196.97	mercurio 80 Hg 200.59	talio 81 Tl 204.38	plomo 82 Pb 207.2	bismuto 83 Bi 208.98	polonio 84 Po [209]	astato 85 At [210]	radón 86 Rn [222]
francio 87 Fr [223]	radio 88 Ra [226]	89-102 * *	lawrencio 103 Lr [262]	rutherfordio 104 Rf [261]	dubnio 105 Db [262]	seaborgio 106 Sg [266]	bohrio 107 Bh [264]	hassio 108 Hs [269]	meitnerio 109 Mt [268]									

* Serie del lantano	lantano 57 La 138.91	cerio 58 Ce 140.12	praseodimio 59 Pr 140.91	neodimio 60 Nd 144.24	promecio 61 Pm [145]	samario 62 Sm 150.36	europio 63 Eu 151.96	gadolinio 64 Gd 157.25	terbio 65 Tb 158.93	disprosio 66 Dy 162.50	holmio 67 Ho 164.93	erbio 68 Er 167.26	tulio 69 Tm 168.93	iterbio 70 Yb 173.04
* * Serie del actinio	actinio 89 Ac [227]	torio 90 Th 232.04	protactinio 91 Pa 231.04	uranio 92 U 238.03	neptunio 93 Np [237]	plutonio 94 Pu [244]	americio 95 Am [243]	curio 96 Cm [247]	berkelio 97 Bk [247]	californio 98 Cf [251]	einstenio 99 Es [252]	fermio 100 Fm [257]	mendelevio 101 Md [258]	nobelio 102 No [259]

III. CAMBIO DE UNIDADES

Presión	1 atm	1,01325 bar	760 Torr (mmHg)	101325,03 Pa
Energía	1 J	0,239 cal	$6{,}242\times10^{18}$ eV	
Tiempo	1 a	365,25 d	$3{,}155\times10^{7}$ s	
Actividad radiactiva	1 pCi	2,22 dpm	0,037 Bq	

(i) Conversión de la concentración de un gas noble en 10^{-8} cm^3 STP g^{-1} a at g^{-1}

$$C[\mathrm{at\,g^{-1}}]=\frac{N_\mathrm{A}}{RT}C[\mathrm{cm^3\,STP\,g^{-1}}]=\frac{6{,}022\times10^{23}}{0{,}082057\times273{,}15\times10^{3}}C[\mathrm{cm^3\,STP\,g^{-1}}]$$

$$C[\mathrm{at\,g^{-1}}]=2{,}687\times10^{11}C[10^{-8}\,\mathrm{cm^3\,STP\,g^{-1}}]$$

(ii) Conversion de una muestra radiactiva en dpm kg^{-1} en at g^{-1} ($5{,}2596\times10^{11}$ son los min en 1 Ma):

$$C[\mathrm{at\,g^{-1}}]=\frac{A[\mathrm{dpm\,kg^{-1}}]}{\lambda}=\frac{5{,}2596\times10^{11}}{\ln(2)\times1000}\times A[\mathrm{dpm\,kg^{-1}}]\times T_{1/2}[\mathrm{Ma}]$$

(iii) Conversion de la concentración en μg g^{-1} a at g^{-1}:

$$C[\mathrm{at\,g^{-1}}]=\frac{C[\mu\mathrm{g\,g^{-1}}]\times N_A\times p_{nat}}{P_\mathrm{at}\times10^{6}}$$

(iv) Conversión de la concentración de un gas noble en μL STP g^{-1} a at g^{-1}

$$C[\mathrm{at\,g^{-1}}]=\frac{C[\mu\mathrm{L\,STP\,g^{-1}}]\times N_A}{22{,}4\times10^{6}}=2{,}687\times10^{16}C[\mu\mathrm{L\,STP\,g^{-1}}]$$

IV. PUNTOS DE FUSIÓN Y EBULLICIÓN DE LOS ELEMENTOS

Elemento	Temperatura fusión (ºC)	Temperatura ebullición (ºC)
H	-259,14	-252,87
He	-272,0	-268,6
Be	1278	2970
B	2300	2550
C	3500	4827
N	-209,9	-195,8
O	-218,4	-183,0
F	-219,62	-188,14
Ne	-248,6	-246,1
Mg	650	1107
Al	660,4	2467
Si	1410	2355
P	44,1	280,0
S	112,8	444,6
Cl	-100,98	-34,6
Ar	–189,3	-186,0
Ca	839	1484
Sc	1539	2832
Ti	1660	3287
V	1890	3380
Cr	1857	2672
Mn	1245	1962
Fe	1535	2750
Co	1495	2870
Ni	1453	2732
Cu	1083	1567
Zn	419,6	907
Kr	-157,2	-153,4
Ru	2250	3900
Rh	1966	3727
Pd	1552	2927
Ag	961,9	2212
Xe	-111,9	-108,1
W	3410	5660
Pt	1772	3827
Au	1064	2807
Hg	-38,87	356,58

V. PESOS ATÓMICOS

El peso molecular de cualquier molécula puede calcularse directamente visitando, por ejemplo, uno de los sitios web:

http://www.lenntech.com/calculators/molecular/molecular-weight-calculator.htm
http://www.chem.tamu.edu/class/majors/commonfiles/molmasscal.htm
http://www-jmg.ch.cam.ac.uk/tools/magnus/MolWeight.html
http://www.chemicalaid.com/tools/molarmass.php

Elemento	Peso atómico	Elemento	Peso atómico	Elemento	Peso atómico
Aluminio	26,9815	Fósforo	30,9738	Plata	107,870
Antimonio	121,75	Gadolinio	157,25	Platino	195,09
Argón	39,948	Galio	69,72	Plomo	207,19
Arsénico	74,9216	Germanio	72,59	Potasio	39,102
Azufre	32,064	Hafnio	178,49	Praseodimio	140,907
Bario	137,34	Helio	4,0026	Renio	186,2
Berilio	9,0122	Hidrógeno	1,00797	Rodio	102,905
Bismuto	208,980	Hierro	55,847	Rubidio	85,47
Boro	10,811	Holmio	164,93	Rutenio	101,07
Bromo	79,909	Indio	114,82	Samario	150,35
Cadmio	112,40	Iridio	192,2	Selenio	78,96
Calcio	40,08	Iterbio	173,04	Silicio	28,086
Carbono	12,01115	Itrio	88,905	Sodio	22,9898
Cerio	140,12	Lantano	138,91	Talio	204,37
Cesio	132,905	Litio	6,939	Tántalo	180,948
Cinc	65,37	Lutecio	174,97	Teluro	127,60
Circonio	91,22	Magnesio	24,312	Terbio	158,92
Cloro	35,453	Manganeso	54,9380	Titanio	47,90
Cobalto	58,9332	Mercurio	200,59	Torio	232,038
Cobre	63,54	Molibdeno	95,94	Tulio	168,934
Criptón	83,80	Neodimio	144,24	Uranio	238,03
Cromo	51,996	Neón	20,183	Vanadio	50,942
Disprosio	162,50	Niobio	92,906	Wolframio	183,85
Erbio	167,26	Níquel	58,71	Xenón	131,30
Escandio	44,956	Nitrógeno	14,0067	Yodo	126,9044
Estaño	118,69	Oro	169,967		
Estroncio	87,62	Osmio	190,2		
Europio	151,96	Oxígeno	15,9994		
Flúor	18,9984	Paladio	106,4		

VI. PREFIJOS

Prefijo	Símbolo	Valor
zetta	Z	10^{21}
exa	E	10^{18}
peta	P	10^{15}
tera	T	10^{12}
giga	G	10^{9}
mega	M	10^{6}
kilo	k	10^{3}
hecto	h	10^{2}
deca	da	10
deci	d	10^{-1}
centi	c	10^{-2}
mili	m	10^{-3}
micro	μ	10^{-6}
nano	n	10^{-9}
pico	p	10-^{12}
femto	f	10^{-15}
atto	a	10^{-18}
zepto	z	10^{-21}

VII. ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO

Tipo de radiación	Intervalo de longitud de onda (m)	Intervalo de frecuencia (Hz)
Rayos gamma	$<10^{-11}$	$>3\times10^{19}$
Rayos x	10^{-11}-10^{-8}	3×10^{19}-3×10^{16}
Ultravioleta	10^{-8}-$3{,}8\times10^{-7}$	3×10^{16}-$7{,}9\times10^{14}$
Visible	$3{,}8\times10^{-7}$-$7{,}8\times10^{-7}$	$7{,}9\times10^{14}$-$3{,}8\times10^{14}$
Infrarrojo	$7{,}8\times10^{-7}$-0,3	$3{,}8\times10^{14}$-10^{9}
Microondas	0,3-1	10^{9}-3×10^{8}
Radio	>1	$>3\times10^{8}$

VIII. LONGITUD DE ONDA DE LOS COLORES

Color	Intervalo de longitud de onda (nm)
Violeta	380-450
Azul	450-495
Verde	495-570
Amarillo	570-590
Naranja	590-620
Rojo	620-750

IX. EONES

Eon	Intervalo (Ga)
Fanerozoico	0-0,543
Poterozoico	0,543-2,5
Arcaico	2,5-3,8
Hadeico	3,8-4,57

X. EDADES

Edad		Periodo (a)
Edad de Piedra	Paleolitico Inferior	2.800.000-127.000
	Paleolítico Medio	127.000-40.000
	Paleolítico Superior	40.000-12.000
	Mesolítico	12.000-9.000
	Neolítico	9.000-8.000
Edad del Cobre		8.000-5.000
Edad del Bronze		5.000-3.500
Edad de Hierro		3.500-3.000
Edad Antigua		3.000 a.C.-476 d.C.
Edad Media		476 d.C.-1.453 d.C.
Edad Moderna		1.453 d.C.-1.789 d.C.
Edad Contemporanea		1.789 d.C.-hoy

XI. ERAS Y PERIODOS GEOLÓGICOS

Era	Periodo	Época	Intervalo (Ma)
Cenozoico	Cuaternario	Holoceno	0-0,0117
		Pleistoceno	0,0117-2,59
	Neogeno	Plioceno	2,59-5,32
		Mioceno	5,32-23,03
	Paleógeno	Oligoceno	23,03-33,7
		Eoceno	33,7-55,8
		Paleoceno	55,8-65,5
Mesozoico	Cretácico		65,5-145,5
	Jurásico		145,5-199,6
	Triásico		199,6-251,0
Paleozoico	Pérmico		251,0-299,0
	Carbonífero		299,0-359,2
	Devónico		359,2-416,0
	Silúrico		416,0-443,7
	Ordovícico		443,7-488,3
	Cámbrico		488,3-542,0
Neoproterozoico			542,0-1.000
Mesoproterozoico			1.000-1.600
Paleoproterozoico			1.660-2.500
Neoarcaico			2.500-2.800
Mesoarcaico			2.800-3.200
Paleoarcaico			3.200-3.600
Eoarcaico			3.600-4.000

XII. CULTURAS PALEOLÍTICAS

Cultura	Localización	Periodo (a)
Achelense	Africa-Europa	1.500.000-180.000
Musteriense	Europa	125.000-40.000
Auriñaciense	Europa	40.000-30.000
Gravetiense	Europa	30.000-24.000
Solutrense	Europa	24.000-18.000
Magdaleniense	Europa	18.000-12.000
Aziliense	Europa	12.000-10.000
Clovis	América	11.500-11.000
Folsom	América	11.000-10.000

XIII. GLACIACIONES

Glaciación Alpina	Glaciación Mar del Norte	Glaciación Norteamérica	Periodo (a)
Biber			2.500.000-2.350.000
Donau			2.000.000-1.800.000
Günz	Menap	Nebraska	1.100.000-750.000
Mindel	Elster	Kansas	580.000-450.000
Riss	Saale	Illinois	200.000-140.000
Würm	Weichsel	Wisconsin	80.000-10.000
Interglaciación Alpina	**Interglaciación Mar del Norte**		**Periodo (a)**
Biber-Donau			2.350.000-2.000.000
Donau-Günz			1.800.000-1.100.000
Grünz-Mindel	Cromer		750.000-580.000
Midel-Riss	Holdstein		450.000-200.000
Riss-Würm	Eem		140.000-80.000

XIII. AREA DE LA COLA DE LA DISTRIBUCIÓN NORMAL

z	$P(z)$	z	$P(z)$
0,0	0,5000	2,1	0,0179
0,1	0,4602	2,2	0,0139
0,2	0,4207	2,3	0,0107
0,3	0,3821	2,4	0,00820
0,4	0,3446	2,5	0,00621
0,5	0,3085	2,6	0,00466
0,6	0,2743	2,7	0,00347
0,7	0,2420	2,8	0,00256
0,8	0,2119	2,9	0,00187
0,9	0,1841	3,0	0,00135
1,0	0,1587	3,1	0,000968
1,1	0,1357	3,2	0,000687
1,2	0,1151	3,3	0,000483
1,3	0,0968	3,4	0,000337
1,4	0,0808	3,5	0,000233
1,5	0,0668	3,6	0,000159
1,6	0,0548	3,7	0,000108
1,7	0,0446	3,8	0,0000723
1,8	0,0359	3,9	0,0000481
1,9	0,0287		
2,0	0,0228		

XIV. MAGNITUDES ASTRONÓMICAS

Radio ecuatorial	6.378 km
Radio polar	6.357 km
Volumen de la Tierra	$1{,}083\times10^{21}$ m^3
Masa de la Tierra	$5{,}9722\times10^{24}$ kg
Campo geomagnético (superficie Tierra)	25.000-65.000 nT
Distancia Tierra-Sol	149.597.870 km
Distancia Tierra-Luna	384.400 km

XV. ABUNDANCIA ISOTÓPICA

^{1}H	99,985%	^{46}Ti	8,2%	^{83}Kr	11,5%
^{2}H	0,0148%	^{47}Ti	7,4%	^{84}Kr	57,0%
^{3}He	0,000137%	^{48}Ti	73,7%	^{86}Kr	17,3%
^{4}He	99,999863%	^{49}Ti	5,4%	^{85}Rb	72,17%
^{6}Li	7,5%	^{50}Ti	5,2%	^{87}Rb	27,83%
^{7}Li	92,5%	^{50}V	0,250%	^{84}Sr	0,56%
^{9}Be	100%	^{51}V	99,750%	^{86}Sr	9,8%
^{10}B	19,8%	^{50}Cr	4,35%	^{87}Sr	7,0%
^{11}B	80,2%	^{52}Cr	83,79%	^{88}Sr	82,6%
^{12}C	98,89%	^{53}Cr	9,50%	^{89}Y	100%
^{13}C	1,11%	^{54}Cr	2,36%	^{90}Zr	51,5%
^{14}N	99,63%	^{55}Mn	100%	^{91}Zr	11,2%
^{15}N	0,366%	^{54}Fe	5,8%	^{92}Zr	17,1%
^{16}O	99,76%	^{56}Fe	91,8%	^{94}Zr	17,4%
^{17}O	0,038%	^{57}Fe	2,15%	^{96}Zr	2,80%
^{18}O	0,204%	^{58}Fe	0,29%	^{93}Nb	100%
^{19}F	100%	^{59}Co	100%	^{92}Mo	14,8%
^{20}Ne	90,51%	^{58}Ni	68,3%	^{94}Mo	9,3%
^{21}Ne	0,27%	^{60}Ni	26,1%	^{95}Mo	15,9%
^{22}Ne	9,22%	^{61}Ni	1,13%	^{96}Mo	16,7%
^{23}Na	100%	^{62}Ni	3,59%	^{97}Mo	9,6%
^{24}Mg	78,99%	^{64}Ni	0,91%	^{98}Mo	24,1%
^{25}Mg	10,00%	^{63}Cu	69,2%	^{100}Mo	9,6
^{26}Mg	11,01%	^{65}Cu	30,8%	^{96}Ru	5,5%
^{27}Al	100%	^{64}Zn	48,6%	^{98}Ru	1,86%
^{28}Si	92,23%	^{66}Zn	27,9%	^{99}Ru	12,7%
^{29}Si	4,67%	^{67}Zn	4,10%	^{100}Ru	12,6%
^{30}Si	3,10%	^{68}Zn	18,8%	^{101}Ru	17,0%
^{31}P	100%	^{70}Zn	0,62%	^{102}Ru	31,6%
^{32}S	95,02%	^{69}Ga	60,1%	^{104}Ru	18,7%
^{33}S	0,75%	^{71}Ga	39,9%	^{103}Rh	100%
^{34}S	4,21%	^{70}Ge	20,5%	^{102}Pd	1,0%
^{36}S	0,017%	^{72}Ge	27,4%	^{104}Pd	11,0%
^{35}Cl	75,77%	^{73}Ge	7,8%	^{105}Pd	22,2%
^{37}Cl	24,23%	^{74}Ge	36,5%	^{106}Pd	27,3%
^{36}Ar	0,337%	^{76}Ge	7,8%	^{108}Pd	26,7%
^{38}Ar	0,063%	^{75}As	100%	^{110}Pd	11,8%
^{40}Ar	99,60%	^{74}Se	0,87%	^{107}Ag	51,83%
^{39}K	93,26%	^{76}Se	9,0%	^{109}Ag	48,17%
^{40}K	0,0117%	^{77}Se	7,6%	^{106}Cd	1,25%
^{41}K	6,73%	^{78}Se	23,5%	^{108}Cd	0,89%
^{40}Ca	96,94%	^{80}Se	49,8%	^{110}Cd	12,5%
^{42}Ca	0,649%	^{82}Se	9,2%	^{111}Cd	12,8%
^{43}Ca	0,135%	^{79}Br	50,69%	^{112}Cd	24,1%
^{44}Ca	2,09%	^{81}Br	49,31%	^{113}Cd	12,2%
^{46}Ca	0,0035%	^{78}Kr	0,356%	^{114}Cd	28,7%
^{48}Ca	0,187%	^{80}Kr	2,27%	^{116}Cd	7,5%
^{45}Sc	100%	^{82}Kr	11,6%	^{113}In	4,3%

^{115}In	95,7%	^{144}Nd	23,8%	^{177}Hf	18,6%
^{112}Sn	1,01%	^{145}Nd	8,3%	^{178}Hf	27,1%
^{114}Sn	0,67%	^{146}Nd	17,2%	^{179}Hf	13,7%
^{115}Sn	0,38%	^{148}Nd	5,7%	^{180}Hf	35,2%
^{116}Sn	14,8%	^{150}Nd	5,6%	^{180}Ta	0,0123%
^{117}Sn	7,75%	^{144}Sm	3,1%	^{181}Ta	99,9877%
^{118}Sn	24,3%	^{147}Sm	15,1%	^{180}W	0,13%
^{119}Sn	8,6%	^{148}Sm	11,3%	^{182}W	26,3%
^{120}Sn	32,4%	^{149}Sm	13,9%	^{183}W	14,3%
^{122}Sn	4,56%	^{150}Sm	7,4%	^{184}W	30,7%
^{124}Sn	5,64%	^{152}Sm	26,6%	^{186}W	28,6%
^{121}Sb	57,3%	^{154}Sm	22,6%	^{185}Re	37,40%
^{123}Sb	42,7%	^{151}Eu	47,9%	^{187}Re	62,60%
^{120}Te	0,091%	^{153}Eu	52,1%	^{184}Os	0,018%
^{122}Te	2,5%	^{152}Gd	0,20%	^{186}Os	1,6%
^{123}Te	0,89%	^{154}Gd	2,1%	^{187}Os	1,6%
^{124}Te	4,6%	^{155}Gd	14,8%	^{188}Os	13,3%
^{125}Te	7,0%	^{156}Gd	20,6%	^{189}Os	16,1%
^{126}Te	18,7%	^{157}Gd	15,7%	^{190}Os	26,4%
^{128}Te	31,7%	^{158}Gd	24,8%	^{192}Os	41,0%
^{130}Te	34,5%	^{160}Gd	21,8%	^{191}Ir	37,3%
^{127}I	100%	^{159}Tb	100%	^{193}Ir	62,7%
^{124}Xe	0,096%	^{156}Dy	0,057%	^{190}Pt	0,013%
^{126}Xe	0,090%	^{158}Dy	0,100%	^{192}Pt	0,78%
^{128}Xe	1,92%	^{160}Dy	2,3%	^{194}Pt	32,9%
^{129}Xe	26,4%	^{161}Dy	19,0%	^{195}Pt	33,8%
^{130}Xe	4,1%	^{162}Dy	25,5%	^{196}Pt	25,3%
^{131}Xe	21,2%	^{163}Dy	24,9%	^{198}Pt	7,2%
^{132}Xe	26,9%	^{164}Dy	28,1%	^{197}Au	100%
^{134}Xe	10,4%	^{165}Ho	100%	^{196}Hg	0,15%
^{136}Xe	8,9%	^{162}Er	0,14%	^{198}Hg	10,0%
^{133}Cs	100%	^{164}Er	1,56%	^{199}Hg	16,8%
^{130}Ba	0,106%	^{166}Er	33,4%	^{200}Hg	23,1%
^{132}Ba	0,101%	^{167}Er	22,9%	^{201}Hg	13,2%
^{134}Ba	2,42%	^{168}Er	27,1%	^{202}Hg	29,8%
^{135}Ba	6,59%	^{170}Er	14,9%	^{204}Hg	6,9%
^{136}Ba	7,85%	^{169}Tm	100%	^{203}Tl	29,5%
^{137}Ba	11,2%	^{168}Yb	0,135%	^{205}Tl	70,5%
^{138}Ba	71,7%	^{170}Yb	3,1%	^{204}Pb	1,42%
^{138}La	0,089%	^{171}Yb	14,4%	^{206}Pb	24,1%
^{139}La	99,911%	^{172}Yb	21,9%	^{207}Pb	22,1%
^{136}Ce	0,190%	^{173}Yb	16,2%	^{208}Pb	52,3%
^{138}Ce	0,254%	^{174}Yb	31,6%	^{209}Bi	100%
^{140}Ce	88,5%	^{176}Yb	12,6%	^{232}Th	100%
^{142}Ce	11,1%	^{175}Lu	97,39%	^{234}U	0,0054%
^{141}Pr	100%	^{176}Lu	2,61%	^{235}U	0,720%
^{142}Nd	27,2%	^{174}Hf	0,16%	^{238}U	99,275%
^{143}Nd	12,2%	^{176}Hf	5,2%		

XVI. DATACIÓN CON RADIONUCLEIDOS DE ORIGEN COSMOGÉNICO (ATMÓSFERA)

Radioisótopo	$T_{1/2}$ (a)	Lapso teórico de datación 1-99% (a)	Métodos de medida	Tipo muestra	Error(*) (%)
^{14}C	5.730	83-38.100	PC LSC AMS	Muestras orgánicas (hueso, pelo, madera, turba, carbón vegetal). Muestras carbonatadas (moluscos, foraminifera, coral). Aceros. Enfoscado cal. Aguas.	2% (AMS) 9% (PC) 10% (LSC)
^{3}H	12,43	0,18-82,5	MS ($^{3}H/^{3}He$) PC(^{3}H) LSC(^{3}H)	Aguas.	10%
^{36}Cl	301.000	4.460-2.000.000	MS	Aguas fósiles de acuiferos.	10-16%
^{39}Ar	269	40,9-1.790	PC AMS ATTA	Aguas marinas y hielo.	15-25% (PC)
^{81}Kr	229.000	3.320-1520.000	AMS ATTA	Aguas.	15%
^{129}I	15.700.000	228.000-104.000.000	NAA AMS	Aguas.	10-20%
^{32}Si	172	2,5-1.100	LSC PIPS PC	Aguas. Diatomeas. Radiolarias. Esponjas silíceas.	7-16%
^{10}Be	1.360.000	22.000-10.000.000	AMS SIMS	Sedimentos de lagos y mares a partir de diatomeas. Nódulos polimetálicos. Suelos arcillosos.	15%
$^{10}Be/^{36}Cl$			AMS	Hielos	10%
^{26}Al	717.000	10.000-4.700.000	AMS SIMS	Sedimentos de lagos y mares a partir de diatomeas	15%
$^{26}Al/^{10}Be$			AMS	Sedimentos de lagos y mares a partir de diatomeas	10%

(*) Los errores dependen de múltiples factores: la edad de la muestra, las características del equipo, la preparación de la muestra, su calidad. El valor aportado en la tabla debe interpretarse dentro de un contexto cualitativo y como valor comparable a otros métodos de datación.

XVII. DATACIÓN CON RADIONUCLEIDOS DE ORIGEN COSMOGÉNICO (LITOSFERA)

Isótopo	Lapso de datación (a)	Métodos de medida	Tipo muestra	Error(*) (%)
$^{26}Al/^{10}Be$	100.000-5.000.000	AMS	Cuarzo	10%
^{14}C	500-25.000	AMS	Cuarzo, rocas carbonatadas, hielo.	10%
^{36}Cl	5.000-400.000	AMS	Calcio y potasio (rocas carbonatadas, basaltos, feldespatos)	15%
^{41}Ca	Fase experimental	AMS RIMS ATTA	Calcio	
^{53}Mn	Fase experimental	AMS	Piroxeno	
^{3}He		MS	Olivino, piroxeno	
^{21}Ne		MS	Cuarzo, olivino	

(*) Los errores dependen de múltiples factores: la edad de la muestra, las características del equipo, la preparación de la muestra, su calidad. El valor aportado en la tabla debe interpretarse dentro de un contexto cualitativo y como valor comparable a otros métodos de datación.

LIBROS CONSULTADOS

Aitken, M.J. "An introduction to optical dating" (Oxford Science Publications, Oxford University Press, 1998).
Allegre, C.J. "Isotope Geology" (Cambridge University Press, 2007).
Benton, M.J., Harper, D.A.T. " Introduction to Paleobiology and the fossil record" (Wiley-Blackwell, 2009).
Carbonell, E. "Hominidos, las primeras ocupaciones de los continentes" (Arial, 2005)
Clark, I.D. "Environmental isotopes in hydrologeology" (CRC Press, 1997).
Dicking, A.P. "Radiogenic isotope geology" (Cambridge University Press, 2005).
Faure, G., Mensing, T.M. "Isotopes. Principles and Applications" (John Wiley and Sons, 2005).
Fleming, S. "Thermoluminescence techniques in Archaeology" (Oxford Science Publications, Claredon Press, 1979)
Gibert, J. "El hombre de Orce" (Almuzara, 2004).
Growlett, J. "Arqueología de las primeras culturas" (Ediciones Folio, 2007).
Griffiths, A.J., Miller, J.H., Suzuki, D.T., Lewontin, R.C., Gelbart, W.M. "Genética" (McGraw Hill, 2002).
Haibo, Z. Quantitative Geochemistry (Imperial College Press, London, 2007).
Havey, D. "Química analítica moderna" (McGraw Hill, 2000).
Herz, N., Garrison, E.G. "Geological Methods for Archaeology" (Oxford University Press, 1998).
Hoffmann, E., Stroobant, V. "Mass spectrometry" (John Wiley & Sons, 2007).
Holland, H.D., Turekian, K.K. "Radioactive Geochronometry" (Academic Press, 2011).
Hortola, P. "Datación por racemización de aminoácidos. Principios, técnicas y aplicaciones" (Edicions de la Universitat de Barcelona, 1998).
Ikeya, M. "Applied electron spin resonance: ESR dating, dosimetry and microscopy" (World Scientific Publishing, 1993).
Kendall, C. McDonnell, J.J. "Isotope tracers in catchment hydrology" (Elsevier, 1999).
Kittel, C. "Introduction to solid state physics" (John Wiley & Sons, 1996).
L'Annunziata M.F. "Radioactivity Analysis" (Academic Press, 2003).
Lopez Calderón, M.C. "Catálogo de la sección de instrumentos nauticos y científicos del Museo Naval de Madrid" (Ministerio de Defensa, Museo Naval, 1996).
Manyrin, B.A., Tolstikhin, L.N. "Helium isotopes in nature" (Elsevier, 1984).
Morcillo, J. "Temas básicos de química" (Alhambra Universidad, 1984).
Mottana, A., Crespi, R., Liborio, G. "Guia de minerales y rocas" (Grijalbo, 1975).
Pagonis, V., Kitis, G., Furetta, C. "Numerical and practical exercises in thermoluminescence" (Springer, 2006).
Press, H.W., Teukolsky, S.A., Vetterling, W.T., Flannery, B.P. "Numerical Recipes" (Cambridge University Press, 2007).
Stacey, F.D., Davis, P.M. "Physics of the Earth" (Cambridge University Press, 2009).
Tauxe, L. "Essentials of paleomagnetism" (University of California Press, 2010).
Walker, M. "Quaternary dating methods" (John Wiley & Sons, The Atrium, 2005).
Wallace, D.C. "Thermodynamics of crystals" (Dover, 1997).

LIBROS DIVULGACIÓN CIENTÍFICA CONSULTADOS

Allegre, C. "Las iras de la Tierra" (Alianza Editorial, 1992).
Arsuaga, J.L., Martínez, I. "La especie elegida" (Debolsillo, 2000).
Estevez, J. "Catástrofes de la prehistoria" (Bellaterra, 2005).
Keppler, E. "Sol, lunas y planetas" (Biblioteca Científica Salvat, 1994).
Martínez, I., Arsuaga, J.L. "Amalur, del átomo a la mente" (Temas de Hoy, 2002).
Radvanyi, P., Bodry, M. "La radiactividad artificial" (Biblioteca Científica Salvat, 1995).

TESIS CONSULTADAS

Aumer, R.A. "Calibration of low energy production of ^{36}Cl and the creation of an exposure age calculator" (Ph.D., New Mexico Institute of Mining and Technology, Socorro, New Mexico, 2010).

Beyerle, U. "Groundwater dynamics paleoclimate and noble gases" (Ph.D., Swiss Federal Institute of Technology Zürich, 1999).

Blair, M.W. " Development of optically stimulated luminescence dating techniques for application to Terrestrial and Martian studies" (Ph.D., Oklahoma State University, 1999).

Buraglio, N. "Accelerator mass spectrometry of ^{129}I and its applications in natural water systems" (Ph.D., Faculty of Science and Technology, Uppsala, 2000).

Campos Egea, R. "Estudio geológico y gravimétrico de los granitoides de la antiforma de Cáceres: aplicación a la exploración de yacimientos minerales" (Ph.D., Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Geológicas, 1998).

Campos, S.S. "Novo método de preparação de amostras para aplicação em dosimetria retrospectiva e datação" (Ph.D., Univesidade Federal de Sergipe, Sao Cristóvão, 2011).

Carroll, M. "Quantitative estimates of time-averaging in brachiopod shell accumulations from a Holocene tropical shelf (SW Brazil)" (Ph.D., Virginia Polytechnic Institute, 2001).

Cecil, M.R. "Development and application of geochronometric techniques to the study of Sierra Nevada uplift and the dating of authigenic sediments" (Ph.D., University of Arizona, 2009).

Coggon, J.A. "Application of the ^{190}Pt-^{186}Os isotope decay system to dating platinum-group minerals (Ph.D., Durham University, 2010).

Dugan, B. "New production rate estimates for in situ cosmogenic ^{14}C from Lake Bonneville, Utah, and Northwestern Scotland (Ph.D., University of Arizona, 2008).

Earl, J.L. "X-ray fluorescence rubidium:strontium age determinations of minerals from the southern California Batholith" (Ph.D. Thesis, Faculty of San Diego State College, 1966).

Fabryka-Martin J.T. "Production of radionuclides in the earth and their hydrogeologic significance, with emphasis on chlorine-36 and iodine-129" (Ph.D., University of Arizona, Tucson, 1988).

Ginsburg, C.N.C. "Evaluating global positioning system (GPS). Accuracy and precision among receivers (Ph.D., Texas Tech University, 2002).

Gliganic, L.A. " Optically and infrared stimulated luminescence investigations of the Middle and Later Stone Age East Africa" (Ph.D., University of Wollongong, 2011).

Hoekstra, S. "Atom trap trace analysis of calcium isotopes" (Ph.D., Rijksuniversiteit Groningen, 2005).

Kollar, D. "Neutron cross sections and interactions of cosmic ray particles with terrestrial and extraterrestrial matter" (Ph.D., Faculty of Mathematics, Physics and Informatics, Comenius University, Bratislava, 2003).

Mai, K. "Production rates of ^{36}Cl in basalts from the calibration site of Fuerteventura, Canary Islands" (Ph.D., Universiteit Utrecht, 2009).

Michlmayr, L. "Isobar separation with post-stripping for the measurement of cosmogenic ^{10}Be at VERA (Ph.D., Vienna University, 2007).

Naysmith, P. "Extraction and measurement of cosmogenic in situ ^{14}C from quartz (PhD., University of Glasgow, 2007).

Pearce, S.J. "Inversion of cosmogenic nuclide data from iron meteorites" (Ph.D., University of British Columbia, 1981).

Petersson, A. "Zircon U-Pb, Hf and O isotope constraints on the growth versus recycling of continental crist in the Grenville orogen, Ohio, USA. (Ph.D., Lund University, 2010).

Robar, J.L. "Film dosimetry and three-dimensional verification of conformal dose dsitributions in stereotactic radiosurgery (Ph.D., University of British Columbia, 2000).

Rooney, A. " Re-Os geochronology and geochemistry of Proterozoic sedimentary successions. (Ph.D., Durham University, 2011).

Rosenberg, B. "K-Ar dating and mineralogical analysis of illite-rich rocks in the Champlain Valley: and investigation of post-Taconian fluid-driven alteration" (Ph.D., Middlebury College, Vermont, 2011).

Sandström, B. "Low temperature evolution in Forsmark, Central Sweden" (Ph.D., Göteborg University, 2006).

Thiel, C. "On the applicability of post-IR IRSL dating to different environments" (Ph.D., Frien Universität Berlin, 2011)

Thomsen, K.J. "Optically stimulated luminescence techniques in retrospective dosimetry using single grains of quartz extracted from unheated materials (Ph.D., University of Copenhagen, 2004).

Urvizu Gutiérrez, I. "Paleomagnetismo de rocas jurásicas y cretácicas del Valle San Marcos, Coahuila, México" (Ph.D., Universidad Nacional Autónoma de México, 2006).

LISTA DE ACRÓNIMOS

AAA = Pretratamiento (ácido-alcalino-ácido), también se denomina ABA (ácido-base-ácido).
AAS = Atomic Absorption Spectrometry = Espectrometría de absorción atómica.
ADC = Allyl Diglycol Carbonate.
ADN = Ácido desoxirribonucleico.
AES = Atomic Emission Spectrometer = Espectrómetro de emisión atómica.
AGB = Asymptotic Giant Branch = Rama asintótica gigante.
AMS =Accelerator Mass Spectrometer = Espectrómetro de masas con acelerador.
APCI = Atmospheric Pressure Chemical Ionization = Ionización química a presión atmosférica.
APPI = Atmospheric Pressure PhotoIonization = Ionización por fotoionización a presión atmosférica.
APWP = Apparent Polar Wander Paths = Deriva de los polos magnéticos.
ARN = Ácido ribonucleico.
ATLAS = Argonne Tandem Linac Accelerator System = Sistema con acelerador lineal del laboratorio de Argonne.
ATP = Adenosine TriPhosphate = Trifosfato de adenosina.
ATTA = Atom Trap Tace Analysis = Análisis de trazas con trampas de electrones.
AUTOSCAN = Sistema automatizado de recuento de huellas de fisión para obtener su densidad.
BGO = $Bi_4Ge_3O_{12}$.
BSE = Back-Scattered Electrons = Electrones retrodispersados.
CALIB = Programa que obtiene valores calibrados a partir de la edad radiocarbónica convencional.
CASIM = Programa de cálculo para simular colisiones de hadrones (neutrones y protones) con la materia en objetos de geometría complicada
CCD = Charge-Coupled Device = Dispositivo de carga acoplada en un circuito integrado.
CCT = Cryogenic Cold Trap = Trampa criogénica.
CEA = Commissariat à l'Énergie Atomique = Comisariado de Energía Atómica.
CFC = Clorofluorocarbonos.
ChRM = Characteristic Remanent Magnetization = Magnetización remanente característica.
CHUR = Chondritic Uniform Reservoir = Reserva uniforme de condritas.
CIAE = China Institute of Atomic Energy = Instituto Chino de Energía Atómica.
CIEMAT = Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas.
CL = Catodoluminiscencia.
CMAS = Center for Accelerator Mass Spectrometry = Centro de espectrometria de masas con acelerador.
CNT = Carbon Nanotubes = Nanotubos de carbono.
COMPASS = Brújula (Proyecto chino de navegación por satélite formado por 35 satélites).
COSL = Cooled Optically Stimulated Luminiscence = Luminiscencia estimulada ópticamente mediante criogénia.
CRA = Conventional Radiocarbon Age = Edad radiocarbónica convencional.
CRM = Chemical Remanent Magnetization = Magnetización química remanente.
CRONUS = Cosmic-Ray prOduced NUclide Systematics=Estudio sistemático de nucleidos producidos por rayos cósmicos.
CSNSM = Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse = Centro de Espectrometría Nuclear y de Masa.
CWOSL = Continuous Wave Optically Stimulated Luminiscence = Luminiscencia estimulada ópticamente mediante ondas continuas.
DART = Direct Analysis in Real Time = Análisis directo en tiempo real.
DESI = Desorption ElectroSpray Ionization =Ionización por desorción con electroespray.
DIC = Dissolved Inorganic Carbon = Carbono inorgánico disuelto.
DJD = Diffused Juntion Detectors = Detectores de unión difusa.
DMSO = Dimetilsulfóxido.
DOE= Department of Energy = Departamento de Energía.
DOP = Dilution Of Precesion =Debilitamiento de la precesión.
DOSL = Delayed Optically Stimulated Luminiscence = Luminiscencia retardada estimulada ópticamente.
DRM = Depositional Remanent Magnetization = Magnetización sedimentaria remanente.
DRM = Detritic Remanent Magnetization = Magnetización detrítica remanente.
DTT = Ditiotreitol= Reactivo de Cleland.
ECE = ElectroChemical Etching = Revelado electroquímico.
ECR = Electron Cyclotron Resonance = Resonancia electrónica ciclotrónica.
ECRH = Electron Cyclotron Resonance Heating = Calentamiento por resonancia electrónica ciclotrónica.
EDAX = Compañía fabricante de instrumentación para el microanálisis por espectrometría de rayos x, retrodispersión de electrones y fluorescencia de rayos x.
EDL = Electrodeless Discharge Lamp = Lámpara de descarga sin electrodo.

EDM = Electronic Distance Meter = Medidor electrónico de distancias.
EDS = Electron Dispersion Spectrometer = Espectrómetro de dispersión de electrones.
EDTA = Ácido etilendiaminotetraacético.
EDX = Energy-Dispersive X-ray spectrometer = Espectrómetro de dispersión de rayos X.
EH = High Enstatite = Elevada enstatita.
EHT = Effective Hydration Temperature = Temperatura de hidratación efectiva.
EI = Electron Ionization = Ionización mediante electrones.
EL = Low enstatite = Baja enstatita.
ELBEK = Sistema automatizado de recuento de huellas de fisión para obtener su densidad.
EMPA = Electron Micro-Probe Analysis = Análisis con microsonda electrónica.
ENDOR = Pulsed Electron Nuclear Double Resonance = Resonancia doble nuclear por electrones en un campo pulsado.
EOID = Electro-Optical Ion Detectors = Detectores electro-ópticos de iones.
EPMA = Electron Probe Micro-Analyzer = Analizador con microsonda electrónica.
EPR = Electron Paramagnetic Resonance = Resonancia paramagnética electrónica.
ESEEM = Electron Spin Echo Envelope Modulation = Modulación de la cubierta del eco de espín del electrón.
ESI = Electro Spray Ionization = Ionizacion por electroespray.
ESR = Electron Spin Resonance = Resonancia paramagnnética electrónica.
ETA = Etanolamina.
ETH = Eidgenössische Technische Hochschule = Escuela Politécnica Federal de Zurich.
FAB = Fast Atom Bombardment = Bombardeo con átomos rápidos.
FD = Field Desorption = Desorción por campos.
FEP = Fluorinated Ethylene Propylene.
FI = Field Ionization = Ionización por campos.
FTICR-MS = Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry = Espectrometría de masas por trasformada de Fourier de la resonancia ciclotrón de los iones.
FTIR = Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy = Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.
FTO = Fourier Transform Orbitrap = Trasformada de Fourier de la corriente imagen.
GC = Gas Chromatography = Cromatografía de gases.
GCD = Glow Curve Deconvolution = Código para la deconvolución de una curva de luminiscencia en sus picos correspondientes.
GCR = Galactic Cosmic Radiation = Radiación cósmica galática..
GCR = Galactic Cosmic Rays = Rayos cósmicos galácticos.
GD = Glow Discharge = Descarga incandescente.
GDMS = Glow Discharge Mass Spectrometry = Ionización por descarga incandescente.
GEANT4 = Código de cálculo de interacción de partículas con el medio.
GEE = Grupo Espeleológico Edelweiss.
GLONASS = Global'naya Navigatsionnaya Sputnikovaya Sistema = Sistema global ruso de navegación por satélite.
GNS = Institute of Geological and Nuclear Sciences = Instituto de Ciencias Geologicas y Nucleares.
GNSS = Global Navigation Satellite System = Sistema global de navegación por satélite.
GPMDB = Global PaleoMagnetic Data Base = Base de datos paleomagnéticos globales.
GPS = Global Positioning System of Satelites = Sistema de posicionamiento global por satélites.
GRANT GSL = Patrón artificial calibrado a partir de la actividad específica del meteorito Grant.
HED = Howardite-Eucrite-Diogenite = Meteoritos procedentes del asteroide Vesta 4.
HERMES= Código de cálculo de interacción de partículas con el medio.
HPLC = High Performance Liquid Cromatography = Cromatrografía líquida de alta resolución.
HVRI = Secuencias de la región hipervariable I procedentes de neandertales.
HVRII = Secuencias de la región hipervariable II procedentes de neandertales.
IAEA = International Atomic Energy Agency = Agencia Internacional de la Energía Atómica.
IAGA = International Association of Geomagnetism and Aeronomy = Asociación Internacional de Geomagnetismo y Aeronomía (parte superior de la atmósfera donde son importantes la disociación y la ionización).
ICB = Inner Core Boundary = Límite del núcleo sólido de hierro en la Tierra.
ICP = Inductively Coupled Plasma = Plasma por acoplamiento inductivo.
ICP-AES = Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry = Espectrometría de emisión de plasma atómico por acoplamiento inductivo.
ICP-MS = Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer =Espectrómetro de masas con fuente de plasma por acoplamiento inductivo.
ID-TIMS = Isotope Dilution Thermal Ionization Mass Spectrometry = Espectrometría de masas por ionización térmica de diluciones isotópicas.
IMR = Isothermal Magnetization Remanent = Magnetización remanente isoterma.

INTCAL04 = Base de datos de las curvas de calibración para el radiocarbono de los últimos 26.000 años.
INTCAL09 = Base de datos de las curvas de calibración para el radiocarbono de los últimos 50.000 años
IRM = Isothermal Remanence Magnetization = Magnetización remanente isotermica.
IRMS = Isotope-Ratio Mass Spectrometer = Espectrómetro de masas de relación de isótopos.
IRNSS = Indian Regional Navigational Satellite System = Sistema Indio de navegación regional por satélites.
IRSL = InfraRed Stimulated Luminescence = Luminiscencia estimulada en el infrarrojo.
IUGS = International Union of Geological Sciences = Unión Internacional de Ciencias Geológicas.
JEOL= Japan Electron Optics Laboratory = Laboratorio de Óptica Electrónica del Japón.
KAERI = Korea Atomic Energy Research Institute = Instituto de Investigación en Energía Atómica de Corea.
KEK = National Laboratory for High Energy Physics = Laboratorio Nacional de Física de Altas Energías de Japón.
LAHET = Código de cálculo de interacción de partículas con el medio.
LA-ICP-MS = Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry = Espectrometría de masas con fuente de plasma por acoplamiento inductivo con ablación láser.
LAMPF = Los Alamos Meson Physics Facility = Instalación de Física de Mesones de Los Alamos.
LC = Liquid Chromatography = Cromatografía de líquidos.
LD = Laser Desorption = Desorción por láser.
LED = Light-Emitting Diode = Diodo emisor de luz.
LIBS = Laser Induced Breakdown Spectroscopy = Espectrometría invasiva inducida por láser.
LIPS = Laser Induced Plasma Spectroscopy = Espectrometría por plasma inducido por láser.
LLRL = Lawrence Livermore Radiation Laboratory = Laboratorio Lawrence de Radiación de Livermore.
LMDIF1 = Programa de cálculo para ajustes no lineales por mínimos cuadrados.
LMO = Lunar Magma Ocean = Océano de magma lunar.
LM-OSL =Linearly Modulated Optically Stimulated Luminiscence = Luminiscencia estimulada ópticamente y modulada liealmente.
LMREE = Light and Middle Rare Earth Elements = Tierras raras ligeras y medias.
LNHB =Laboratoire National Henri Becquerel = Laboratorio Nacional Henri Becquerel.
LSC = Liquid Scintillation Counting = Recuento por centelleo líquido.
LU = Linear Uptake = Incorporacion lineal.
MALDI = Matrix- Assisted Laser Desorption Ionization = Desorción láser asistida por una matriz.
MAP = Mass Analyser Products = Productos para el analizador de masas.
MARINE09 = Base de datos de las curvas de calibración de radiocarbono específicas para animales marinos.
MC-ICP-MS = MultiCollector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer = Espectrómetro de masas con fuente de plasma por acoplamiento inductivo.
MCNPX = Código de cálculo de interacción de partículas con el medio.
MCP = Micro-Channel Plates = Placas microcanal.
MCS = Master Control Station = Estación de control principal.
MICELLE = Programa para calcular la eficiencia de recuento de un contador de centelleo líquido aplicando el método CIEMAT/NIST.
MINPACK = Programa de cálculo para mínimos cuadrados
MIS = Marine Isotope Stage= Etapas isotópicas marinas.
MOM = Modular Ocean Model = Modelo Oceánico Modular.
MORB = Middle Ocean Ridge Basalt = Basalto de las dorsales oceánicas proveniente directamente del Manto.
MOT = Magneto-Optical Trap = Trampa magneto-óptica.
NAA= Neutron Activation Analysis = Análisis por activación neutrónica.

NAVSTAR GPS = NAVigation System with Timing And Ranging Global Positioning System = Sistema de navegación con medida del tiempo y posicionamiento global por satélites.
NETPATH-WIN = Programa de cálculo para datación de aguas por radiocarbono.
NIST = National Institute for Standards and Technology = Instituto Nacional de Patrones y Tecnología de E.E.U.U.
NMR = Nuclear Magnetic Resonance = Resonancia magnética nuclear.
NMT = New Mexico Tech. = Instituto Tecnológico y Minero de Nuevo México.
NRM = Natural Remanent Magnetization = Magnetización remanente natural.
NSF = National Science Foundation = Fundación Nacional para la Ciencia.
NTI-MS = Negative Thermal Ionization Mass Spectrometry = Espectrometría de masas por ionización térmica negativa.
ORNL = Oak Ridge National Laboratory = Laboratorio Nacional de Oak Ridge.
OSL = Optically Stimulated Luminiscence = Luminiscencia estimulada ópticamente.
OxCal = Programa que obtiene valores calibrados a partir de la edad radiocarbónica convencional.
PALK = Parámetro que considera la alcalinidad total corregida por la actividad biológica.
PBD-butil = 2,[4-biphenylyl]-5-[4-tert-butylphenyl]-1,3,4-oxadiazole.

PBHA = N-benzoil-N-fenilhidroxialamina.
PDB = Patrón de Belemnitella americana, un chipirón extinto que vivió durante el Cretácico
PEM = Polymer Electrolyte Membrane = Membrana electrolíticas de polímero.
PET = Positron Emission Tomography = Tomografía por emisión de positrones.
PFA = Perfluoroalkoxy
PGM = Platinum-Group Minerals = Grupo de minerales ricos en platino.
PIPS = Passivated Implanted Planar Silicon =Detectores de silicio plano pasivado.
PIXE = Particle Induced X-ray Emission = Emisión de rayos X inducida por particulas.
PMMA = Polymethyl methacrylate = Metacrilato de polimetilo.
POPOP = 1,4-bis(5-phenyloxazol-2-yl) benzene.
POSL = Pulsed Optically Stimulated Luminiscence = Luminiscencia estimulada ópticamente mediante pulsos.
PPM = Proton Precesion Magnetometers = Magnetrómetros de precesión protónica.
PPO = 2,5-Diphenyloxazole.
PPS = Precise Positioning Service = Servicio de posicionamiento preciso.
PRIME = Purdue Rare Isotope Measurement = Laboratorio de medida de isotopos raros de Purdue.
PSA = Pressure Swing Absorption = Absorción por balance de presión.
PSVC = PalaeoSecular Variation Curves = Curvas de variación paleosecular.
PTFE = Politetrafluoroetileno.
PTTL = Photo-Tranferred ThermoLuminescence = Foto-transferencia termoluminiscente.
PWO = Plumb Wore Out = Tugstanato de plomo.
QZSS =Quasi-Zenith Satellite System = Sistema por Satélite Quasi-Zenith (es un sistema de corrección de señales de navegación global por satélite o SBAS, propuesto para uso complementario del GPS en Japón).
RIMS = Resonance Ionization Mass Spectrometry = Espectrometría de masas por ionización mediante resonancia.
RPQ = Retarded Potential Quadrupole = Cuadrupolo de potencial retardado.
RRUFF = Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals = Base de datos de espectros Raman, difracción de rayos x y química de minerales
RTL = Red ThermoLuminescence = Termoluminiscencia en el rojo.
SAA = South Atlantic Anomaly = Anomalía del Atlántico Sur.
SANS = Small Angle Neutron Scattering = Dispersión de neutrones a ángulos pequeños.
SAR = Single Aliquot Regenerative-dose = Dosis regenerativa de una única alícuota.
SDD = Silicon Drift Detector = Detectores de migración de silicio de muy alta pureza.
SDS = Dodecilsulfato sódico.
SEACARB = Programa para calcular la cantidad de carbono inorgánico y la alcalinidad de muestras de agua marina.
SEI = Secondary electron Image = Imágenes de alta resolución de electrones secundarios.
SEM = Scanning electron Microscopy = Microscopía electrónica de barrido.
SERF = Spin Exchange Relaxation-Free = Magnetómetros de intercambio de espín libres de relajación.
SFD = Scintillating Fiber Detectors = Fibras plásticas centelleadoras.
SHARA= Center for Sustainability of Semi-Arid Hydrology and Riparian Areas = Centro para la Sostenibilidad en la Hidrología en las Regiones Semiáridas y Ribereñas.
SHCal04 = Base de datos de radiocarbono valida para muestras arqueológicas de hasta 11.000 años en el Hemisferio Sur.
SI/MS = Surface Ionization Mass Spectrometry = Espectrometría de masas por ionización de superficie.
SIMS = Secondary ion mass spectrometry = Espectrometría de masas de iones secundarios.
SLHL = Sea Level High Latitude = Nivel del mar y latitud elevada.
SLR = Satellite Laser Ranging = Telemetría láser mediante satélite
SMOW =Standard Mean Ocean Water = Patrón de agua oceánica media.
SNC = Shergottite, Nakhlite, and Chassigny = Lugares donde cayeron los meteoritos marcianos: Shergotty (caido en la India en 1965), Nakhla (caido en Egipto en 1911) y Chassigny (caido en Francia en 1815).
SPS = Standard Positioning Service = Servicio típico de posicionamiento por GPS.
SQUID = Supercunducting QUantum Interference Devices = Dispositivos superconductores de interferencia cuántica.
SRM = Standard Reference Material = Patrones de referencia de materiales.
SSB = Silicon Surface Barrier = Detectores de silicio de barrera de superficie.
SSMS = Spark Source Mass Spectrometry = Ionización por descargas intermitentes.
SSNTD = Solid State Nuclear Track Detection = Detección de huellas nucleares en estado sólido.
STP = Indica que el gas se encuentra a presión de 1 atm y a temperatura de 0ºC.
SUERC = Scottish Universities Environmental Research Centre=Centro de investigación medioambiental de las universidades escocesas.
TCN = Terrestrial Cosmogenic Nuclide = Nucleido cosmogénico terrestre.
TD =Track Detector = Detector de trazas.
TEM = Transmission Electron Microscope = Microscópio electrónico de transmisión.

THO = Agua tritiada.
TIC = Thermal Ionization Cavity = Cámara de ionización térmica.
TIMS = Thermal Ionization Mass Spectrometry = Espectrometría de masas por ionización térmica
TL = Termoluminioscencia.
TRANSFESA = TRANSsportes FErroviarios Especiales Sociedad Anónima.
TRM = Thermal Remanent Magnetization =Magnetización térmica remanente.
TS = ThermoSpray = Termoespray.
TU = Tritium Unit = Unidad de Tritio = 0,118 Bq/L.
TVRM = Thermo-Viscous Remanent Magnetization =Magnetización remanente temoviscosa.
UHV = Ultra High Vacuum = Ultra-alto vacío.
UNED = Universidad Nacional de Educación a Distancia.
UREX = URanium EXtraction = Extracción de Uranio.
UTM = Universal Traverse Mercator (coordinate system) = (Sistema de coordenadas) universal transversal de Mercator.
UVTAR = Ultraviolet and Temperature-Assisted Replication = Ultraviolet and Temperature Assisted Reproduction of RNA and DNA = Replicación del ADN y ARN mediante luz ultravioleta con intervención de la temperatura.
VGP = Virtual Geomagnetic Poles = Polos virtuales geomagnéticos.
VIRI = Quinta intercomparación internacional sobre datación de radiocarbono.
VLBI = Very Long Baseline Interferometry = Interferometía de base ancha.
VRM = Viscous Remanent Magnetization = Magnetización remanente viscosa.
VUV = Vacuum Ultra-Violet = Ultavioleta de vacío.
WDS = Wavelength Dispersion Spectrometer = Espectrómetros dispersores de longitud de onda.
WIMP = Weak Interacting Massive Particles = Partículas masivas poco interactivas.
XRD = X-Ray Diffraction = Difracción de rayos X.
XRF = X-Ray Fluorescence = Fluorescencia de rayos X.
XRM = X-Ray Microtomography = Microtomografía de rayos X y multicolector.

MÉTODOS FÍSICO-QUIMICOS DE DATACIÓN EN BIENES DE INTERÉS CULTURAL

Agustín Grau Carles

Este manual contiene los avances más significativos realizados hasta la fecha, en lo que se refiere a la datación por métodos físico-químicos de Bienes tan diversos como fósiles, rocas, meteoritos o cerámicas. Es de especial interés para arqueólogos, ingenieros, físicos, químicos y geólogos, involucrados en el manejo de los equipos y en la preparación de muestras, con objeto de medir la edad de cualquier tipo de Bien de Interés Cultural. Al manual se han añadido numerosos apéndices que ayudan a la comprensión general del texto. Las abundantes referencias de final de cada capítulo facilitan al lector interesado ampliar sus conocimientos, indagando en los artículos más recientes publicados en revistas nacionales e internacionales. Asimismo, se han añadido problemas didácticos para afianzar los conocimientos adquiridos sobre el tema conforme se avanza en su lectura y estudio.