

Preparación y medida del carbono-14 para su aplicación a la hidrología

M.^o FE DIAZ TEJEIRO (*)
JESUS HERVAS CAMPILLO (**)
TERESA DE ALVARO ROMERO (***)

RESUMEN. El artículo describe los procedimientos utilizados para preparar muestras de agua con objeto de determinar la edad de confinamiento de las mismas. Se describen los diversos pasos hasta la obtención de Benceno y se exponen los fundamentos del proceso de medida en Contador de Centelleo Líquido.

PREPARATION AND MEASUREMENT OF CARBON-14 FOR APPLICATION IN HYDROLOGY

ABSTRACT. The article describes the procedures used in the preparation of water samples collected with a view to determining their confinement time. A description is given of the various steps that are taken until benzene is obtained, and an outline is provided of the essential information concerning the measurement process on a Liquid Scintillation Counter.

1. INTRODUCCION

Una de las técnicas isotópicas utilizadas en Hidrología es la medida del contenido en Carbono-14 (C-14) en las especies carbonatadas disueltas en el agua para la datación de ésta, así como la determinación de la edad en restos de animales y plantas o productos derivados de éstos, atrapados en diversas formaciones geológicas.

2. ORIGEN DEL CARBONO-14 (C-14)

El Carbono-14 (C-14) es un isótopo radiactivo que se desintegra por emisión de partículas β de 156 KeV de energía máxima con un período de semidesintegración de aproximadamente 5.730 años. Este isótopo se genera fundamentalmente en la alta atmósfera debido a la interacción de los neutrones de la radiación cósmica con el nitrógeno-14 atmosférico, según la reacción:



La mayor parte del ^{14}C que se produce en la alta atmósfera llega a la superficie terrestre en forma de CO_2 y entra a formar parte del ciclo biológico del carbono,

distribuyéndose por tanto, entre la atmósfera y la totalidad de los seres vivos.

Es un hecho aceptado universalmente que la tasa de producción de ^{14}C en la atmósfera se ha mantenido prácticamente constante, al menos, durante los últimos 10.000 años. Ello implica la constancia del flujo de rayos cósmicos que irradia la atmósfera. Se puede considerar que las variaciones son inferiores a un 10 %.

La relación $^{14}\text{CO}_2/\text{CO}_2$ de la atmósfera se ha modificado debido a las grandes cantidades de CO_2 exento de ^{14}C , liberadas por la combustión de materiales fósiles (efecto Suess), como consecuencia de la revolución industrial.

Una modificación más importante y de signo contrario a la anterior ha sido motivada por las explosiones nucleares. La activación del nitrógeno atmosférico por los neutrones liberados en estas explosiones dio lugar a la formación de considerables cantidades de Carbono (C-14), aumentando la actividad específica de la totalidad del carbono del ciclo biológico. Posteriormente, se inició el descenso de la actividad debido al cese de las explosiones nucleares y dentro de unos años se cree que tenderá a restablecerse el valor que existía con anterioridad a las mismas.

3. FUNDAMENTO DEL METODO DE DATACION POR CARBONO-14 (C-14)

El tiempo medio de permanencia del Carbono-14 (C-14) en la atmósfera es muy bajo y su intercambio con los seres vivos es muy rápido. Debido a esta renovación tan

(*) Licenciada en Ciencias Químicas. Programa de Aplicaciones Nucleares del Centro de Estudios de Técnicas Aplicadas del CEDEX IMOPTI.

(**) Licenciada en Ciencias Químicas. AMATOSA, S. A.

(***) Licenciada en Ciencias Biológicas. Becaria del Ministerio de Educación y Ciencia en el Programa de Aplicaciones Nucleares del CEDEX (IMOPTI).

rápida del Carbono-14 (C-14) en comparación con su semiperíodo, su actividad específica (microcurios por gramo de carbono) en la atmósfera y en todos los seres que participan del ciclo biológico, se mantiene prácticamente constante para cualquier lugar de la tierra. Dicha actividad específica tiene un valor medio de $15,3 \pm 0,1$ d.p.m. (desintegración por minuto) por gramo de carbono.

Cuando el material que contiene el ^{14}C se aísla del ciclo biológico, por muerte del ser vivo o por infiltración en el caso de las aguas subterráneas, sus moléculas dejan de intercambiarse y la actividad específica del ^{14}C disminuye de acuerdo con el período de semidesintegración del isótopo, siendo sólo función del tiempo transcurrido desde su aislamiento, según la ley exponencial de desintegración radiactiva.

$$A_t = A_0 e^{-\lambda t}$$

siendo:

A_t = actividad al cabo del tiempo t

A_0 = actividad inicial

λ = cte. de desintegración

t = período de semidesintegración

Sustituyendo en esta ecuación λ por su valor para Carbono-14 (C-14), la edad t viene dada por la expresión:

$$t = 8033 \ln \frac{A_t}{A_0}$$

La actividad inicial A_0 se obtiene utilizando un patrón de ácido oxálico preparado por la «National Bureau of Standards» de Washington con carbono de 1950, para que esté exento de carbono de origen termonuclear.

4. PREPARACION DE MUESTRAS. SINTETIZADOR DE BENCENO

El carbono-14 presente en muestras naturales se halla mezclado con otros elementos, siendo necesario aislar el carbono con su isótopo ^{14}C , para su medida posterior.

Existen varias técnicas para realizar este proceso tales como:

- Síntesis de benceno y medida en contador de Centelleo líquido.
- Contador Proporcional.
- Espectrometría de Masas Convencional.
- Acelerador de Espectrometría de Masas.

La técnica utilizada por el Programa de Aplicaciones Nucleares del CEDEX es la Síntesis de Benceno, que presenta las siguientes ventajas:

- Contiene un 92 % de carbono.
- Se sintetiza con relativa facilidad.
- El benceno posee buenas propiedades de Centelleo.
- Los carbonos del Benceno proceden sólo de la muestra.

El carbono contenido en la muestra es transformado en dióxido de carbono, reducido a acetileno y posteriormente trimerizado a Benceno.

Mediante la técnica de Síntesis de Benceno, se pueden procesar varios tipos de muestras:

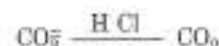
- Muestras de bajo contenido de materia orgánica (turberas, arcillas, etc.).
- Muestras de alto contenido de materia orgánica (carbones, maderas, colágeno procedente de huesos, semillas...).
- Muestras formadas por carbonatos como conchas, corales y carbonatos disueltos en aguas.

El procedimiento que describimos en este artículo es aplicable a este último tipo de muestras.

La figura 1 muestra con detalle el equipo de síntesis.

4.1. PRODUCCION DE DIOXIDO DE CARBONO

El dióxido de carbono se obtiene por desplazamiento de los carbonatos mediante un ácido fuerte, según la reacción:



Tras hacer vacío en la línea de síntesis, se coloca la muestra triturada y desecada en el matraz de reacción y se ataca con una disolución ácida. El ataque se realiza a presión prácticamente constante, hasta que todo el carbonato está hidrolizado.

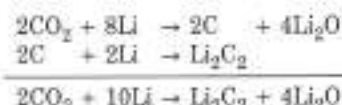
La recogida del CO_2 se realiza mediante vacío dinámico en cuatro trampas refrigeradas; las dos primeras atrapan el agua y las dos siguientes el CO_2 .

El dióxido de carbono producido en la etapa anterior se almacena con vacío estático en uno de los tres balones que posee la línea. Se usan vasos Dewar con nitrógeno líquido que utilizan las diferencias de presión y temperatura para llevar el CO_2 al balón de almacenamiento correspondiente.

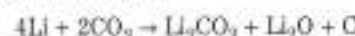
4.2. SINTESIS DEL ACETILENO

Este proceso consiste en transformar el dióxido de carbono (CO_2) extraído de la muestra en acetileno (C_2H_2). Para ello se sintetiza carburo de litio (Li_2C_2) que posteriormente se hidroliza a acetileno (C_2H_2).

Polach y Stipp (1967), han establecido, que el mecanismo de reacción consiste en la formación simultánea de carbono elemental y carburo de litio, reaccionando posteriormente el carbono elemental con litio libre para formar carburo, completando así el equilibrio estequiométrico.



Simultáneamente se produce una reacción secundaria (Tamers 1975) según



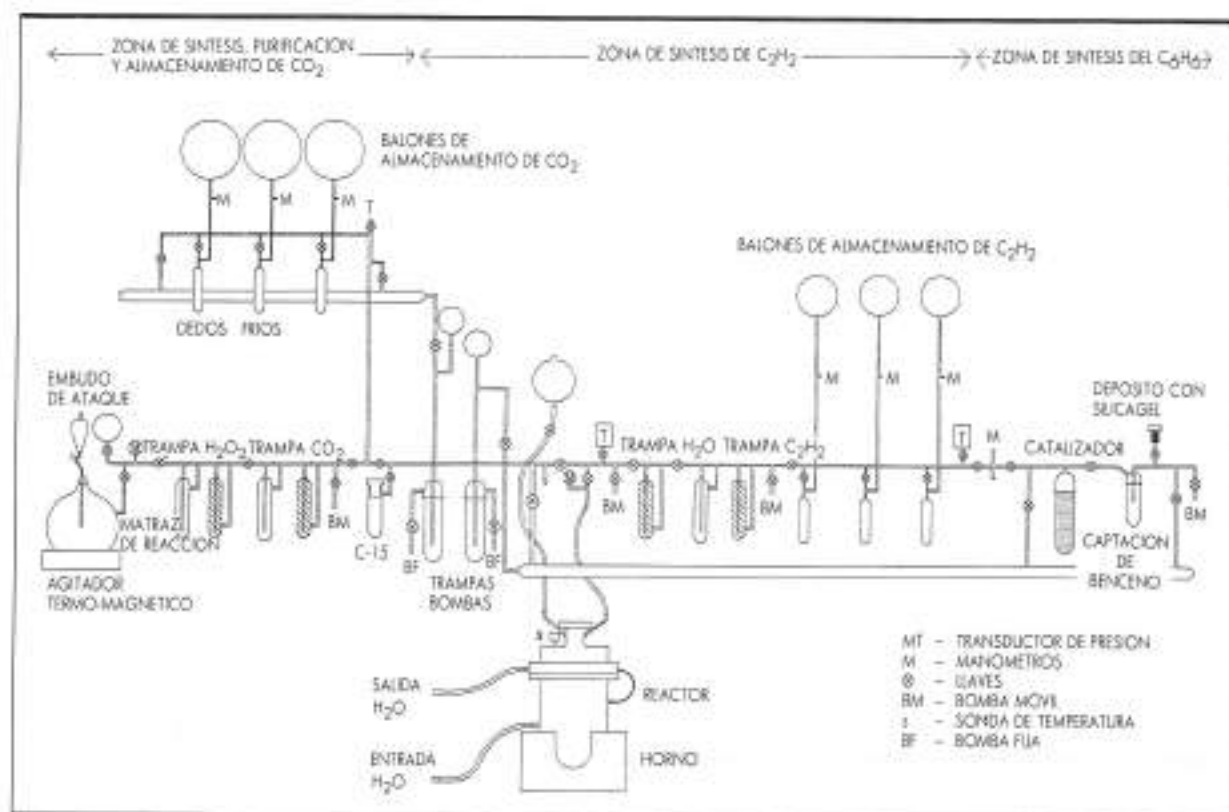
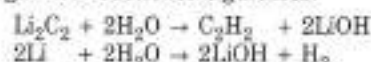


FIGURA 1.

Para evitar o al menos minimizar esta reacción debe controlarse adecuadamente la temperatura del reactor de litio, con el fin de conseguir que el exceso de éste reaccione con el carbono elemental para dar carburo. En la práctica se añade un 10 % de litio en exceso.

Reacción de Carburación. Se introduce el litio en el reactor, se lleva a fusión y a continuación se introduce el CO₂ (dado que la reacción es exotérmica se procede lentamente). Posteriormente se eleva la temperatura durante el tiempo suficiente para que la reacción se complete (debe señalarse que la temperatura es un factor crítico que debe estar controlado).

Hidrólisis del carburo de litio. La formación del acetileno se produce por la hidrólisis del Li₂C₂ a temperatura ambiente según las reacciones siguientes:



Se introduce agua desmineralizada en el reactor y al aumentar la presión cuando se empieza a formar el acetileno, se lleva a trampas de captación. Una vez terminado el proceso, el acetileno puede ser almacenado en los balones correspondientes para su utilización en el paso posterior. Debe señalarse que es necesario controlar la velocidad de producción de acetileno y su captación con el fin de garantizar la reacción completa y la seguridad del proceso.

4.3. SÍNTESIS DEL BENCENO

El acetileno se trimeriza a benceno, mediante un catalizador de Vanadio no recuperable, según la reacción:



El catalizador se coloca en una columna de vidrio existente en la línea de síntesis y se somete a calor y vacío dinámico para eliminar la humedad y posibles impurezas.

Trimerización del acetileno. Esta etapa se realiza con vacío estático. Una vez que el catalizador se enfría hasta temperatura ambiente, se comienza a captar el acetileno lentamente, controlando la presión de captación. Las trazas de acetileno que puedan quedar en la línea, se captan colocando un vaso Dewar con nitrógeno líquido en un pequeño dedo frío.

Recuperación del benceno. El benceno se encuentra atrapado en la columna del catalizador. Para desabsorberlo se somete esta columna a una temperatura de 100 °C, pasando así el benceno lentamente a la trampa refrigerada de captación.

Cuando todo el benceno ha sido captado se rompe el vacío en la línea y se deja que lieue, trasvasándolo posteriormente a un vial de centelleo.

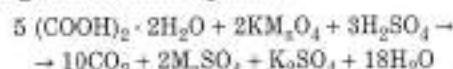
El vial conteniendo el benceno se almacena en frigo-

rífico al menos 24 horas, antes de medirlo, para minimizar los efectos del radón.

4.4. PREPARACION DEL ACIDO OXALICO PATRON

El patrón utilizado para la datación de muestras por carbono-14 es ácido oxálico, preparado por la «National Bureau of Standards», fermentando melaza de remolachas francesas, cosechadas en la primavera, verano y otoño de 1977 con «Aspergillus niger».

El ácido oxálico de la NBS se somete a un proceso en el laboratorio, semejante al de las muestras formadas por carbonatos. Este proceso consiste en una oxidación según la reacción siguiente:



Se prepara una disolución de ácido oxálico en agua y otra de permanganato potásico (25 % en exceso sobre el estequiométrico). Se prepara una cantidad de sulfúrico con 25 % en exceso también. Se conecta la parte de la línea de producción de CO_2 a vacío, comprobando que se mantiene la estanqueidad. Desde un embudo de decantación, se procede a pasar las soluciones anteriormente preparadas al matraz de reacción, para la realización de la reacción de oxidación antes citada. El fin de la reacción se manifiesta cuando la disolución en el matraz de reacción tiene un color violeta permanente. Se recoge el dióxido de carbono producido en una trampa con nitrógeno líquido, y se deshidrata en trampas con mezcla criogénica de nitrógeno líquido y alcohol.

El CO_2 se almacena en los balones de forma análoga al gas procedente de carbonatos.

5. MEDIDA DEL CARBONO-14 (C-14) POR CENTELLEO LIQUIDO

5.1. GENERALIDADES

El Carbono-14 (C-14) se desintegra emitiendo un electrón (partícula Beta) y un antineutrino, pasando a Nitrógeno-14 estable. Existen varias técnicas habituales para la detección de la emisión Beta y en nuestro caso se utiliza la técnica del Centelleo líquido (LSC) basada en la medida de los fotones emitidos por una muestra líquida.

En un líquido, la partícula Beta interacciona con las moléculas de éste, perdiendo su energía mediante generación de calor, ionización y excitación molecular. Al disolver la muestra a medir en el líquido de centelleo, se consigue que esa transferencia de energía sea muy eficiente.

La figura 2 muestra un esquema de los niveles energéticos de la molécula de centelleador.

La emisión de los fotones se realiza básicamente en las transiciones del nivel S1 a los estados vibracionales del nivel fundamental (sO_1 , sO_2 , etc.), yendo acompañada por fenómenos de fosforescencia y de fluorescencia retardada correspondientes a las otras transiciones, que deben ser tenidas en cuenta. En primera apro-

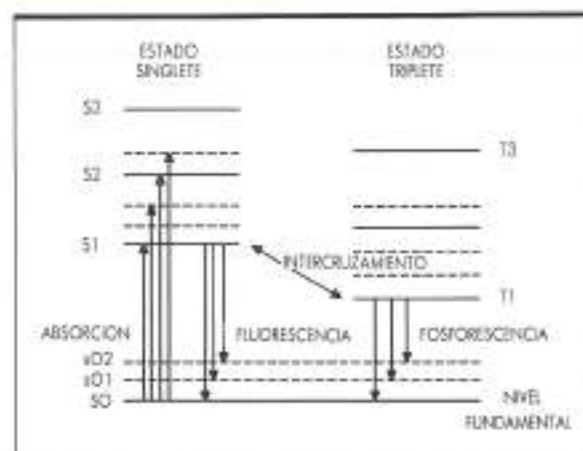


FIGURA 2. Niveles energéticos para una molécula de centelleador.

ximación el proceso es una transmisión lineal de energía, siendo la intensidad del destello proporcional a la energía de la partícula Beta incidente.

5.2. DETECCION DE LOS FOTONES

El destello producido en el vial de medida que contiene la solución debe ser recogido por un dispositivo que amplifique la luz emitida y la transforme en una forma fácilmente contable. Este dispositivo es el tubo fotomultiplicador (PMT).

Un PMT consiste en un tubo, generalmente de vidrio, en cuyo interior se ha hecho el vacío. La parte frontal del tubo (ventana) está revestida en su interior de un material que, por efecto fotoeléctrico (fotocátodo), convierte la luz en electrones. Los electrones secundarios son atraídos a un segundo electrodo (dínodos). Por cada electrón incidente se emiten varios electrones; este proceso se repite a través de, normalmente, 10 o 13 etapas. Después de la última etapa los electrones se recogen en un ánodo (colector), produciéndose un impulso eléctrico. En principio la amplitud del impulso obtenido es directamente proporcional al número de fotones detectados. Existen múltiples tipos de PMT sensibles a diferentes longitudes de onda para variadas aplicaciones. Un esquema básico de un PMT tipo se muestra en la figura 3.

Los PMT presentan algunas limitaciones, como son la producción de pulsos aunque no exista luz alguna; pequeñas variaciones del voltaje aplicado entre electrodos es suficiente para dar pequeños impulsos de ruidos. Otro efecto indeseado se produce por variaciones de la temperatura en los alrededores de los PMT que inducen emisiones de electrones produciendo «ruidos». La tercera limitación estriba en que la amplitud del pulso producido es inversamente proporcional a la distancia entre los PMT y la posición de la producción del evento dentro del vial. La tecnología de los LSC evita o minimiza todos estos efectos indeseables.

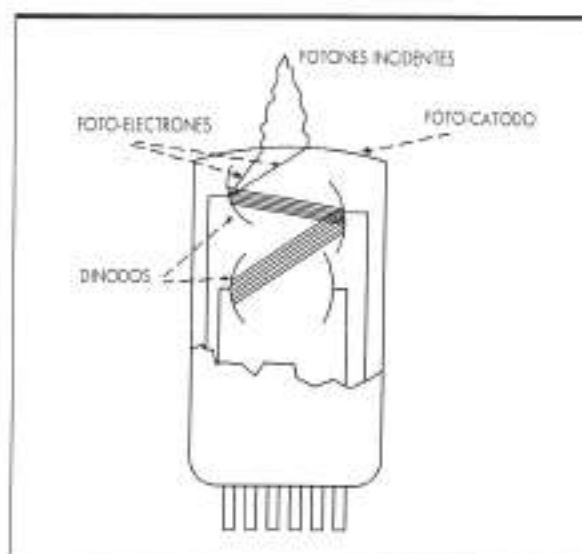


FIGURA 3.

Con el fin de evitar estos efectos los LSC han incorporado una serie de características comunes de diseño:

- Utilización de dos PMT con un circuito de coincidencia que anula la señal si no se produce simultáneamente dentro del tiempo de resolución.
- Circuito de suma de amplitudes del impulso para independizarlo de la posición en que ocurra.
- Amplificador de los impulsos.
- Circuito (Burst) de análisis de la forma del impulso que permite diferenciar sucesos de fondo de sucesos realmente producidos por desintegración.

La figura 4 muestra un esquema del LSC. Se observará que, tras el amplificador, un convertidor analógico Digital (ADC) lleva la señal a un analizador multicanal que permite obtener un espectro de energía, entre 0 y 2000 KeV.

5.3. «QUENCHING» O EXTINCIÓN

Un aspecto esencial de la tecnología del LSC es el «Quenching» o extinción. El proceso de transferencia de

energía y la emisión de los fotones puede ser distorsionado o interrumpido por un conjunto de fenómenos que se agrupan bajo la denominación general de Quenching. Se reconocen esencialmente dos tipos: Quenching químico y Quenching óptico, según se produzca una disminución en el número de fotones o un desplazamiento de su longitud de onda.

El efecto visible de quenching es por tanto una pérdida de eficiencia y también una variación en la forma del espectro. Es esta última característica la que se usa para la cuantificación del quenching, ya que la actividad de la muestra a medir es en principio desconocida.

La técnica más usada para la cuantificación del quenching consiste en el análisis del espectro Compton, producido en la muestra por irradiación con una fuente externa de un radionucleido emisor gamma. Dado el bajo número atómico de los centelleadores empleados podemos despreciar el efecto fotoeléctrico, siendo las interacciones Compton las dominantes cuando se irradia la muestra con rayos gamma. El efecto Compton produce un espectro continuo de energía (similar al producido por las partículas beta).

Por tanto, irradiando durante unos segundos la muestra a medir y analizando el espectro obtenido, se puede cuantificar el quenching en la muestra.

5.4. MEDIDA DE LA MUESTRA

Una vez realizado el proceso de puesta a punto de optimización del Sistema, se introduce el vial con la muestra y el centelleador en el LSC.

Junto a la muestra se incorpora un vial de fondo y un vial de referencia con Benceno obtenido a partir de oxálico patrón.

Se obtienen las d.p.m. de la muestra y se procede al cálculo de la edad de la misma.

Un próximo artículo en preparación se referirá a los trabajos que se han realizado para la optimización del proceso de preparación y medida.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento al profesor D. Fernán Alonso, del Consejo Superior de Investigaciones Científicas y a su equipo por la ayuda y el soporte recibido, al profesor D. Joan-S. Mestres del Departamento de Química Analítica de la Universidad de Barcelona, así como a D. Mar-

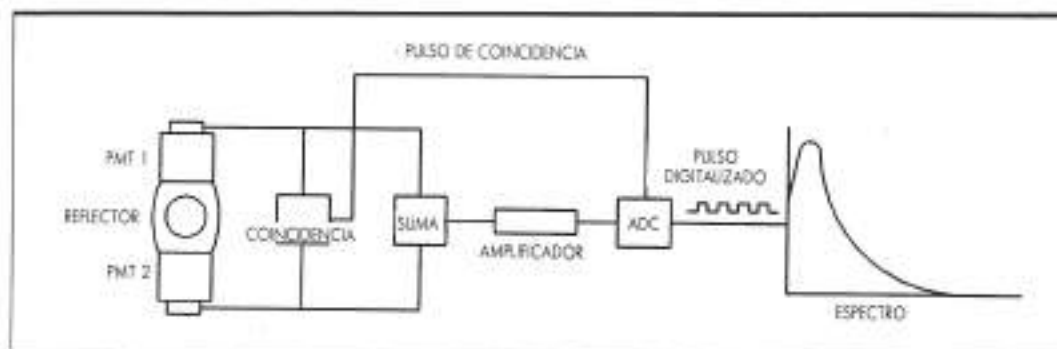


FIGURA 4.

cial Montero, jefe del Programa de Aplicaciones Nucleares del CEDEX.

BIBLIOGRAFIA

1. TAYLOR, R. E. (1987). *Radiocarbon Dating An Archaeological Perspective*, Institute of Geophysics and Planetary Physics, Universidad of California.
2. SUESS, H. E. (1965). «Secular variations of the cosmic-ray produced Carbon-14 in the atmosphere and their interpretations», *Journal of Geophysical Research*, 72 5327-5351.
3. VOGEL, J. C. (1967). «Investigation of Ground Water Flow with Radiocarbon», *Isotopes in Hydrology (Proc. Symp. Viena 1966)*, IAEA, Viena, p. 355.
4. POLACK, H.; CALF, G.; HARKNESS, D.; HUGG, A.; KALMOLA, L., y ROBERTSON, S. (1987). *Performance of New Technology Liquid Scintillation Counters for ^{14}C Dating*, Australian National University, Canberra 2601, ACT, Australia.
5. POLACH, H. A.; GOLSON, J.; LOVERING, J. F., y STIPP, J. J. (1968). «ANU radiocarbon date list II», *Radiocarbon*, 10:179-199.
6. PLATA, A. (1972). *Isótopos en Hidrología*, Editorial Alhambra. Madrid, p. 328.
7. BAONZA, E.; PLATA, A., y SOLGADO, A. (1984). *Hidrología Isotópica de las aguas subterráneas del Parque Nacional de Doñana y zona de influencia*, Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas, MOPU. Servicio de Aplicaciones Nucleares.
8. FUENTES Y EFECTOS DE LA RADIACION IONIZANTE (1977). Comité Científico de las Naciones Unidas para el Estudio de los Efectos de las Radiaciones Atómicas. Informe a la Asamblea General y anexos.
9. MATHIEU, J.; GARNIER, C.; LAFON, M., y ROCQUET, G. (1983). «A Method for Evaluating Strontium go in Urine Using Cerenkov Radiation», *CRSSA / Radiobiochimie*, *Trav. Sci. Chercheurs Serv. Santé Armées*, 10(4), 294-299.
10. KELLOGG, T. F. (1983). «The Effect of Sample Composition and Vial Type on Cerenkov Counting in a liquid Scintillation Counters», *Dep. Biochem., Mrs. State Univ., Mrs. State*, Mrs. 39762, USA. *Anal. Biochem.* 134(1), 127-143.

HISPALING®

RITTMANN CONSULTING, S.L.

PROYECTOS-EJECUCION

PROPIA Y CON EMPRESAS COLABORADORAS

Calle Terror, s/n - 46717 LA FONT D'ENCARROS (Valencia) - Tel: (E.96/D/00346) 283 35 03 - Fax: 283 33 18

OBRAS SUBTERRANEAS - CAPTACION DE AGUA - RECICLADO DE PAVIMENTOS
PERFORACIONES HORIZONTALES - EMPUJE DE TUBERIAS Y CAJONES
PILOTES - MICROPILOTES

TIEF - TUNNELBAU - ROHRPRESSUNG - WASSERGEWINNUNG - FAHRBAHN RECYCLING