

R.49.807

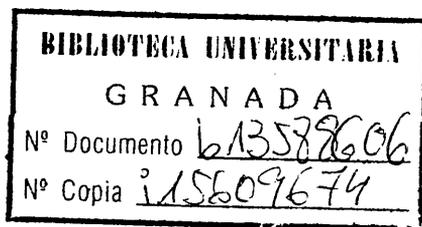
~~11/07/25~~
t 6/25

FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA

ALGUNAS APORTACIONES A LA DATACION POR CARBONO-14. ESTUDIO DE LA
CRONOLOGIA DE YACIMIENTOS DE TURBA

MARIA DEOGRACIAS DOMINGO GARCIA

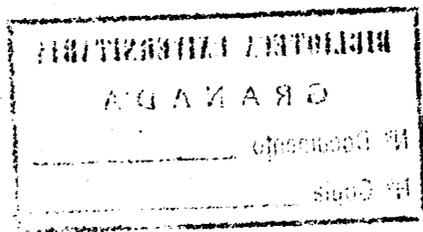
Tesis doctoral



UNIVERSIDAD DE GRANADA

1981





Tesis doctoral dirigida por los profesores Drs. D. Juan de Dios López González, catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Granada y Dr. D. Cecilio González Gómez, colaborador científico del Consejo Superior de Investigaciones Científicas y Profesor de Radioquímica de la Universidad de Granada. Fue leída el día 6 de junio de 1981 ante el tribunal formado por los profesores: López González; Thomas Gómez; Fernández Rubio; Alonso Mathías; González Gómez. Obtuvo la calificación de Sobresaliente "cum laude"

A mis padres

A Javier

Deseo expresar mi más profundo agradecimiento al Prof. Dr. D. Juan de Dios López González y al Dr. D. Cecilio González Gómez por la acertada dirección de la presente Tesis, así como por sus continuos consejos y estímulos.

También deseo agradecer al Prof. Dr. D. Rafael Fernández Rubio su valiosa y desinteresada colaboración en la interpretación geocronológica de los resultados obtenidos en este trabajo.

Agradezco a la Empresa Nacional de Electricidad (Endesa) y particularmente al ingeniero de la misma D. Leandro Cerezuela las facilidades para la recogida de muestras y la obtención de los datos relativos a ellas.

Igualmente agradezco la colaboración prestada por el Laboratorio de Investigación del Museo Británico de Londres y, en particular, por el Dr. Richard Burleigh durante la fase de puesta a punto de nuestro sistema de datación, así como al Dr. J. Mariano Ruiz de Almodóvar y a D. José Rodríguez Montero por los ensayos previos realizados para la puesta a punto de la síntesis de benceno.

Agradezco asimismo la ayuda que en todo momento me han prestado mis compañeros del Departamento de Química Inorgánica.

Finalmente, he de expresar mi gratitud a la Srta. Gloria Liñán Cabrera por el interés y la eficiencia mostrados en los trabajos mecanográficos relativos a la confección de esta Tesis Doctoral.

INDICE

INDICE

	<u>Págs.</u>
I. - <u>INTRODUCCION</u>	17
1.1. - BREVE RESUMEN DEL DESARROLLO DE LOS METODOS RADIOACTIVOS DE DATACION.....	19
1.2. - LIBBY Y LA DATACION POR ^{14}C	21
1.3. - LA SEGURIDAD DE LAS FECHAS DETERMINADAS POR EL ^{14}C	30
1.3.1. - Fluctuaciones en el contenido atmosférico en ^{14}C ...	30
1.3.2. - El efecto Suess y las explosiones nucleares.....	34
1.3.3. - Calibrado de las fechas del ^{14}C	37
1.3.4. - Fraccionamiento isotópico.....	39
1.3.5. - Periodo de semidesintegración del ^{14}C	40
1.4. - EL TRABAJO REALIZADO, TECNICA Y DATACIONES.....	41
II. - <u>MATERIALES UTILIZADOS</u>	45
2.1. - LUPA ESTEREOSCOPICA	47
2.2. - CAMARA DE COMBUSTION	47
2.3. - MATERIAL DE VIDRIO PARA EL SINTETIZADOR DE BEN- CENO	48
2.4. - GASES UTILIZADOS	49
2.5. - MERCURIO	49
2.6. - LIQUIDOS Y SOLIDOS CRIOGENICOS	50
2.7. - HORNO DE LITIO	51
2.8. - LITIO !.....	51
2.9. - CATALIZADOR	51

	<u>Págs.</u>
2. 10.- BOMBA ROTATORIA	52
2. 11.- ESPECTROMETRO DE CENTELLEO LIQUIDO	52
2. 12.- MUESTRAS ANALIZADAS	55
2. 12. 1.- Muestras de madera	55
2. 12. 2.- Muestras de turba	55
2. 12. 3.- Muestras de lignito	56
2. 12. 4.- Patrón contemporáneo	56
2. 12. 5.- Muestras de comprobación interlaboratorio ...	56
2. 12. 6.- Muestras para el estudio geocronológico de la turbera de Padul (Granada)	57
 III.- <u>METODOS EXPERIMENTALES</u>	 77
3. 1.- <u>INSTALACION PARA SINTESIS DE BENCENO A PARTIR DE LA MUESTRA A DATAR</u>	79
3. 1. 1.- Camara de combustión	79
3. 1. 2.- Sistema de purificación del dióxido de carbono obtenido en la combustión de la muestra	79
3. 1. 2. 1.- Recipientes para almacenaje de - gases	81
3. 1. 2. 2.- Sistema de purificación del dióxido de carbono	81
3. 1. 3.- Sistema para la síntesis de acetileno	81
3. 1. 3. 1.- Recipiente para gases	83
3. 1. 3. 2.- Depósito de agua	83
3. 1. 3. 3.- Horno de litio	83
3. 1. 4.- Sistema de purificación y almacenaje de aceti- leno	85
3. 1. 4. 1.- Sistema de purificación de acetileno.	85
3. 1. 4. 2.- Recipientes de almacenaje	87

	<u>Págs.</u>
3.1.5. - Sistema para síntesis y recogida de benceno, . . .	88
3.1.5.1. - Reactor para síntesis de benceno, . . .	88
3.1.5.2. - Sistema de recogida de benceno,	88
3.1.6. - Sistema para la recuperación y activación del - catalizador	91
3.2. - CALIBRADO DE LA INSTALACION	91
3.3. - PREPARACION DE LAS MUESTRAS	94
3.4. - COMBUSTION DE LAS MUESTRAS	96
3.4.1. - Procedimiento para la combustión	98
3.4.2. - Oxidación húmeda	100
3.4.3. - Purificación del dióxido de carbono	102
3.5. - QUIMICA DEL ACETILENO	103
3.5.1. - Procedimiento para la síntesis de carburo de - litio	105
3.5.2. - Síntesis de acetileno	106
3.5.3. - Purificación del acetileno	107
3.6. - SINTESIS DE BENCENO	108
3.6.1. - Activación del catalizador	109
3.6.2. - Procedimiento para la síntesis de benceno	109
3.7. - MEDIDA DE LA ACTIVIDAD DE LA MUESTRA	114
3.8. - TRATAMIENTO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES, . . .	119
3.8.1. - Cálculo de las cantidades de gas	119
3.8.1.1. - Correcciones de presión	119
3.8.1.2. - Determinación del número de moles - de gas	122
3.8.1.3. - Determinación del número de moles - de benceno	122
3.8.2. - Calculos de actividades y edades	122
3.8.2.1. - Determinación de actividades absolutas, .	125

	<u>Págs.</u>
3.8.2.2. - Determinación de la actividad del patrón NBS	127
3.8.2.3. - Determinación de la edad	128
IV. - <u>RESULTADOS EXPERIMENTALES</u>	133
4.1. - RESULTADOS OBTENIDOS EN EL ANALISIS DE LAS MUESTRAS DE MADERA	135
4.1.1. - Resultados del proceso químico	135
4.1.2. - Resultados de la medida de actividades	137
4.2. - RESULTADOS OBTENIDOS EN EL ANALISIS DE LAS MUESTRAS DE TURBA	144
4.2.1. - Resultados del proceso químico	144
4.2.2. - Resultados de la medida de actividades	146
4.3. - RESULTADOS OBTENIDOS EN EL ANALISIS DE LAS MUESTRAS DE LIGNITO	153
4.3.1. - Resultados del proceso químico	153
4.3.2. - Resultados de la medida de actividades	155
4.4. - PATRON CONTEMPORANEO	157
4.4.1. - Resultados del proceso químico	157
4.4.2. - Resultados de la medida de actividades	159
4.5. - MUESTRAS DE COMPROBACION INTERLABORATORIO.	165
4.5.1. - Resultados del proceso químico	165
4.5.2. - Resultados de la medida de actividades	167
4.6. - MUESTRAS CORRESPONDIENTES AL ESTUDIO GEO-CRONOLOGICO DE LA TURBERA DE PADUL (GRANADA)	174

	<u>Págs.</u>
4.6.1. - Sondeo GR-24	174
4.6.1.1. - Resultados del proceso químico	174
4.6.1.2. - Resultados de la medida de actividades	176
4.6.2. - Sondeo GR-25	189
4.6.2.1. - Resultados del proceso químico.....	189
4.6.2.2. - Resultados de la medida de actividades	191
4.6.3. - Sondeo GR-26	199
4.6.3.1. - Resultados del proceso químico	199
4.6.3.2. - Resultados de la medida de actividades	201
4.6.4. - Sondeo GR-29	210
4.6.4.1. - Resultados del proceso químico	210
4.6.4.2. - Resultados de la medida de actividades	212
4.6.5. - Sondeo GR-31	223
4.6.5.1. - Resultados del proceso químico	223
4.6.5.2. - Resultados de la medida de actividades	225
4.6.6. - Sondeo GR-33	232
4.6.6.1. - Resultados del proceso químico	232
4.6.6.2. - Resultados de la medida de actividades	234
4.6.7. - Sondeo GR-35	242
4.6.7.1. - Resultados del proceso químico	242
4.6.7.2. - Resultados de la medida de actividades	244



	<u>Págs.</u>
4. 6. 8. - Sondeo GR-37	252
4. 6. 8. 1. - Resultados del proceso químico	252
4. 6. 8. 2. - Resultados de la medida de actividades	254
 V. - <u>DISCUSION DE LOS RESULTADOS</u>	 265
 VI. - <u>CONCLUSIONES</u>	 307
 VII. - <u>BIBLIOGRAFIA</u>	 315

I.- INTRODUCCION

I. - INTRODUCCION

1.1. - BREVE RESUMEN DEL DESARROLLO DE LOS METODOS RADIACTIVOS DE DATAACION

La primera sugerencia referente al empleo de la velocidad de desintegración de los núclidos radiactivos, para determinar la edad de los materiales geológicos, fué indicada muy pocos años después del descubrimiento de la radiactividad.

Rutherford, en 1905, pensaba que el tiempo transcurrido desde la formación de los minerales de uranio podría medirse por la cantidad de helio acumulado en ellos. En 1906 determinaba (1), por primera vez, la edad de un mineral, a partir del contenido en He y U del mineral y de la velocidad de desintegración del radio, considerando que el uranio y el radio estaban en equilibrio secular.

Simultáneamente a las experiencias de datación de Rutherford se investigaba sobre otro método de datación : el de Uranio/Plomo. En 1905 Boltwood, suponiendo que el plomo era el producto final de la desintegración del uranio, calculó en 1907 una serie de edades U/Pb de varios minerales(2).

Aunque estas dataciones estaban afectadas de los errores inherentes a dichas técnicas demostraban dos hechos muy importantes:

a) La antigüedad de rocas y minerales, de muchos lugares de la superficie de la tierra, tal como habían mantenido los geólogos durante mucho tiempo.

b) Que el fenómeno de la radiactividad natural ofrecía grandes posibilidades para construir una escala cuantitativa y absoluta de tiempo geológico.

Durante mucho tiempo los citados métodos fueron los únicos empleados para la datación de rocas y minerales, y en 1943 Wickman (3) publicó una revisión de las técnicas de datación y de las posibles causas de error.

Goodman y Evans (4) propusieron la relación Rb/Sr para la determinación de edades, y en 1943 Hahn y col. (5) la emplean para determinar edades geológicas.

En 1948 Aldrich y Nier (6) encontraron un exceso de ^{40}Ar en los minerales de potasio. Usando técnicas de espectrometría de masas encontraron que la razón $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ en algunos minerales estudiados era más alta que en la atmósfera. A partir de los datos obtenidos confirman la doble desintegración del ^{40}K y sugieren el paso de ^{40}K a ^{40}Ar como método de datación útil para las ciencias de la tierra. En 1950 el método de K-Ar se utilizaba ya en la resolución de problemas geológicos; Jeffrey (7), por ejemplo, lo utiliza para la determinación de la edad de la tierra.

En general, si un elemento radiactivo A, con una constante de desintegración λ dá lugar, al desintegrarse, a la aparición de un elemento estable B, el cociente entre la cantidad de producto radiogénico estable y la cantidad residual de elemento radiactivo, siempre que el sistema esté aislado, será una función del tiempo.

Basados en este principio general y a partir del hecho de que los elementos radiactivos han sido incorporados por las rocas y otros materiales en el momento de su formación, se han desarrollado gran número de métodos para la datación de rocas y minerales, sobre todo a partir de que el desarrollo y perfeccionamiento de las técnicas ha permitido la aplicación de estos métodos a rocas y minerales comunes. Actualmente, los métodos más utilizados son los basados en la desintegración de los isótopos 238 y 235 del uranio, en la desintegración del ^{232}Th y ^{87}Rb y, sobre todo, el método basado en la desintegración del ^{40}K .

Las investigaciones se encaminan últimamente en el sentido de perfeccionar las técnicas de medida, con objeto de aumentar la precisión en la determinación de los contenidos isotópicos y por otro lado, se investigan las posibles causas de error y el modo de corregirlas.

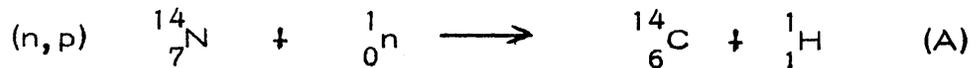
Recientemente, Goennenwein (8) ha publicado una nueva revisión de los métodos de datación basados en la desintegración de núclidos radiactivos.

1.2.- LIBBY Y LA DATAACION POR ^{14}C

La transformación del nitrógeno en ^{14}C , inducida por neutrones, que es la base de esta técnica de datación, fue descubierta en el Lawrence Radiation Laboratory de Berkeley en la década de 1930.

Por la misma época, Kune (9), seguido por Bonner y Brubacker (10, 11) y Burcham y Goldhaber (12), encontraron que la irradiación de aire

con neutrones, en una cámara cerrada, originaba la aparición de un protón. Pudieron demostrar, además, que este protón procedía del nitrógeno del aire y, concretamente, del isótopo más abundante (99'62%), el $^{14}_7\text{N}$; vieron también que los neutrones que daban lugar a la aparición de protones eran los de energía térmica o próximos a dicha energía térmica. En base a los trabajos desarrollados establecieron que, con neutrones de energía térmica, se produciría la reacción:



Las secciones eficaces de los distintos elementos para los neutrones térmicos fueron medidas sistemáticamente por el grupo de Fermi en Roma y la del ^{14}N resultó ser de $1'27 \times 10^{24} \text{ cm}^2$, valor muy grande comparado con el de otros materiales. Ello indica que esta reacción es sumamente probable.

En 1936, la tabla de isótopos presentaba un vacío en la posición correspondiente al isótopo de masa 14 del carbono e indicaba que este isótopo podría ser radiactivo. Pareció pues lógico, una vez conocida la posible reacción (n, p) sobre el nitrógeno y la alta probabilidad de que se produjera, intentar producir ^{14}C bombardeando con neutrones materiales que contenían nitrógeno.

La producción de ^{14}C fue intentada primeramente por el grupo de investigadores de la Universidad de California; la idea que tenían era que al bombardear una gran masa de nitrato amónico, el carbono producido quedaría atrapado entre los cristales de la sal como CO y CO₂ que se liberaría al disolverla en agua.

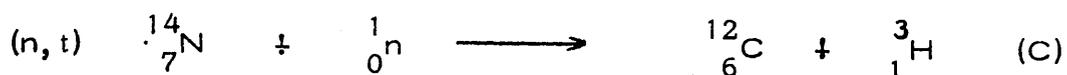
Yost y col. (13) demostraron que, efectivamente, el carbono producido por una reacción (n, p) como la (A) se comportaba químicamente formando

CO y CO₂ ; esto suponía que el carbono producido por la acción de los neutrones sobre el nitrógeno podía ser colectado y medida su actividad.

Se siguió con el estudio del efecto de los neutrones en el aire y se comprobó que, con neutrones energéticos, el nitrógeno es también el elemento más reactivo; la reacción (A) sigue siendo dominante, pero Johnson y Barschall (14) pusieron de manifiesto la existencia de otra posible reacción :



Esta reacción se convierte en dominante cuando los neutrones tienen energías superiores a 1 MeV. Todavía se ha llegado a conocer la existencia de una tercera reacción, que fue detectada en el laboratorio por Cornog y Libby (15) y es producida por neutrones de energía superior a 4 MeV :



Korff (16) descubrió que los neutrones aparecen en la atmósfera probablemente como radiaciones secundarias producidas por los rayos cósmicos primarios.

Conocidas ya las reacciones que pueden dar los neutrones al interactuar con el nitrógeno del aire y sabiendo, por lo tanto, que en dos de ellas se producen isótopos radiactivos, era lógico pensar que los neutrones generados por la radiación cósmica producirían estas tres reacciones en la atmósfera y, por lo tanto, deberían aparecer en ella los correspondientes elementos radiactivos : tritio y carbono-14. Se planificó (17) una investigación con objeto de detectar ambas radiactividades en la naturaleza y, efectivamente, se encontraron ambas en cantidades y concentraciones que correspondían, aproximadamente, a las esperadas (18, 19, 20).

En lo que respecta a la datación por ^{14}C , propiamente dicha, tiene su origen poco tiempo después de que se fijara el plan antes citado para detectar la presencia de ^{14}C y ^3H en la naturaleza. La idea se debe a W.F. Libby, quien pensó establecer un puente entre las ciencias nucleares y la arqueología, el éxito obtenido le valió el premio Nobel en 1960. Toda la materia viva contiene carbono, que proviene del CO_2 atmosférico; éste contiene una pequeña porción de ^{14}C , producido, como ya hemos visto; por la acción de los rayos cósmicos sobre el nitrógeno atmosférico. Al obtener su carbono de la atmósfera, la materia viva, se hace radiactiva, habiéndose establecido un equilibrio entre su actividad en ^{14}C y la correspondiente a la atmósfera. El aporte de ^{14}C cesa en el momento de la muerte del ser vivo, en que éste se separa de la biosfera, con lo que se rompe el equilibrio establecido y la radiactividad de ^{14}C contenido en la materia, viva en otro tiempo, decrece lentamente según la ecuación de desintegración de dicho radisótopo (21). Es suficiente medir la radiactividad restante en dicha materia para saber el tiempo que nos separa de su muerte.

Una vez establecido el principio de la datación por ^{14}C y comprobada la existencia de ^3H y ^{14}C en la naturaleza, el primer problema que hubo que resolver fué el de poner a punto una técnica de medida que permitiera detectar con exactitud las bajas actividades específicas que, según los cálculos, debían presentar las sustancias.

Libby usó, inicialmente, un detector Geiger para sólidos, siendo primariamente CO_3Ca el sólido a medir; posteriormente se usó el C. Tanto el CO_3Ca como el C se obtenían a partir del CO_2 producido por combustión de la muestra en corriente de oxígeno. Este método se abandonó por su baja eficiencia de contaje.

Se utilizaron después las técnicas de medida de gases. Crane (22) utilizaba un contador Geiger, consistente en un tubo Geiger, en el que la muestra (una mezcla de CO_2 y una pequeña cantidad de vapor de S_2C a una presión aproximada de 1mm de mercurio) forma el gas de contaje. La eficiencia de contaje en este caso es alta, pero se requieren contadores de gran tamaño.

Utilizando contadores proporcionales se han medido distintos gases como acetileno (23), metano(24) y dióxido de carbono (25). La medida de este último ha dado muy buenos resultados y ha sido y es aún hoy usada por gran número de laboratorios. En la Fig. 1.1 se ha representado el esquema de una instalación para la medida de ^{14}C utilizando éste último método, en la que C_1 es el contador proporcional en el que se introduce el gas a medir; B_1 es una primera capa de blindaje de mercurio (26); C_2 es una corona de contadores en anticoincidencia con C_1 , cuya misión es anular el efecto de la radiación cósmica que no es frenada por el blindaje. Finalmente, B_2 es la segunda capa de blindaje de 10 cm de hierro y B_3 es la tercera capa de blindaje de 20 cm de plomo.

La introducción de los contadores en anticoincidencia disminuye enormemente la radiación de fondo. Su acción es como sigue: si una radiación, normalmente un mesón de alta energía a la vez ionizante y muy penetrante, llega a C_1 ha tenido que pasar antes por los contadores C_2 que rodean a C_1 . De esta forma el impulso electrónico es producido simultáneamente por C_1 y C_2 y el contador central mediante un circuito electrónico de anticoincidencia elimina este impulso.

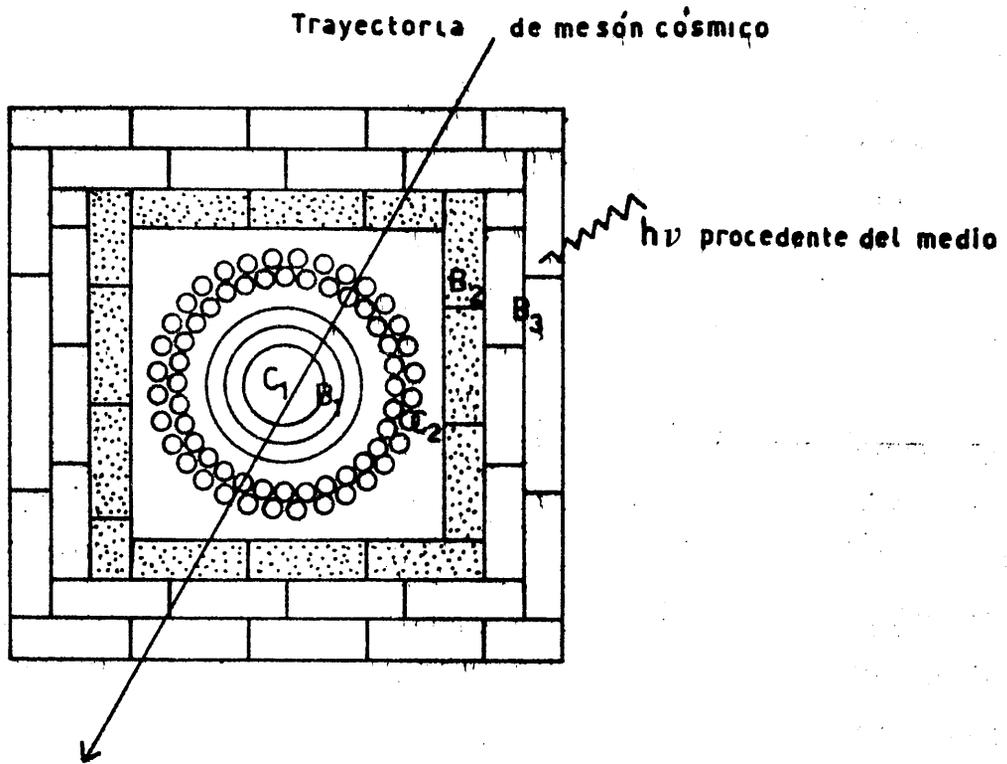


FIGURA 1.1. - Esquema de una instalación de medida de ^{14}C por el método de medida en fase gaseosa.

Después, se utilizó la técnica de centelleo líquido. Como es bien sabido, un contador de centelleo consiste en una sustancia fluorescente sólida ó líquida, transparente, acoplada ópticamente a un tubo fotomultiplicador, el cual consta de una célula fotoeléctrica que actúa como cátodo (fotocátodo), una serie de electrodos intermedios situados a potenciales crecientes (dínodos), y finalmente un ánodo. Cuando una partícula cargada, ó un rayo γ , inciden sobre el centelleador disipan en él toda ó parte de su energía, originando la ionización y excitación de sus moléculas. Una fracción de esta energía absorbida es emitida en forma de fotones luminosos, como consecuencia de la vuelta a su estado fundamental de las moléculas excitadas; algunos de estos fotones inciden sobre el fotocátodo, arrancándole electrones por efecto fotoeléctrico. Estos electrones son obligados a ir hacia los dínodos donde son recogidos, y en cada uno de ellos convenientemente multiplicados y, de esta forma, una verdadera avalancha de electrones sale del último dínodo. Estos electrones son colectados en el ánodo y producen en el condensador de salida un impulso de voltaje, que es amplificado y registrado en una escala o integrador. De esta forma, cada partícula ionizante que incide sobre el centelleador origina un impulso, cuya altura en definitiva es proporcional a la energía cedida por la radiación en el centelleador; por ello, estos contadores son adecuados para medir unas radiaciones en presencia de otras, con tal de que difieran en su energía (27).

Los centelleadores líquidos son disoluciones orgánicas (solutos y disolventes orgánicos) que emiten fotones luminosos en su interacción con la radiación ionizante. Los disolventes son generalmente sustancias aromáticas, caracterizadas por anillos bencénicos. Los electrones de dichos anillos son los responsables de la absorción de parte de la energía cedida en el medio

por la radiación. Las moléculas del disolvente transfieren su energía de excitación al soluto y cuando la concentración de éste es adecuada, la eficiencia de este mecanismo es alta. El soluto, así excitado, emite fotones que son captados por el tubo fotomultiplicador, originando el impulso, que es registrado por el equipo electrónico asociado y cuya altura es proporcional a la energía cedida por la radiación en el interior del vial.

En la datación por ^{14}C utilizando la técnica de centelleo líquido Tamers (28) empleó como líquido a medir un benceno sintetizado a partir de la muestra a datar.

Naturalmente, se planteó casi de inmediato la posibilidad de utilizar otros líquidos distintos del benceno. En la Tabla I, publicada por Tamers (29), se exponen las características químicas de algunos compuestos orgánicos investigados para ser usados como líquidos a medir por centelleo líquido. A la vista de la citada tabla parece evidente que el líquido más apropiado para la datación por ^{14}C , utilizando la técnica de centelleo líquido, es el benceno, dada la facilidad de sus síntesis y sus óptimas propiedades de centelleo.

Ultimamente se han propuesto nuevos métodos (30) para la medida de ^{14}C basados en la determinación del contenido en ^{14}C por medio del conteo de iones, en vez de desintegraciones nucleares. Estos métodos aceleran los iones a altas energías ($> 1\text{MeV. um}^{-1}$); a dichas energías iones de la misma masa, carga y energía, como pueden ser el $^{14}\text{C}^{4+}$ y el $^{14}\text{N}^{4+}$, interaccionan de distinta manera con la materia y pueden, por tanto, ser diferenciados. La mayor ventaja (31) de estos nuevos métodos es que

TABLA I

CARACTERISTICAS DE ALGUNOS COMPUESTOS ORGANICOS INVESTIGADOS PARA LA DETERMINACION POR CARBONO - 14 , UTILIZANDO CONTADORES DE CENTELLEO LIQUIDO (SEGUN TAMERS)

Líquido	% C	% C procedente de la muestra	Densidad	Propiedades de Centelleo	Síntesis
Acetileno	92	92	0'62	regulares	fácil
Hidroc. Alifáticos	84	84	1'4	regulares	diffcil
CO ₂	27	27	1'98	regulares	fácil
Etanol	52	52	1'36	malas	fácil
Etil benceno	91	23	1'50	buenas	diffcil
Metanol	37	37	1'33	malas	fácil
Metil borato	35	35	0'92	regulares	fácil
Paraldehido	54	54	1'40	regulares	diffcil
Tolueno	78	13	1'50	buenas	diffcil
Benceno	92	92	0'88	buenas	fácil

permiten analizar muestras de muy pequeño tamaño (pocos mg. de muestra) lo que amplía el número de materiales a datar (hierros, cerámicas, ..). Sin embargo, es necesario un mayor desarrollo de las técnicas, para que puedan alcanzar la precisión requerida en la actualidad, mediante el contaje de desintegraciones nucleares.

1.3. - LA SEGURIDAD DE LAS FECHAS DETERMINADAS POR EL ^{14}C

Como había previsto Libby, una vez dado a conocer el método de datación, fueron muy numerosos los laboratorios que se equiparon en todo el mundo para aplicarlo a la arqueología y pronto también se empezaron a datar muestras geológicas del Cuaternario reciente.

A medida que se acumulaban las determinaciones de edades, la precisión de las medidas aumentaba por el perfeccionamiento de las técnicas. Esto iba a permitir hacer interesantes comparaciones entre las edades del ^{14}C y las edades reales, o siderales, de las muestras. Es nuestra intención en este apartado hacer un estudio de los desacuerdos encontrados entre las edades ^{14}C y las siderales, de sus posibles causas, y de las curvas de calibrado que se han propuesto para corregir las discrepancias.

1.3.1. - Fluctuaciones en el contenido atmosférico en ^{14}C

El método de datación por ^{14}C está basado en la hipótesis de que el contenido en ^{14}C , de la atmósfera, ha permanecido constante con el tiempo; la validez aproximada de esta hipótesis fue demostrada inicialmente por

Arnold y Libby (32). Sin embargo, a partir de un trabajo publicado en 1958 por De Vries (33) quedó fuera de toda duda la existencia de oscilaciones en el contenido en ^{14}C de la atmósfera, durante los últimos cientos de años. - Evidentemente, cualquier cambio en la atmósfera se va a reflejar en la biosfera, puesto que el ^{14}C se incorpora a ella por el proceso fotosintético y también va a provocar, consecuentemente, un cambio en el contenido en ^{14}C de los mares.

Se trató, entonces, de establecer cuáles habían sido las variaciones en el contenido en ^{14}C de la atmósfera durante los últimos miles de años; Broecker y col. (34) llevaron a cabo las primeras investigaciones sobre muestras de edad conocida. Posteriormente, Willis y col. (35) utilizaron como material a analizar anillos de secuoya. En 1963 Libby (36), trabajando simultáneamente sobre muestras de edad conocida y otras dendrocronológicas, - encontró una posible variación en el contenido en ^{14}C del 1 ó 2%. Abundando sobre el mismo tema, en un trabajo posterior, Wood y Libby (27) intentan establecer una relación analítica entre el contenido biosférico en ^{14}C y las variables geofísicas implicadas, según ellos, en dicho contenido :

- a) radiación cósmica,
- b) intensidad del campo magnético terrestre,
- c) grado de mezcla de los Océanos.

Proponen en este trabajo un método analítico para evaluar posibles oscilaciones en la magnitud de dichas variables, llegando a la conclusión de que, con los datos experimentales disponibles sobre la variabilidad en el contenido en ^{14}C (36), y dentro de los límites del método analítico propuesto, se puede - admitir que dichas variables han permanecido constantes al menos durante los últimos 5000 años.

En definitiva, Libby y sus colaboradores, aunque admiten la posibilidad de cambios en el contenido en ^{14}C de la atmósfera, mantienen que al ser estos de corta duración no van a originar serias discrepancias entre las edades del ^{14}C y las verdaderas.

Por otro lado, los estudios realizados sobre los anillos de los árboles demuestran, sin lugar a dudas, la existencia de variaciones apreciables en los niveles de ^{14}C en la atmósfera durante el pasado (38, 40).

Ultimamente, Stuiver (41) discutía dos aspectos diferentes del problema, tales como son las variaciones de corta duración en el contenido atmosférico en ^{14}C , durante los últimos 450 años, y los posibles cambios en el período anterior al cubierto por los anillos de los árboles. En lo que respecta a los primeros, encuentra una gran variabilidad en el contenido en ^{14}C , que no se puede atribuir a errores experimentales; y en cuanto a la segunda cuestión parece ser que para el período comprendido entre 9000 y 32000 años BP, la máxima anomalía detectada corresponde a una fluctuación en el contenido en ^{14}C de aproximadamente el 20%, según se deduce de la comparación realizada entre las fechas obtenidas por distintos métodos de datación, concretamente por termoluminiscencia, magnético y $^{230}\text{Th} / ^{234}\text{U}$.

Queda todavía una cuestión más, respecto al contenido en ^{14}C , y es la que se refiere a las causas de las variaciones observadas. De Vries (33) sospechaba una relación con las condiciones climatológicas que afectan a la mezcla de los océanos. Stuiver (42) indicaba después la existencia de una correlación con la actividad solar; Suess (43), por su parte, sugería la

posibilidad de que los cambios en la producción de ^{14}C y en el clima tuvieran una causa común en la actividad solar. Libby y Lukens (44) sugieren y estudian la posibilidad de que las oscilaciones de corta duración sean debidas a la producción de ^{14}C en las tormentas, pero posteriormente Fleischer y Plumer (45) montan una experiencia para determinar el número de neutrones que se pueden producir por un relámpago, resultando ser muy inferior al valor estimado por Libby como necesario para producir una cantidad apreciable de ^{14}C . Ottaway (46) también ha señalado la posible relación del contenido de ^{14}C en la atmósfera con los cambios climatológicos.

Un factor que puede afectar a la producción de ^{14}C es, evidentemente, y ya se ha indicado antes, la intensidad del campo magnético de la tierra; este campo crea en las proximidades de la superficie de la tierra una especie de escudo protector contra la radiación cósmica. Un aumento en él originaría, en definitiva, una disminución en la radiación cósmica que alcanza la atmósfera y, por tanto, disminuiría la producción de ^{14}C , con lo cual las edades de los materiales que crecieron en ese momento resultarían más altas que las reales; una disminución en la intensidad del campo magnético ocasionaría lo contrario. Los estudios de Barbetti y McEchinny (47, 48) indican la presencia de variaciones en el campo magnético de la tierra; sin embargo, en la comparación llevada a cabo por Huxtable y Aitken (49), con objeto de comprobar la influencia de dichas variaciones, entre edades determinadas por ^{14}C y termoluminiscencia, no se encontró ninguna evidencia de perturbaciones en el contenido en ^{14}C causadas por la variación en el campo magnético, aunque sus datos no excluyen la posibilidad de que existan mayores perturbaciones.

Resumiendo lo que se ha expuesto, podemos decir que está totalmente fuera de duda la existencia de fluctuaciones en el contenido atmosférico en ^{14}C , pero que las causas e incluso las magnitudes de estas oscilaciones no se han podido determinar con toda certeza, si bien parece haber una relación con los cambios climatológicos y con la actividad solar, que no ha sido desmentida hasta ahora.

1.3.2. - El efecto Suess y las explosiones nucleares

Suess (50) comparó las edades ^{14}C , de anillos de madera tomados a varias distancias del eje de un árbol viejo, pero recién cortado, con las edades dendrocronológicas de dichos anillos. Observó que las edades ^{14}C a partir de aproximadamente 1850, se volvían cada vez más distintas a las dendrocronológicas conforme se aproximaban al presente, siendo hacia 1950 el contenido en ^{14}C de las muestras un 2% más bajo que el que debiera corresponder a su edad. Conocido el contenido en ^{14}C de la atmósfera, Suess concluyó que este efecto era producido por las enormes cantidades de carbono prácticamente inactivo (debido a su antigüedad) arrojadas al aire por la combustión de carbón y petróleo, desde el comienzo de la era industrial.

Pero esta modificación resulta ser muy pequeña comparada con la que iban a producir algunos años más tarde las grandes explosiones nucleares en la atmósfera; el equilibrio natural entre la producción y la desintegración del ^{14}C en la reserva natural fue perturbado por dichas explosiones, ya que los neutrones liberados en ellas producen ^{14}C adicional y este radioelemento es proyectado a la estratosfera desde donde se difunde hasta el nivel del mar. X

En la Figura 1.2 se encuentra representada la variación de la actividad debida al ^{14}C del CO_2 atmosférico, medida al nivel del mar en Francia y en el hemisferio sur; para esta representación se han tomado los datos publicados por Labeyrie (51) que están en buena concordancia con los presentados y predichos anteriormente por Nydal (52). En la citada figura se observa un considerable crecimiento de la actividad en 1962 y durante los años subsiguientes hasta 1965; también se puede ver cómo únicamente en 1966 (cuatro años después de las explosiones nucleares de 1962, ocurridas todas en el hemisferio norte) los dos hemisferios han alcanzado niveles iguales de ^{14}C . Las curvas dejan prever que para el año 2015 la atmósfera habrá alcanzado un nivel de solo un 10% por encima de su nivel natural, si no se llegan a provocar nuevas explosiones nucleares en la atmósfera.

Naturalmente, el enriquecimiento en ^{14}C de la atmósfera tenía que repercutir en la biosfera; algunos datos en este sentido fueron obtenidos por Nydal (52) quien puso en evidencia que las muestras de cereales y leche analizadas presentaban una cantidad de ^{14}C próxima al máximo contenido de la troposfera en el año correspondiente. Las muestras humanas presentaban un retraso respecto a la troposfera, que es atribuido por Broecker (53) al tiempo transcurrido entre la fotosíntesis del alimento y su consumo por el hombre, así como al tiempo que el carbono permanece en el tejido humano.

Otra consecuencia del enriquecimiento atmosférico en ^{14}C es el correspondiente enriquecimiento de las capas superficiales de los Océanos. Labeyrie indica un enriquecimiento del 25% sobre el nivel natural de la atmósfera para las aguas superficiales del Océano Indico. El estudio del contenido en ^{14}C de las aguas de los Océanos puede ayudar a conocer las velocidades de mezcla entre las aguas de distintas profundidades.

aumento de la actividad del carbono
atmosférico sobre la de 1950 (%)

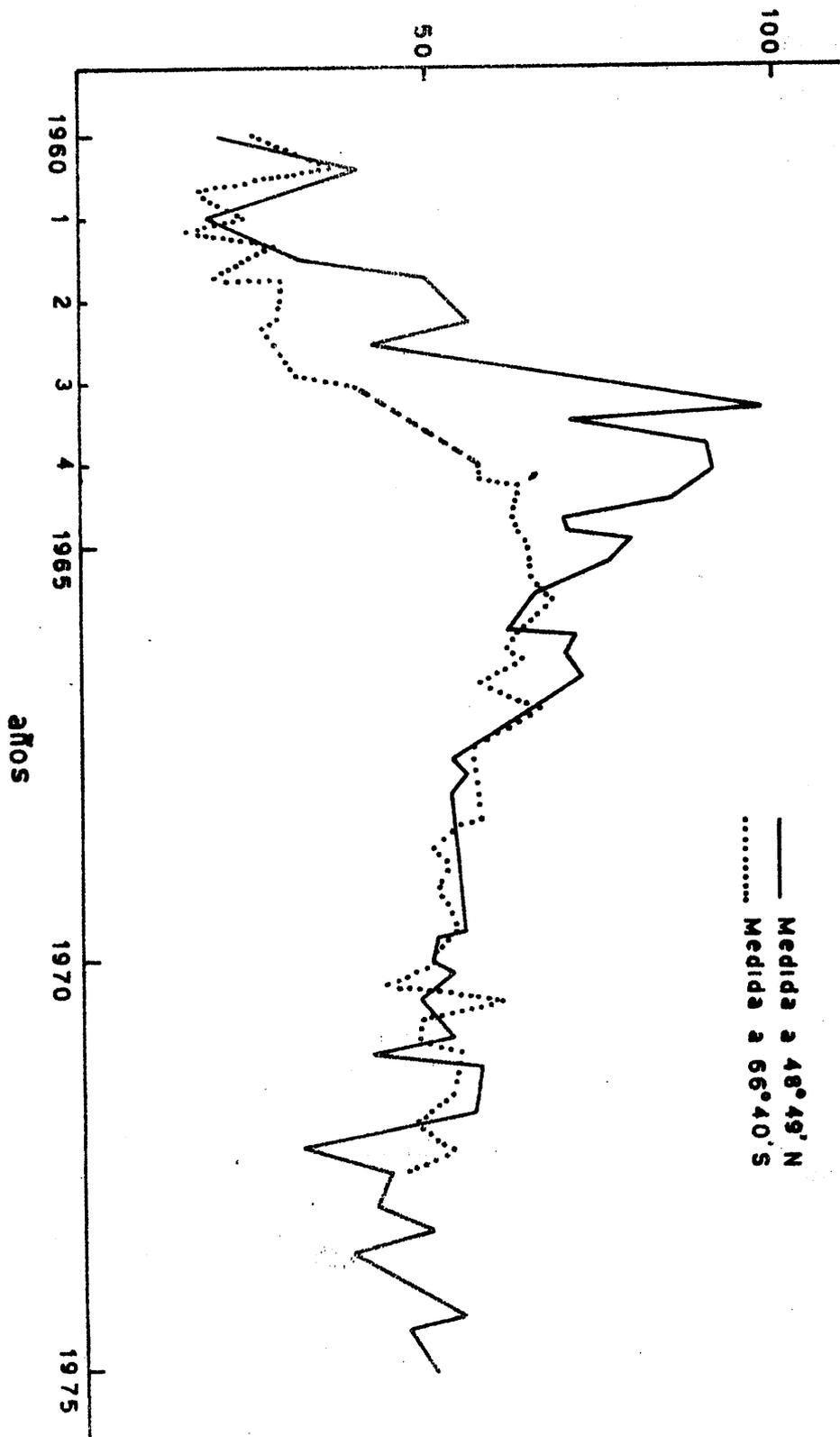


FIGURA 1.2.- Variación de la radiactividad debida al ^{14}C , del dióxido de carbono atmosférico, al nivel del mar, en los hemisferios norte y sur.

1.3.3. - Calibrado de las fechas del ^{14}C

La edad ^{14}C de las muestras está basada en la desintegración radiactiva del ^{14}C y se calcula a partir del cociente entre la actividad del ^{14}C presente en la muestra y la actividad de un patrón, la cual se considera idéntica a la atmosférica para todo el período de tiempo que abarca la datación por ^{14}C . De este modo, las edades convencionales ^{14}C no tienen en cuenta las fluctuaciones en el contenido en ^{14}C de la atmósfera durante el pasado; esto supone que las edades ^{14}C no tienen por qué coincidir exactamente con las edades reales o siderales.

Según lo expuesto, resulta evidente la necesidad de hacer un calibrado de la escala de tiempo ^{14}C con objeto de poder convertir las edades del ^{14}C en edades reales; un requisito previo al establecimiento de este calibrado es saber si las fluctuaciones se han producido a escala mundial. Suess afirma (54) que así ha sido, dado que la atmósfera se mezcla en unos pocos años; de este modo, realizada una curva de calibrado, ésta será válida para cualquier material, independientemente de su origen geográfico.

Para hacer el calibrado de las fechas del ^{14}C , lo más conveniente es la utilización de los anillos de los árboles que se pueden datar dendrocronológicamente; el calibrado se realiza datando por ^{14}C las muestras de madera, cuya edad se conoce por dendrocronología.

Una primera curva de calibrado para los últimos mil años fué publicada por Stuiver y Suess (55). Posteriormente, Suess (54) publicó una nueva curva que se extendía hasta cuatro mil años a.C. Esa curva, revisada posteriormente (40), es la más usada por los arqueólogos, aunque presenta

algunos "rizos" que hacen que a una fecha ^{14}C le correspondan varias dendrocronológicas. Se han presentado numerosas dudas acerca de la existencia y número de estos "rizos", pero está totalmente demostrada la existencia de fluctuaciones de corta duración en el contenido en ^{14}C de la atmósfera, tema sobre el que ya hemos incidido anteriormente.

A la vista de las discrepancias existentes entre las curvas de calibrado realizadas en distintos laboratorios sobre el mismo material, Pearson y col. (56) decidieron considerarlas debidas a errores en la técnica experimental. Como resultado de la investigación concluyen que cualquier curva que presente desviaciones marcadas respecto a la realizada por Suess (40) sobre el "bristlecone pine" será errónea.

Clark y Renfrew (57) estudiaron la posibilidad de establecer una función de calibrado única trabajando con las fechas del calibrado de Suess y con muestras egipcias; si bien en este primer trabajo no pudieron establecer la relación única buscada, los resultados no contradicen la posibilidad de establecerla.

Otra cuestión respecto al calibrado de las fechas ^{14}C mediante la dendrocronología era la influencia que podían tener diversos factores, como pueden ser la localización geográfica, altitud y fisiología del crecimiento de la madera, en el contenido en ^{14}C de los anillos de los árboles; todos esos factores fueron estudiados por Cain y Suess (58), llegando a la conclusión de que, excepto en casos especiales relacionados con la polución del aire, los anillos de distintos árboles que crecieron antes de 1900 a.D. muestran el mismo contenido en ^{14}C dentro de un límite del 1,0 %.

Como una forma de extender el calibrado por encima de los 7500 años BP que puede alcanzar la dendrocronología, Stuiver (59) propuso el estudio de las "varves" (sucesión de estratos de arenas y arcillas depositados regularmente por los glaciares en sus épocas de fusión). La única hipótesis inicial es que las "varves" responden a un ritmo anual; los resultados obtenidos por Stuiver sobre estos materiales coinciden muy bien con los de Suess para el intervalo hasta 7400 años BP, pero hay fuertes discrepancias entre las dos series de "varves" estudiadas para edades superiores a la indicada.

En resumen, debemos decir que, hasta el momento actual, son numerosas las curvas de calibrado que se han publicado basadas, en su mayor parte, en muestras datadas dendrocronológicamente; estas curvas no coinciden totalmente entre sí y revelan todas ellas fluctuaciones de corta duración en el contenido en ^{14}C de la atmósfera.

Todo parece indicar hasta aquí, que serán necesarios nuevos y más precisos análisis que permitan establecer una curva de calibrado única, aplicable a todo tipo de materiales arqueológicos.

1.3.4. - Fraccionamiento isotópico

Es conveniente distinguir entre el fraccionamiento de los isótopos del carbono, que tiene lugar en la naturaleza, y el posible fraccionamiento que tendría lugar durante el tratamiento químico a que se somete la muestra.

En lo que respecta al fraccionamiento en la naturaleza, un minucioso estudio sobre los mecanismos de fraccionamiento isotópico fué realizado por Craig (60).

Resulta evidente que el fraccionamiento isotópico va a afectar a la datación por ^{14}C . Con objeto de minimizar el error debido a este efecto se debe calcular el valor de $\delta^{13}\text{C}$ (61) para cada muestra. Este valor es una medida del fraccionamiento y viene dado por la expresión

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{R_M - R_P}{R_P} \right) \times 1000$$

donde :

$R_M = (^{13}\text{C} / ^{12}\text{C})$ de la muestra

$R_P = (^{13}\text{C} / ^{12}\text{C})$ del patrón de carbonato cálcico de Craig.

$\delta^{13}\text{C}$ se puede calcular midiendo directamente los cocientes R_M y R_P , o bien se puede estimar a partir de las tablas publicadas por Polach (61). Determinado el valor de $\delta^{13}\text{C}$, la actividad de la muestra se ha de normalizar para un valor de $\delta^{13}\text{C} = -25\%$, que es el correspondiente al fraccionamiento postulado para la madera terrestre. La forma en que se lleva a cabo la normalización y, por tanto, la corrección del fraccionamiento isotópico, se detallará más adelante en el apartado 3.8.4.

1.3.5. - Período de semidesintegración del ^{14}C

De acuerdo con la 5ª Conferencia sobre Datación Radiocarbónica (62) celebrada en 1962, todas las fechas deberán estar basadas en el período de semidesintegración estimado por Libby (5570 ± 30 años); esta decisión fue ratificada en la 9ª Conferencia sobre Datación Radiocarbónica celebrada en 1976 (63). Un valor más exacto del período de semidesintegración del ^{14}C fue obtenido por Godwin (64) este valor es de 5730 ± 40 años.

La utilización de $t_{\frac{1}{2}} = 5730 \pm 40$ años supone una variación poco significativa en las edades obtenidas tomando el valor de Libby; cabe señalar, sin embargo, que en el trabajo de Stuiver (41) mencionado anteriormente, en el que se realiza una comparación del método radiocarbónico con otros métodos de datación, cuando se aplica $t_{\frac{1}{2}} = 5730$ años se reduce la dispersión de edades y las dataciones radiocarbónicas no resultan ya sistemáticamente bajas.

1.4.- TRABAJO REALIZADO. TECNICA Y DATACIONES

Desde el momento en que se dió a conocer por Libby el método de datación por ^{14}C , éste ha experimentado una gran difusión que ha venido favorecida por el perfeccionamiento que han experimentado desde entonces - tanto las técnicas de preparación como las de medida de actividades.

Considerando que en nuestro país había un sólo laboratorio dedicado sistemáticamente a la datación por ^{14}C , nos pareció de gran interés, dada la importancia de las investigaciones arqueológicas y del estudio del Cuaternario, que se desarrollan actualmente, la puesta a punto de un laboratorio de datación por ^{14}C , en el que se introdujeran algunos de los avances técnicos que han tenido lugar en los últimos años.

La técnica de centelleo líquido aplicada a la medida de bajas actividades de ^{14}C , seguida en este trabajo, presenta una serie de ventajas, que resumimos aquí de forma concisa:

1.- La mayor densidad de la fase líquida, permite que se puedan medir cantidades de carbono mucho mayores que las que se miden en fase gaseosa, con un contador proporcional.

2. - El benceno se sintetiza con relativa facilidad y tiene óptimas propiedades de centelleo.
3. - No se produce un fraccionamiento isotópico apreciable durante el proceso .
4. - El Radón, posible contaminante radiactivo de la muestra, es eliminado durante la síntesis y, en el peor de los casos, posteriormente - discriminado por el contador.
5. - La sensibilidad y reproducibilidad del método permiten aplicar la datación por ^{14}C a un intervalo de tiempo bastante grande.
6. - La preparación química de las muestras es relativamente simple y no requiere técnicas de alto vacío.

Una vez que se hubo puesto a punto la técnica de datación elegida, e independientemente de las normales dataciones de muestras que se realizan en el laboratorio, decidimos aplicarla, además, a un estudio concreto, que ha sido el estudio cronológico de los sedimentos de la turbera de Padul (Granada).

La investigación de esta turbera es de gran interés , entre otras razones, por la existencia en ella de acumulaciones de materiales carbonosos, de interés económico, susceptibles de explotación. Son ya varios los estudios realizados sobre esta turbera, desde distintos puntos de vista (65, 66) ; nuestro trabajo pretende complementar el llevado a cabo anteriormente por Menéndez Amor y Florschütz (67, 68).

La turbera se localiza en la Depresión de Padul, cubeta de forma ovalada, limitada al NE por la Silleta del Manar; por el extremo SO la lli-

tan una serie de colinas triásicas que se levantan hacia la meseta de las Albuñuelas; por el extremo NO la Depresión se cierra por una serie de colinas de materiales miocénicos que se prolongan hasta el Suspiro del Moro y hacia el SE la Depresión asciende por los materiales recientes acumulados por el río Dúrcal (69).

El desarrollo de una fase tectónica (graben), en relación con el proceso de elevación general de Sierra Nevada, durante la orogenia alpina, parece ser el causante de la formación de un ámbito endorréico, en el que la formación de depósitos lacustres es coetánea con el proceso de subsidencia. De esta forma quedó constituida definitivamente un área lacustre que llega - hasta nuestros días.

Sobre ella creció y crece la vegetación freatofita, cuyos restos unidos a las aportaciones orgánicas y animales de las áreas próximas, arrastradas por los barrancos, produjeron una gran acumulación de materias orgánicas que, sometidas a un proceso de carbonización incompleto, constituyen los depósitos de turba.

En el siglo XIX la laguna fué desecada permitiendo que el río de la Laguna después de recoger las aguas de las "madres" y los canales de desagüe de la Depresión se uniese al río Durcal abriéndose paso através del cono de deyección de éste último, con esto además de mejorar la salubridad del sector se pusieron en cultivo grandes extensiones de terreno.

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that proper record-keeping is essential for the integrity of the financial system and for the ability to detect and prevent fraud. The text notes that without reliable records, it would be difficult to track the flow of funds and identify any irregularities.

2. The second part of the document outlines the specific procedures for recording transactions. It details the steps involved in entering data into the system, including the use of standardized codes and the requirement for double-checking entries. The document also discusses the importance of regular audits and the role of internal controls in ensuring the accuracy of the records.

3. The third part of the document addresses the issue of data security. It highlights the need to protect sensitive information from unauthorized access and to implement robust security measures. The text mentions the use of encryption and secure communication channels to safeguard the data.

4. The fourth part of the document discusses the importance of transparency and accountability. It stresses that all transactions should be clearly documented and that there should be a clear line of responsibility for each entry. The document also mentions the need for regular reporting and the availability of records to authorized personnel.

5. The fifth part of the document discusses the importance of training and education. It notes that all personnel involved in the financial system should receive appropriate training to ensure they understand the procedures and the importance of accuracy. The text also mentions the need for ongoing education to keep staff up-to-date on the latest developments in financial technology and security.

6. The sixth part of the document discusses the importance of collaboration and communication. It emphasizes that all departments should work together to ensure the smooth operation of the financial system. The text mentions the need for regular meetings and the sharing of information between different parts of the organization.

7. The seventh part of the document discusses the importance of compliance with regulations. It notes that the financial system must adhere to all applicable laws and regulations. The text mentions the need for regular reviews and the implementation of measures to ensure compliance. The document also discusses the importance of staying up-to-date on changes in regulations and the need for a flexible system that can adapt to these changes.

8. The eighth part of the document discusses the importance of continuous improvement. It notes that the financial system should be regularly evaluated and updated to ensure it remains effective and efficient. The text mentions the need for a process of continuous improvement and the involvement of all personnel in this process.

II.- MATERIALES UTILIZADOS



II.- MATERIALES UTILIZADOS

2.1.- LUPA ESTEROSCOPICA

Para la limpieza manual de las muestras a analizar nos servimos de una lupa estereoscópica suministrada por "C.R. Mares S.A.", marca ERMA y número 23.188.

2.2.- CAMARA DE COMBUSTION

La muestra es quemada en una cámara de combustión PHONON - modelo 400, diseñada especialmente para una combustión rápida y eficaz de muestras destinadas a datación radiocarbónica. Esta cámara consiste en un cilindro de acero inoxidable, resistente a la corrosión, de 20 cm de diámetro interior, cerrado en sus extremos por sendas paredes de acero inoxidable, con un espesor de 1'25 cm. Una de dichas paredes forma la puerta, cuyo cierre consiste en un tornillo central que controla el movimiento de una placa que ha de soportar gran presión; esta placa tiene 6 hendiduras distribuidas en su periferia que encajan en 6 clavijas colocadas alrededor del cilindro, cuya misión es fijar la posición de la placa. Girando el tornillo central, se aplica una fuerza axial en el centro de la puerta a la vez que se ajusta la placa a las clavijas, con lo que se cierra la cámara; el cierre hermético está garantizado por una junta de goma que se coloca en la puerta. La pared del cilindro va rodeada en su exterior por un tubo de acero; esto, a

la vez que da mayor consistencia a la cámara, proporciona un sistema para la refrigeración de ésta, ya que el espacio que queda entre los dos cilindros es utilizado como camisa de refrigeración.

El volúmen de la cámara es de 5'5 l., siendo sus dimensiones - 560 mm x 228 mm x 380 mm. Su peso es de 55 Kg.

La cámara va conectada a una unidad de control remoto PHONON modelo 405 que permite, para seguridad del operador, quemar la muestra a suficiente distancia del cuerpo principal de la cámara.

La unión de la cámara de combustión al resto de la instalación se logra mediante dos tubos de cobre de 6 mm de diámetro interior, que partiendo del tubo de conexión múltiple, situado en la parte posterior de la cámara, se fijan mediante sendas uniones roscadas a dos conducciones de vidrio; - una de ellas es la conexión a la línea de vacío y la otra la conexión a la línea de síntesis.

2.3. - MATERIAL DE VIDRIO PARA EL SINTETIZADOR DE BENCENO

Este sistema ha sido construido en vidrio por el Servicio de Soplado de Vidrio de esta Universidad. En este montaje, además de varillas de vidrio PYREX de distinto diámetro según su función, se han empleado los siguientes elementos :

- Llaves de alto vacío marca QUICKFIT TH 1/3 y TH 1/6.
- Llaves ROTAFLON TF 1/12 y TF 6/18.

- Seis matraces de fondo redondo, de un volumen aproximado de 10 l., marca SOVIREL.
- Un matraz de fondo redondo, de un volumen aproximado de 6 l., marca PYREX.
- Trampas frías construidas en vidrio PYREX.
- Visor de vidrio marca QUICKFIT.
- Columnas de relleno construidas en vidrio PYREX.
- Junta roscada SOVIREL 30.
- Rótulas.
- Juntas roscadas de teflón QUICKFIT SQ 18.

2.4. - GASES UTILIZADOS

En el presente trabajo se han utilizado oxígeno y acetileno. El oxígeno, N 45, es decir de 99'995 % de pureza en volumen, fue suministrado por la Sociedad Española del Oxígeno(SEO) en envase metálico de 1'5m³, que se conecta fácilmente a la cámara de combustión mediante un tubo de cobre.

El acetileno, N 25, (99'5 % de pureza), fue igualmente suministrado por la SEO en envase metálico, que se incorpora con facilidad al sistema. Este gas, antes de ser utilizado, se purificaba en el correspondiente sistema que se detallará más adelante.

2.5. - MERCURIO

Se utilizó, en el relleno de los manómetros, mercurio lavado del

99.9 % de pureza suministrado por PANREAC, que se sometió a purificación para evitar, dentro de lo posible, la contaminación.

Las impurezas sólidas que acompañaban al mercurio, se separaron por filtración a través de un embudo de placa filtrante mediante el vacío producido por una trompa de agua.

Para eliminar los metales nobles se ha utilizado un aparato de destilación, construido en vidrio PYREX, que consta de matraz de destilación y refrigerante, conectado a una trompa de agua que proporciona la presión adecuada para la destilación. Una vez destilado el mercurio se comprueba - que no deja residuo en cápsula de porcelana y a continuación se introduce en los manómetros.

2.6. - LIQUIDOS Y SOLIDOS CRIOGENICOS

El nitrógeno líquido utilizado fue obtenido, en parte, en esta Facultad de Ciencias, por el Servicio de Nitrógeno Líquido de la Universidad de Granada y, en parte, fue suministrado por la SEO cuando el citado Servicio no pudo suministrarlo.

El dióxido de carbono sólido fue obtenido directamente en el laboratorio, con ayuda de balas de CO_2 suministradas por la SEO. Como sistema criogénico hemos utilizado acetona con CO_2 sólido.

Los líquidos y sólidos utilizados eran de gran pureza, por lo que la temperatura del baño se mantenía prácticamente constante.

2.7. - HORNO DE LITIO

Este horno ha sido construido partiendo de un esquema diseñado por nosotros, de acuerdo con los datos facilitados por el Laboratorio de Investigación del Museo Británico de Londres (70) y con otros datos obtenidos de la bibliografía (71).

El cuerpo principal del horno es un cilindro de acero inoxidable de unos 1115 cm de diámetro exterior y paredes de 113 cm de espesor, aproximadamente, con refrigeración exterior y en la tapa.

2.8. - LITIO

Para la síntesis de carburo de litio se utilizó litio metal, para síntesis, en barritas sumergidas en petróleo, de la casa Merck.

2.9. - CATALIZADOR

Para la trimerización del acetileno hemos utilizado el catalizador DURABEAD 1 (72) de la firma Socony Mobile Oil, Co, New York, N.Y. , suministrado por la casa Kali Chemi, de Hannover, con el nombre de Per-katalisator Neu .

2.10. - BOMBA ROTATORIA

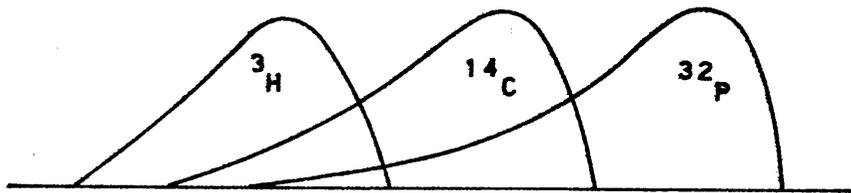
Se ha utilizado para hacer vacío en el sistema una bomba rotatoria, de aceite, EDWARDS ED 660, que alcanza fácilmente una presión inferior a 10^{-3} torr, con una capacidad de extracción de 660 l/min.

2.11. - ESPECTROMETRO DE CENTELLEO LIQUIDO

El equipo utilizado para la medida de actividades es un espectrómetro de centelleo líquido para partículas beta de baja energía, marca Nuclear Chicago, modelo Isocap 300 número 6870. Consta de dos tubos fotomultiplicadores situados frente a frente y que operan en coincidencia.

El sistema detector del equipo va situado en la zona baja del aparato, en una cámara refrigerada a 0°C y dentro de un blindaje de plomo.

El equipo utilizado dispone de 16 programas básicos de medida que se designan por un número ó letra : 1-12 ; P, L, A ó H. Cada programa tiene dos canales de contaje, A y B, con ventanas preprogramadas automáticamente, las cuales permiten el contaje de muestras con un solo isótopo o con doble marcado. En la Fig. 2.1. se muestra un diagrama en el que se especifican las características energéticas de los distintos canales de contaje y en la Tabla II se detalla la aplicación específica de cada uno de los programas de medida.



			<u>PROGRAMAS</u>	<u>CANAL</u>
0.4	2.3 Kev	_____	11	A
0.5	3.6 Kev	_____	1, 9	A
0.5	9.0 Kev	_____	2, 4, 8, 10	A
0.5	1.3 Kev	_____	1, 4	B
12	60 Kev	_____	3, 5, 6, 7	A
45	150 Kev	_____	2, 5	B
6	150 Kev	_____	12	B
20	150 Kev	_____	8	B
25	1700 Kev	_____	3, 6, 7, 10	B
0.0	1700 Kev	_____	11	B

53

FIGURA 2.1.- Características energéticas de los canales de los distintos programas de medida.

TABLA II

APLICACION DE LOS PROGRAMAS DE MEDIDA

Programa	Aplicación
1	^3H -SCR
2	^{14}C -SCR
3	^{32}P -SCR
4	^3H -ESR
5	^{14}C -ESR
6	^{32}P -ESR
7	I-I-ESR
8	$^3\text{H}/^{14}\text{C}$ -ESR
9	$^3\text{H}/^{14}\text{C}$ -QESR
10	$^3\text{H}/^{32}\text{P}$ -ESR
11	AUX-SCR
12	AUX-ESR
H	Parada
L	Calibrado
P	Pase

Los programas 1, 2, 3 y 11, dan únicamente la medida de la relación de canales interna (SCR) y están destinados a la medida de ^3H , ^{14}C y ^{32}P , respectivamente, siendo el 11 un programa de medida auxiliar.

Los demás programas miden, además de la relación de canales interna, la relación de canales externa (ESR), siendo el patrón externo una fuente de ^{133}Ba de menos de $10 \mu\text{Ci}$. Los programas 8, 9, y 10 son los destinados a la medida de muestras con doble marcado, estando el 9 (QESR) especialmente programado para muestras con elevada extinción.

La selección del programa de medida se realiza mediante un selector de programas (CAPS) que dispone de un juego de espejos que reflejan la luz emitida desde una torreta; esta luz impresiona una célula fotoeléctrica que selecciona el programa, según un código establecido.

2.12. - MUESTRAS ANALIZADAS

En el presente trabajo se han realizado los análisis de ^{14}C de las muestras que se señalan a continuación.

2.12.1. - Muestras de madera

Cinco muestras de madera de pino contemporánea

2.12.2. - Muestras de turba

Cinco muestras análogas de turba procedentes del mismo lugar de la turbera de Padul (Granada).

2.12.3. - Muestras de lignito

Dos muestras de lignito procedentes de Arenas del Rey (Granada).

2.12.4. - Patrón Contemporáneo

Hemos analizado tres muestras de Ac. Oxálico (patrón contemporáneo para laboratorios de datación por Carbono - 14) suministrado por el National Bureau of Standards (NBS), Washington, USA.

2.12.5. - Muestras de comprobación interlaboratorio

Se han fechado dos muestras cuyas características van en la -
Tabla III .

TABLA III

CARACTERISTICAS DE LAS MUESTRAS DE COMPROBACION INTERLABORATORIO

Muestra	Naturaleza	Localización Geográfica	
		Longitud	Latitud
NPL (*) - 60(73)	madera	53°54' 37"N	2°38'40"W
NPL (*) - 17(74)	carbón	52°51' 35"N	1°27'28"W

(*) . - NPL - National Physical Laboratory, Teddington, England.

2.12.6. - Muestras para el estudio geocronológico de la turbera de Padul (Granada)

Hemos realizado la datación de una serie de muestras de turba, suministradas amablemente por ENDESA y recogidas durante 1978 en la turbera de Padul (Granada). Las 37 muestras estudiadas proceden de 8 sondeos cuya localización geográfica exacta se especifica a continuación;

TABLA IV

LOCALIZACION GEOGRAFICA DE LOS SONDEOS ESTUDIADOS DE LA TURBERA DE PADUL (GRANADA)

Sondeo	Longitud (N)	Latitud (W)
24	37°01'16"	3°36'32"
25	37°01'06"	3°36'26"
26	37°01'03"	3°36'03"
29	37°00'53"	3°36'42"
31	37°00'37"	3°36'33"
33	37°00'49"	3°37'12"
35	37°00'17"	3°36'20"
37	37°00'00"	3°36'20"

En el mapa adjunto (Figura 2.2) se puede ver cuál es la posición de cada sondeo, dentro de la turbera, y a continuación se encuentran expuestas en las Figuras 2.3 a 2.11 las columnas litológicas (75) correspondientes a cada sondeo, habiéndose señalado en ellas las posiciones de las muestras datadas. Estas muestras se eligieron de forma que su contenido en carbono fuera adecuado para quemarlas en atmósfera de oxígeno.

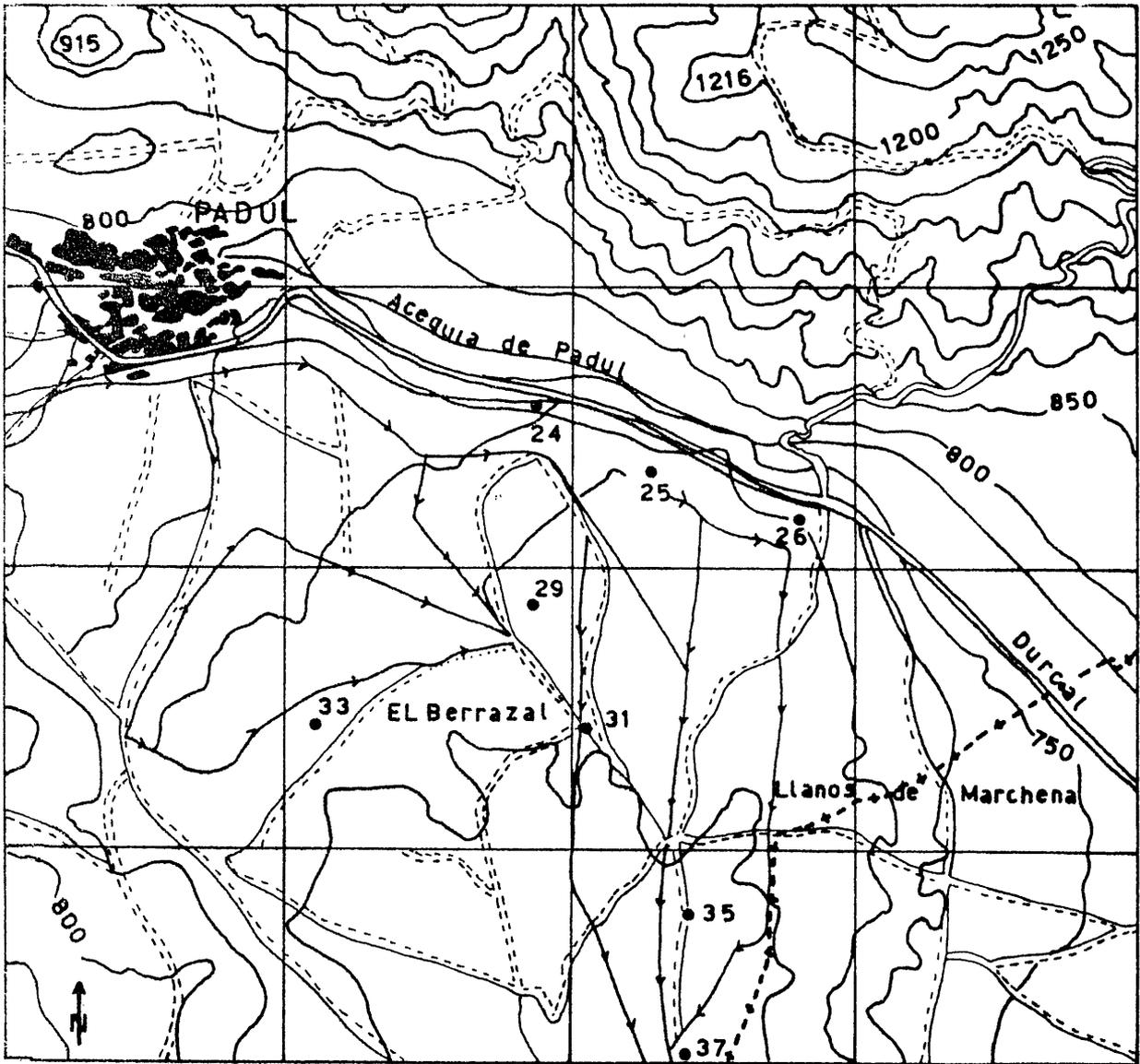


FIGURA 2.2.- Esquema detallado del área con la localización exacta de los sondeos estudiados (escala 1:25.000).

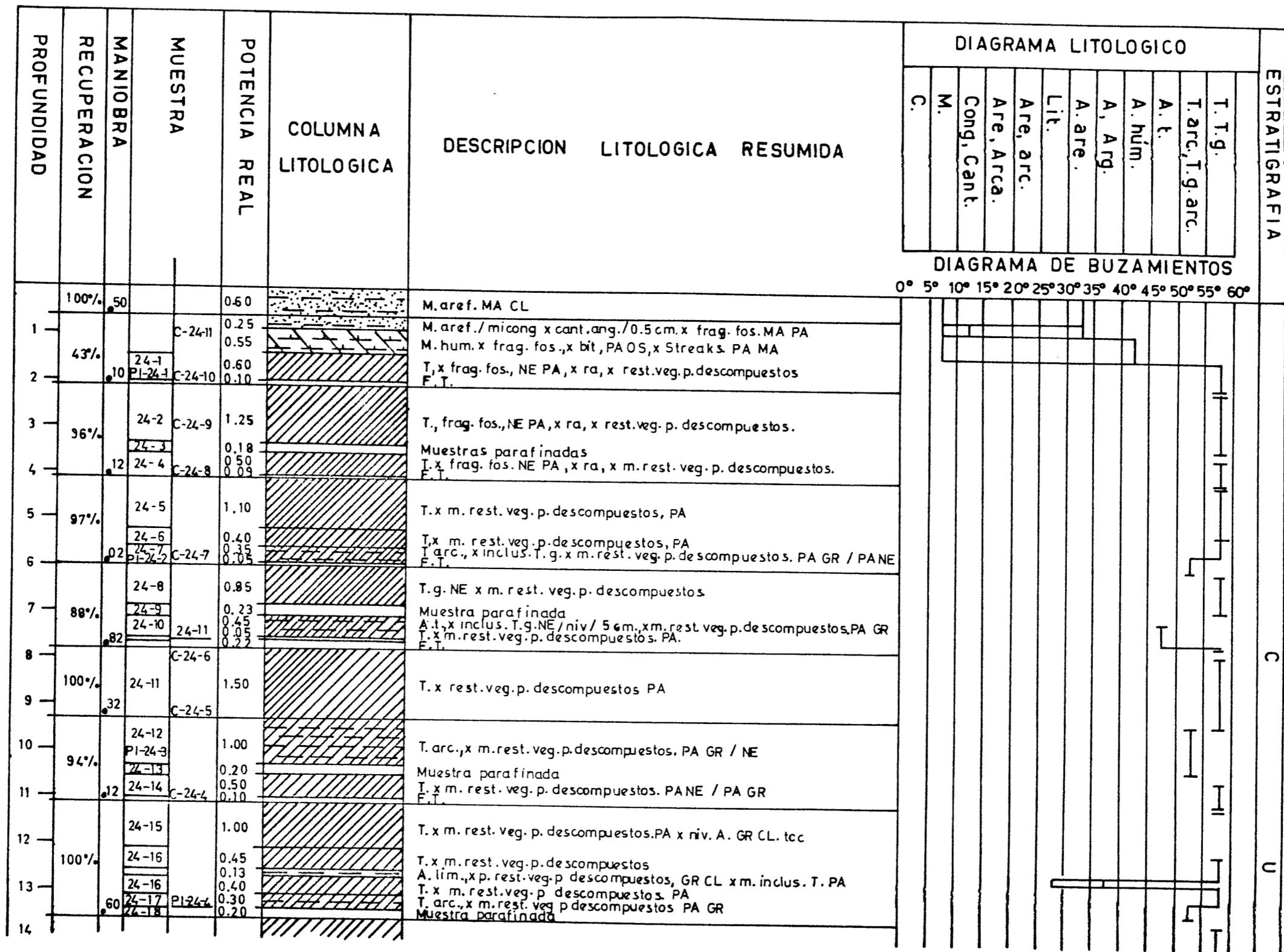


FIGURA 2.3. - Columna de sondeo correspondiente al sondeo GR-24.

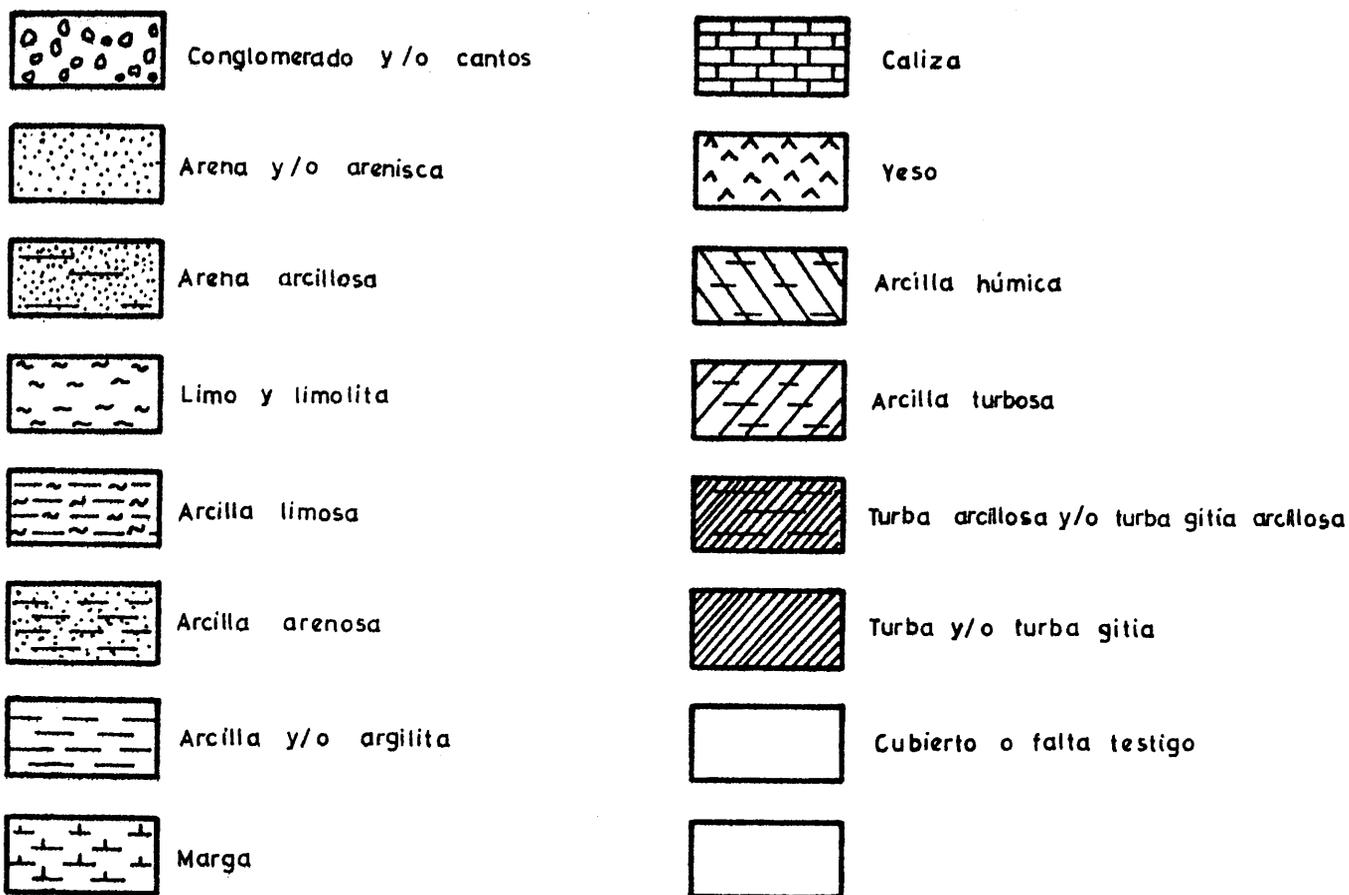
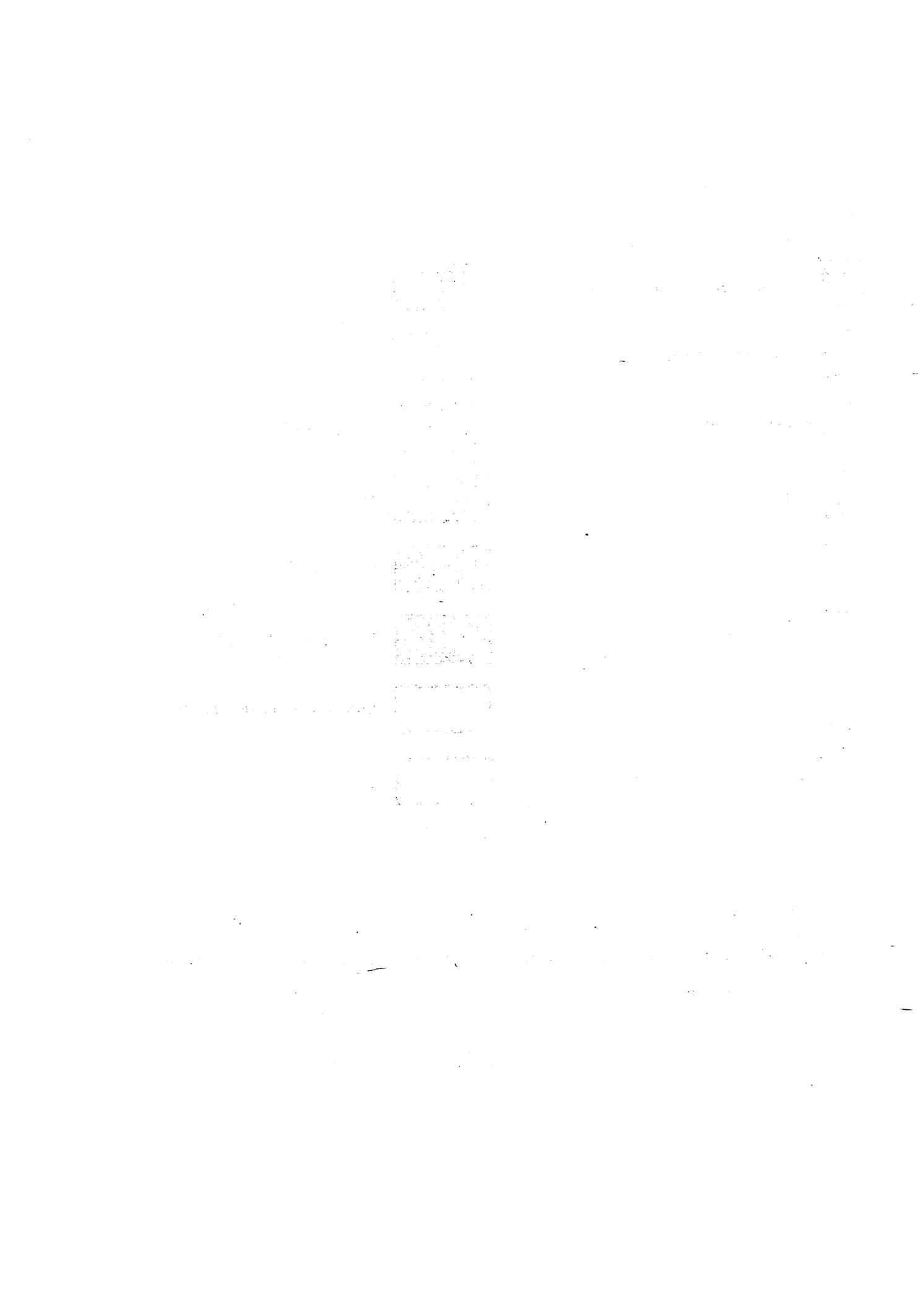


FIGURA 2.4.- Claves para la interpretación de las columnas litológicas de los sondeos .



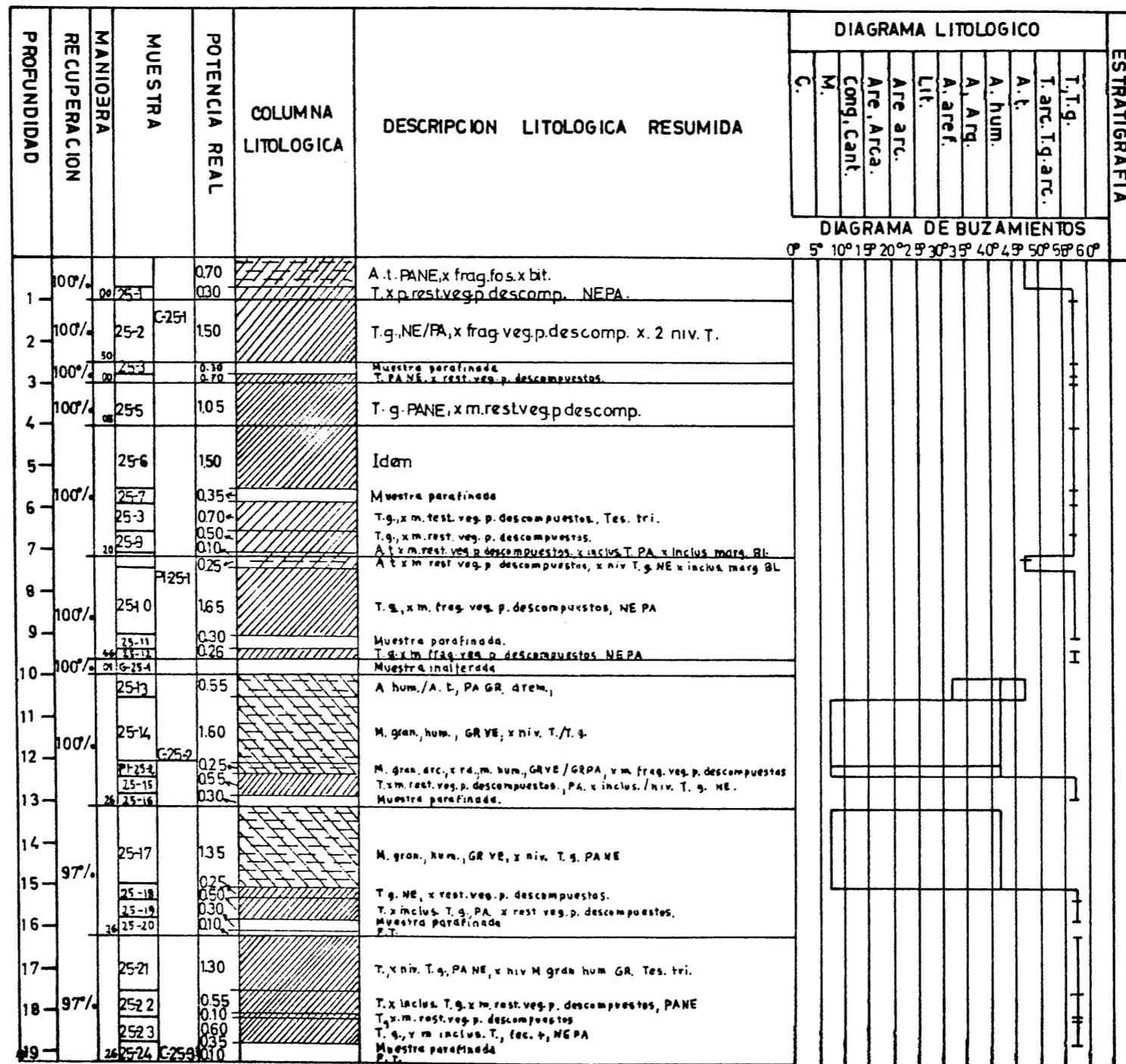


FIGURA 2.5. - Columna de sondeo correspondiente al sondeo GR-25 .

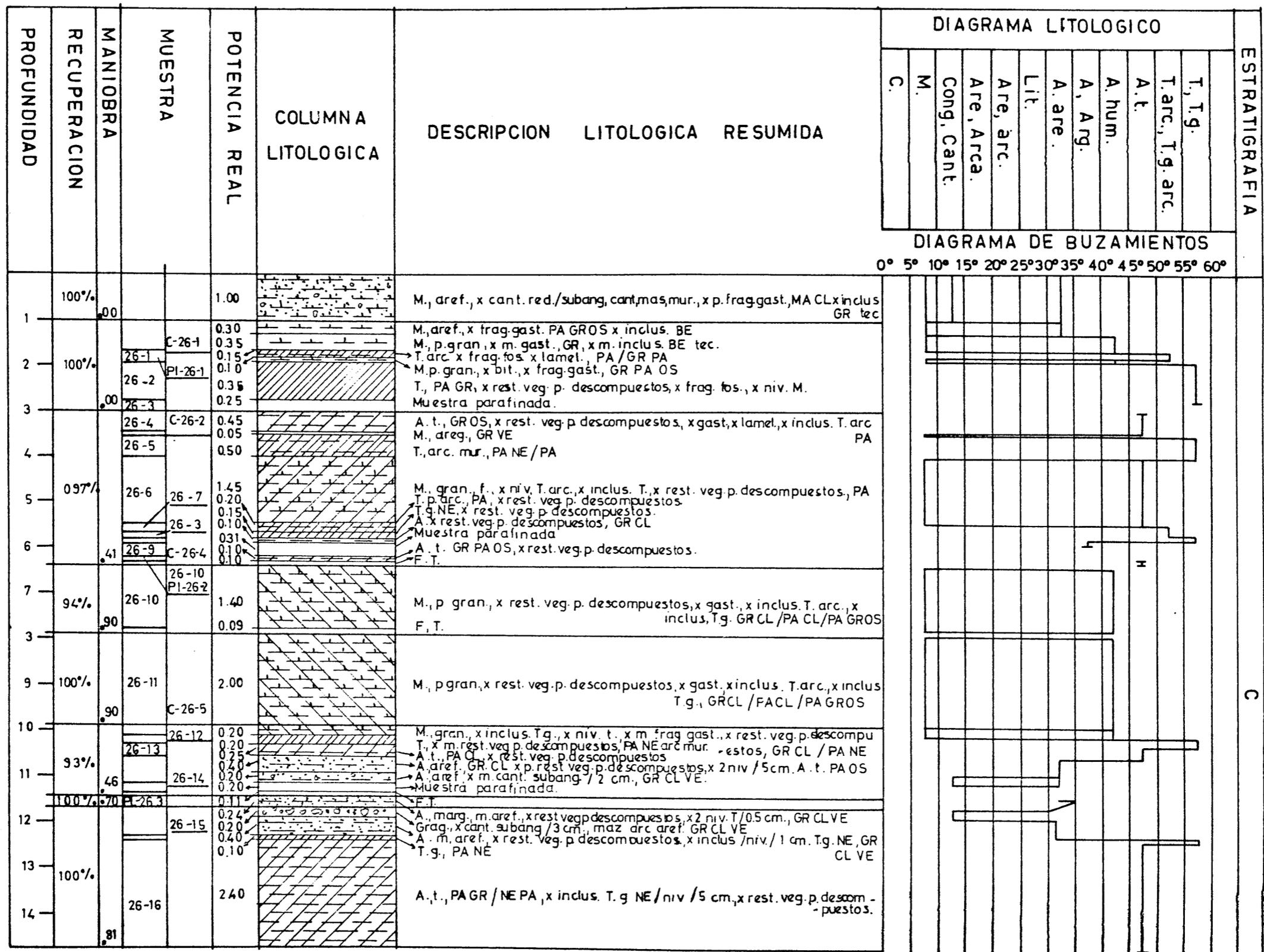


FIGURA 2.6. - Columna de sondeo correspondiente al sondeo GR-26.

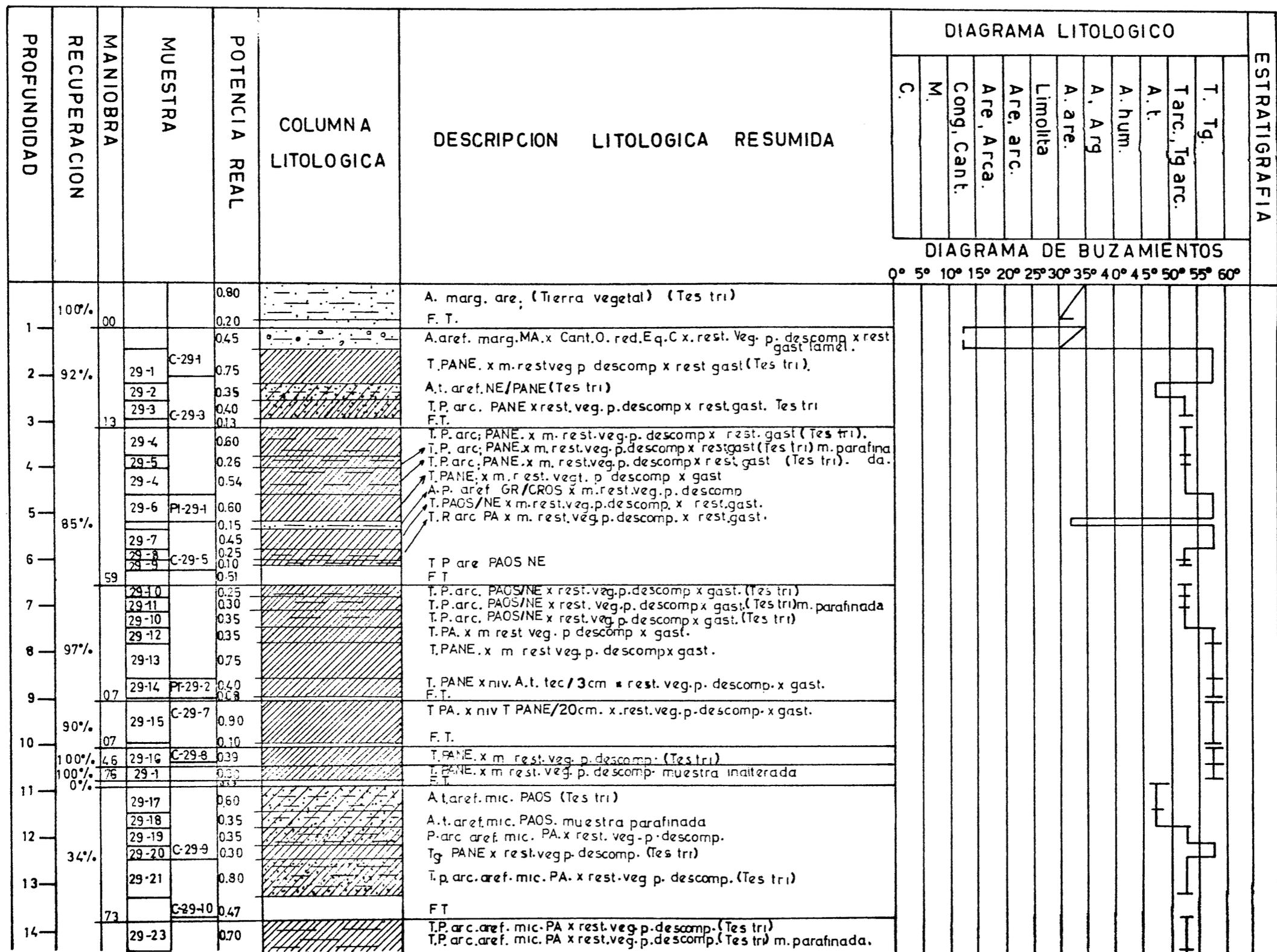


FIGURA 2.7.- Columna de sondeo correspondiente al sondeo GR-29.

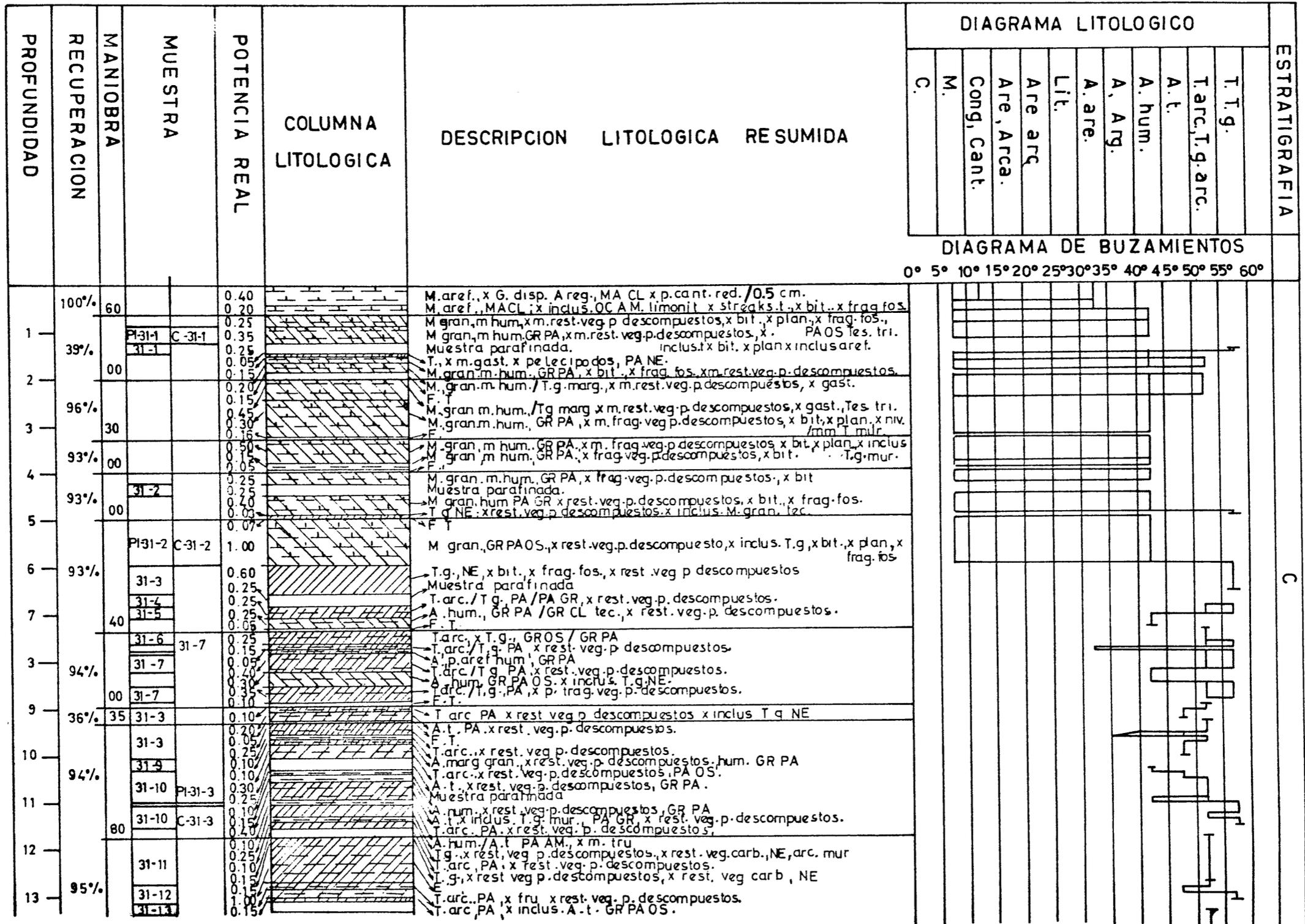


FIGURA 2.8. - Columna de sondeo correspondiente al sondeo GR-31.

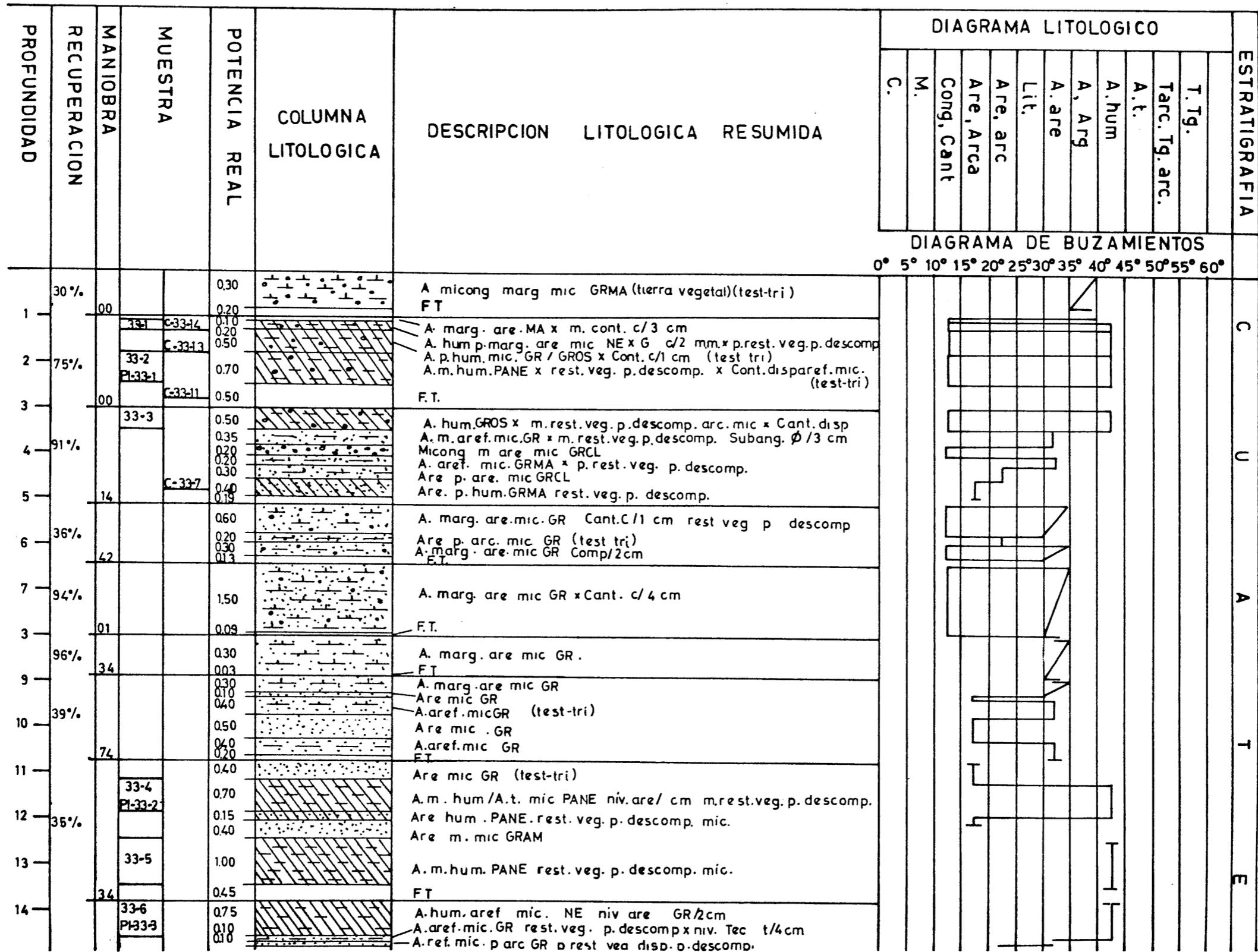


FIGURA 2.9. - Columna de sondeo correspondiente al sondeo GR-33.

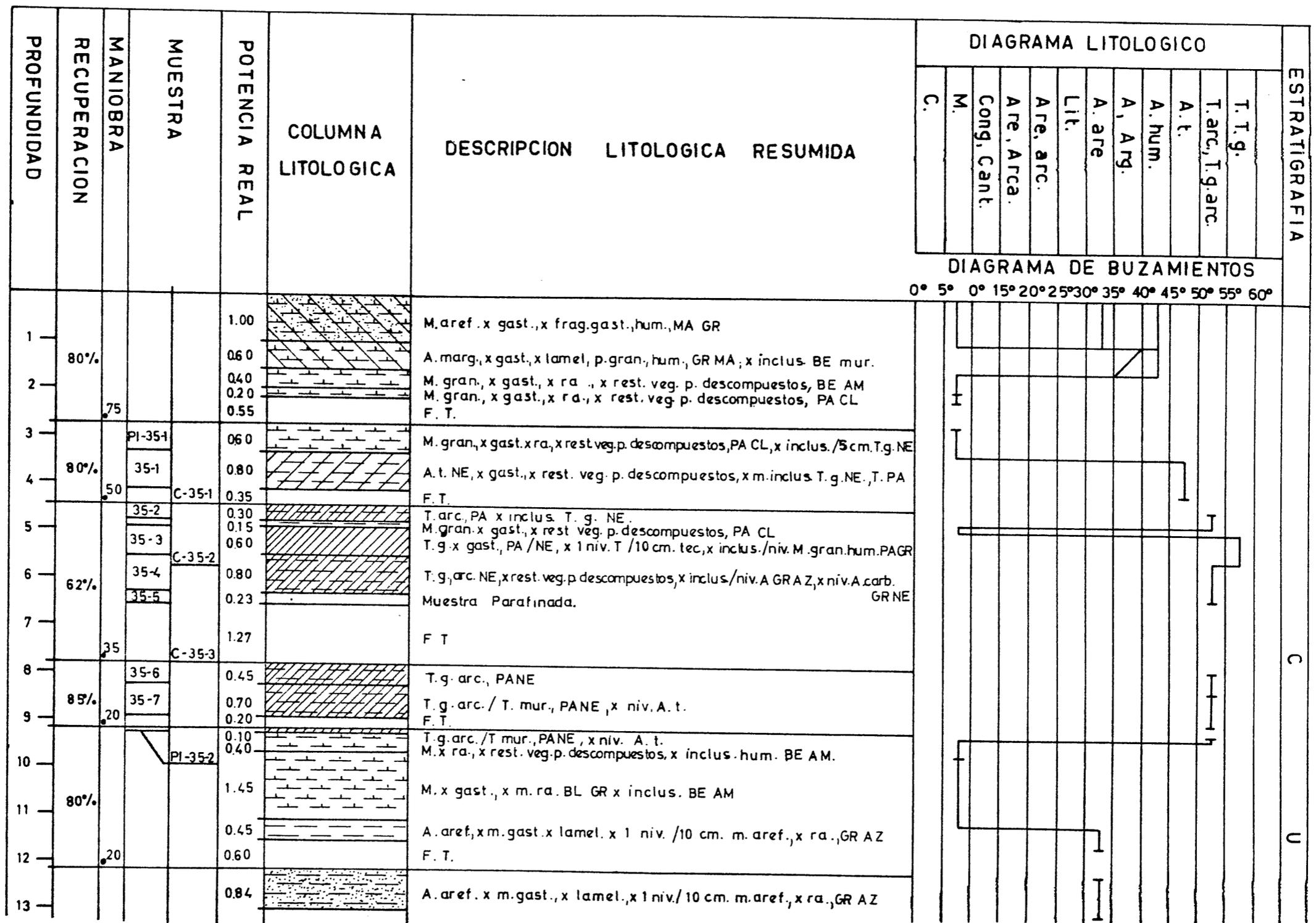


FIGURA 2.10. - Columna de sondeo correspondiente al sondeo GR-35.

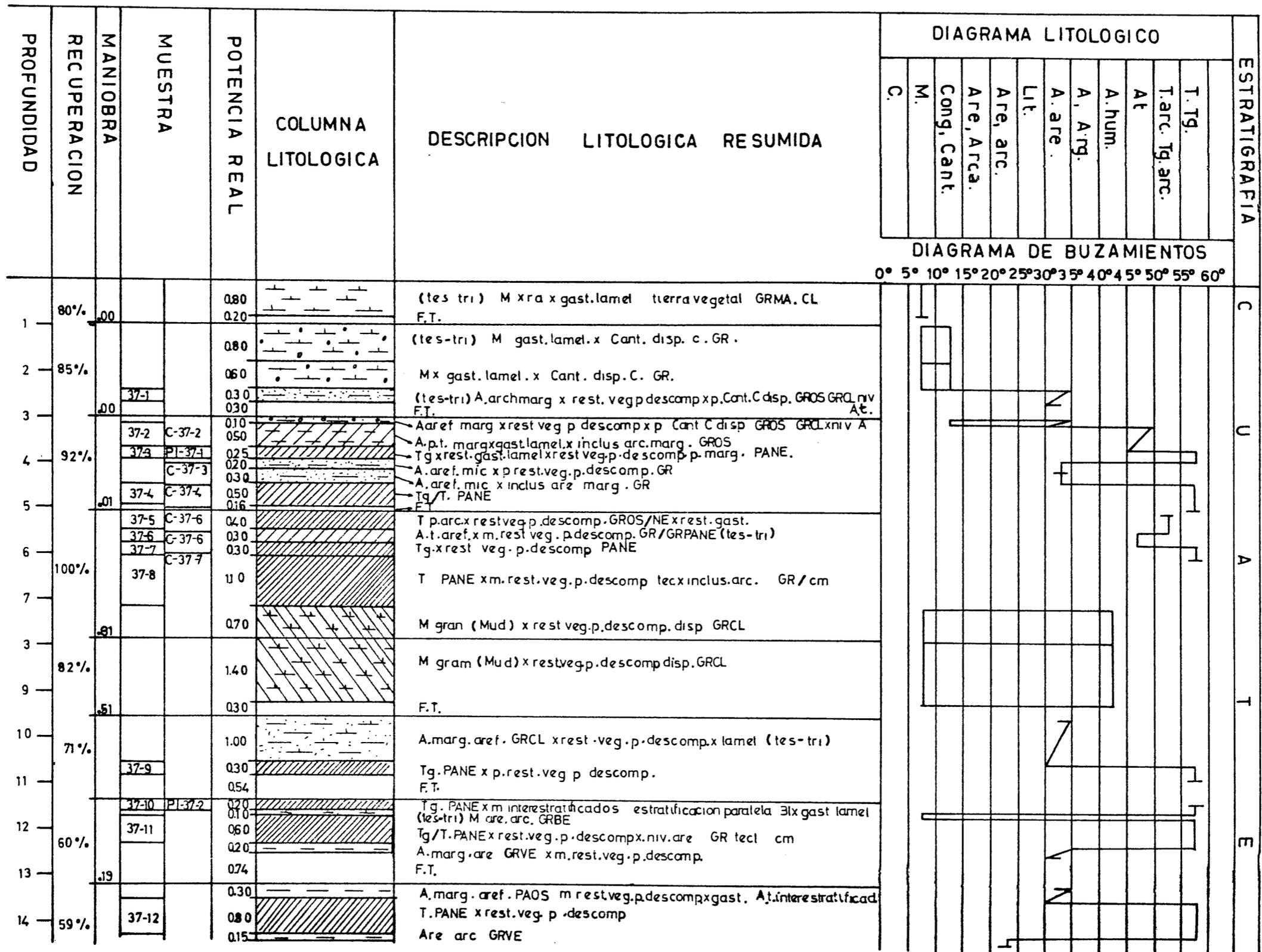


FIGURA 2.11.- Columna de sondeo correspondiente al sondeo GR-37.

III. - METODOS EXPERIMENTALES



III.- METODOS EXPERIMENTALES

Como se indica anteriormente, hemos adoptado, para nuestro estudio la técnica de centelleo líquido y, para ello, se ha diseñado y construido la instalación para síntesis de benceno que se describe a continuación :

3.1.- INSTALACION PARA SINTESIS DE BENCENO A PARTIR DE LA MUESTRA A DATAR

3.1.1.- Cámara de combustión

Las principales características de la cámara utilizada para la combustión de las muestras, por vía seca, así como su forma de conexión al resto de la instalación, se han descrito anteriormente en el apartado 2.2.

3.1.2.- Sistema de purificación y almacenaje del dióxido de carbono obtenido por combustión de la muestra

En la Figura 3.1 se presenta un esquema del sistema que ha sido diseñado y construido para este fin. Este sistema se aísla del resto de la instalación mediante el uso de las llaves 15 y 3 y está conectado a la línea de vacío mediante la llave 11 . Sus componentes se describen a continuación.

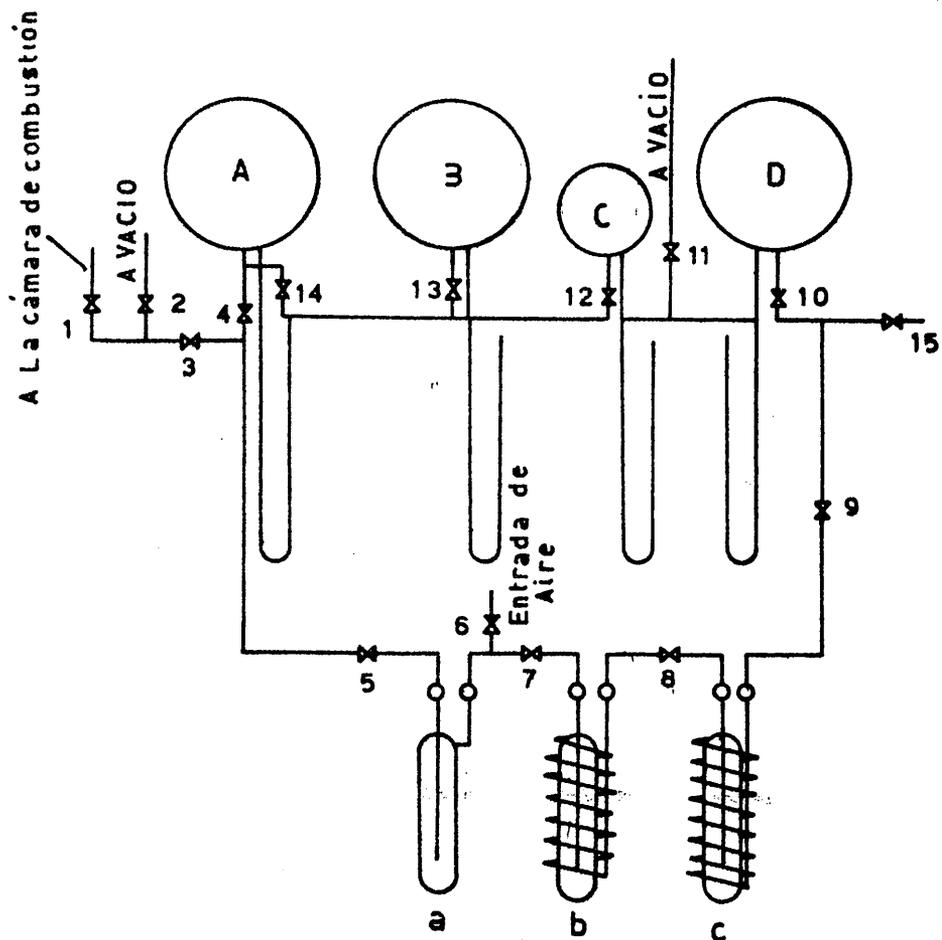


FIGURA 3.1.- Sistema de purificación y almacenamiento de CO₂.

3.1.2.1.- Recipientes para almacenaje de gases

Son cuatro matraces de fondo redondo A , B , C y D , que se unen al resto del sistema por medio de tubos de vidrio y a través de las llaves 4 , 14, 13, 12 y 10 .

Cada uno de estos recipientes va provisto de un manómetro de rama abierta que permite conocer en cada momento la presión existente en su interior.

3.1.2.2.- Sistema de purificación del dióxido de carbono

Se trata de tres trampas, a, b y c , la primera de las cuales está destinada a retener el agua y las otras dos tienen como misión retener el dióxido de carbono procedente de la cámara de combustión.

Estas trampas están insertas en el sistema mediante rótulas , con objeto de poder desmontarlas con facilidad para su limpieza. Están separadas entre sí por las llaves 7 y 8 ; van unidas al sistema mediante las llaves 5 y 9 y a la línea de vacío mediante la llave 11 .

3.1.3.- Sistema para la síntesis de acetileno

En la Figura 3.2 se presenta un esquema de este sistema, cuyos componentes se describen a continuación :

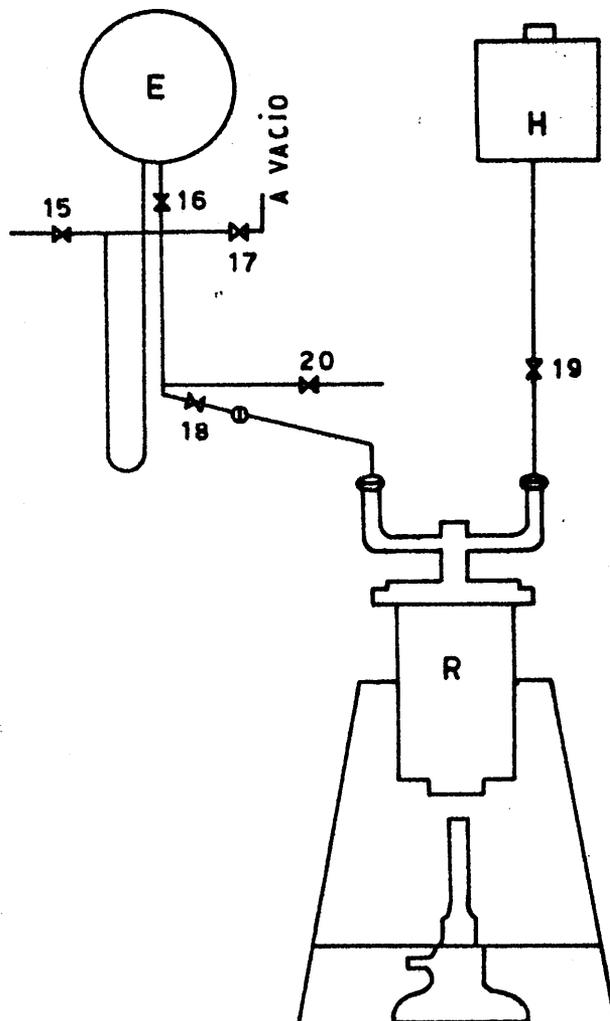


FIGURA 3.2.- Sistema para síntesis de acetileno.

3.1.3.1.- Recipiente para gases

Es también, un matraz de fondo redondo E, que va provisto de un manómetro de rama abierta (Figura 3.2). Se conecta a la línea mediante la llave 16 y su finalidad es recoger los gases procedentes del horno de litio, antes de pasarlos al sistema de purificación del acetileno.

3.1.3.2.- Depósito de agua

El depósito de agua H, es un recipiente de plástico de diez - litros de capacidad (Figura 3.2). Va abierto al aire y su conducto de salida se cierra por medio de una llave Rotaflon TF 2/18 que en la Figura lleva el número 19.

Su objetivo es suministrar el agua requerida para la hidrólisis - del carburo de litio .

3.1.3.3.- Horno de litio

Según se indicó en el apartado 2,7, el cuerpo principal del horno es un cilindro de acero inoxidable, que va rodeado parcialmente por una - camisa de refrigeración. Asimismo, la tapadera de dicho cilindro está construida en acero inoxidable y va provista de refrigeración.

El cierre hermético del horno viene asegurado por una arandela de teflón que se inserta en la parte superior del cilindro. La tapadera se fija al cuerpo del cilindro mediante diez tornillos .

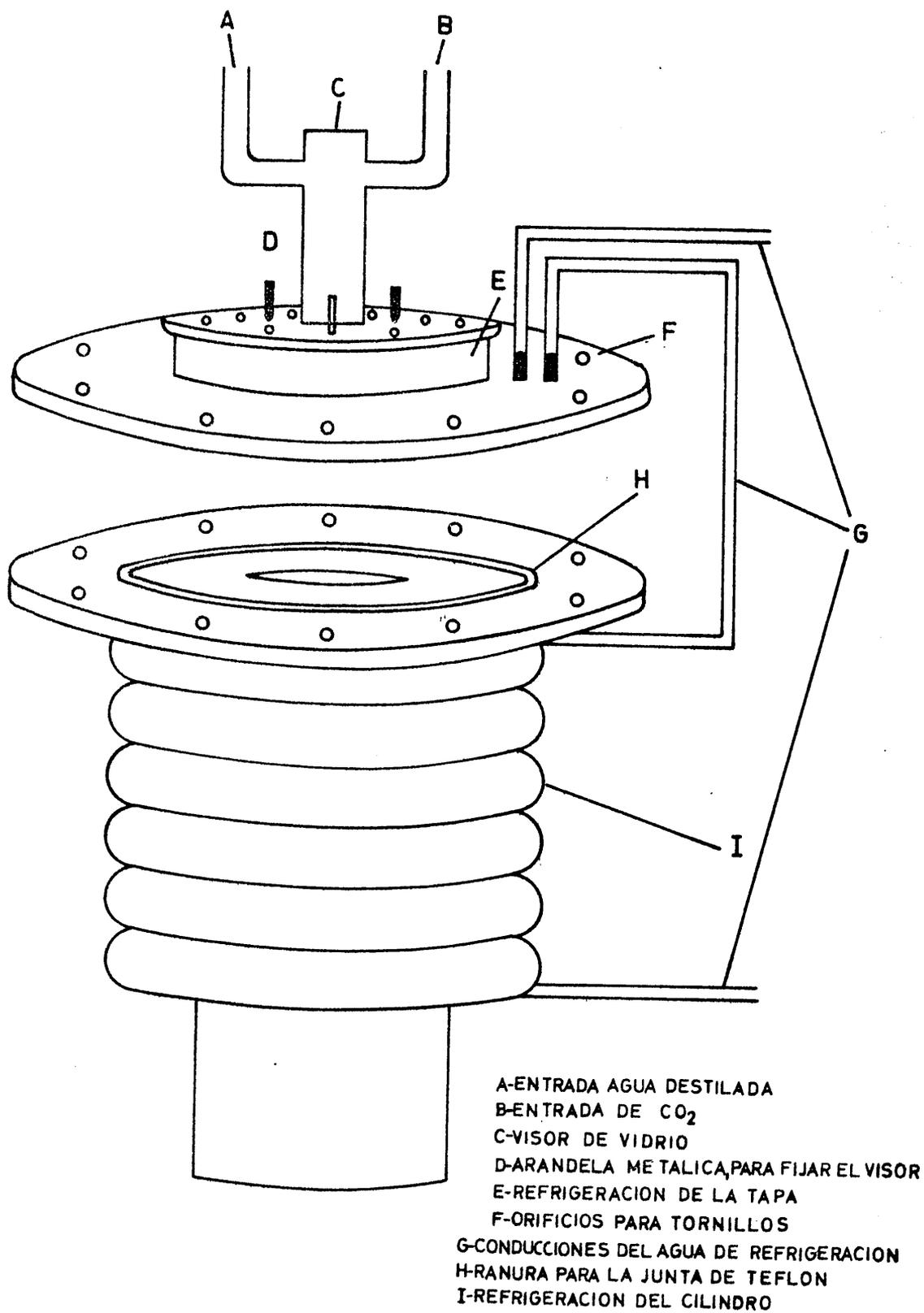


FIGURA 3.3.- Esquema del horno para la síntesis de carburo de litio.

El horno va provisto de un visor de vidrio "Pyrex", situado en la tapadera, que permite observar los procesos que tiene lugar en el interior del mismo .

La inserción del horno al resto del sistema se realiza mediante rótulas, según se puede ver en la Figura 3.2, con objeto de poder desmontarlo con facilidad para su limpieza. La comunicación con la línea de síntesis se realiza a través de la llave 18 ; a la línea de vacío se une a través de la llave 17 , y la llave 19 lo comunica con el depósito de agua H .

Un esquema detallado del horno se encuentra en la Figura 3.3.

3.1.4. - Sistema de purificación y almacenamiento de acetileno

En la Figura 3.4 vemos el esquema de este sistema. Las llaves 24 , 27 y 33 conectan este sistema a la línea de vacío, mientras que las 20 y 34 lo aíslan del resto de la instalación .

A continuación se describen los distintos componentes que integran el sistema .

3.1.4.1. - Purificación del acetileno

Este sistema consta, en primer lugar, de un conjunto de tres trampas d , e y f , parecido al empleado en la purificación del dióxido de carbono.

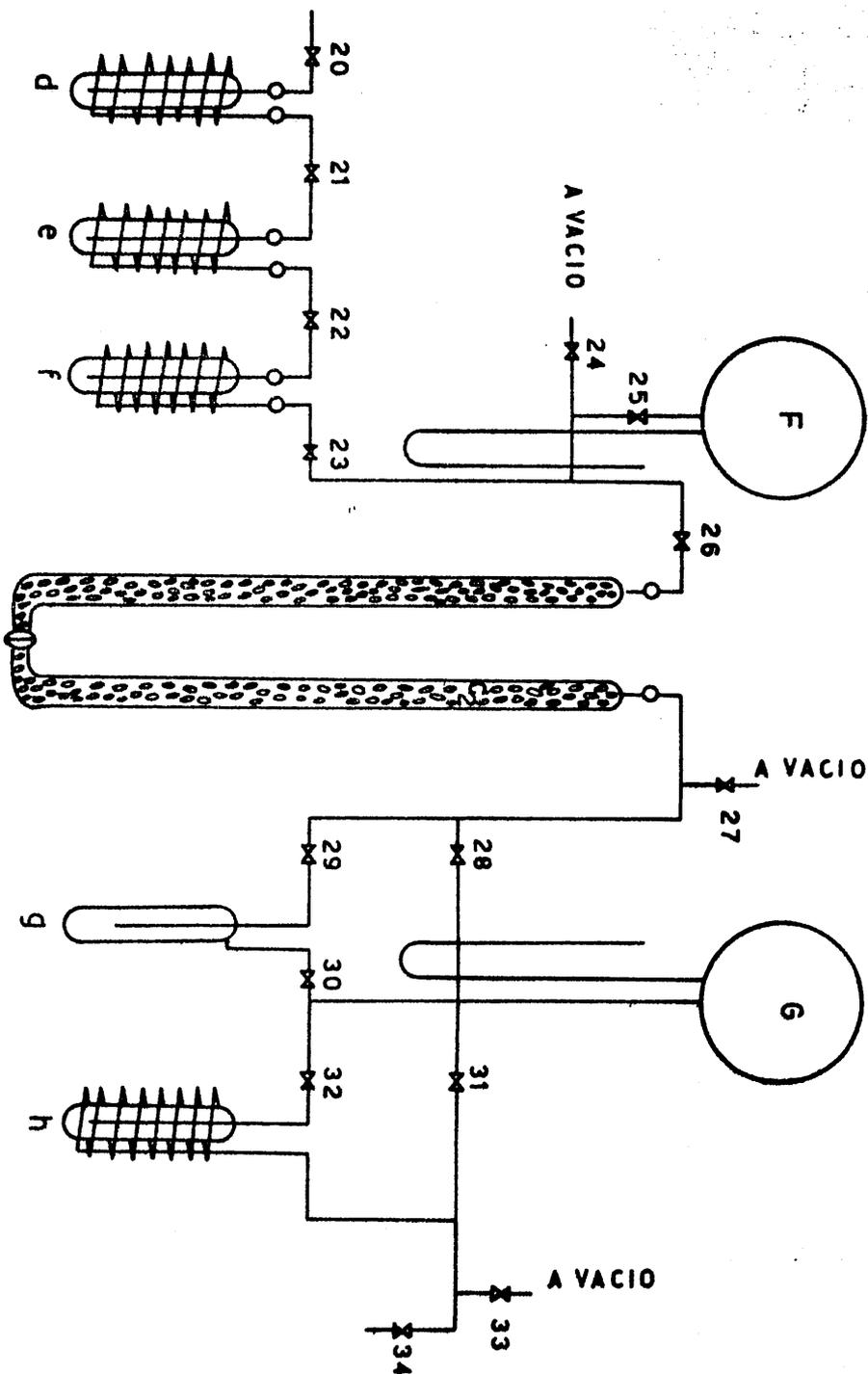


FIGURA 3.4.- Sistema de purificación y almacenamiento de acetileno.

no . Al igual que en aquel caso, las trampas se insertan en la instalación mediante r6tulas y est1n separadas unas de otras por las llaves 21 y 22 . La conexi3n a la lnea de sntesis se realiza mediante las llaves 20 y 23 y la conexi3n a la lnea de vacfo, a trav6s de la llave 24 .

Finalmente, para la purificaci3n del acetileno se dispone de dos columnas de vidrio "Pyrex", C_1 y C_2 , unidas entre s3 y al resto de la instalaci3n mediante r6tulas. Estas columnas estan rellenas de cilindros de vidrio ; en la primera de ellas estos cilindros est1n impregnados de una disoluci3n de NaOH al 50%, y los cilindros de la segunda est1n impregnados en 1cido fosf3rico.

Las llaves 26 , 28 y 29 conectan estas columnas a la instalaci3n y la llave 27 las pone en contacto con la lnea de vacfo.

3.1.4.2. - Recipientes de almacenaje

Seg3n podemos ver en el esquema (Figura 3.4) se trata de dos nuevos matraces de fondo redondo, F y G , que se unen al resto de la instalaci3n por medio de tubos de vidrio y a trav6s de las llaves 25 , 30 , 31 y 32 . Como en los casos anteriores, cada recipiente va provisto de su correspondiente man3metro de rama abierta.

El recipiente F se destina a almacenar acetileno, en el caso de que el recipiente G est3 ocupado por gas procedente de otra muestra ya preparada para el paso final de su transformaci3n en benceno.

3.1.5. - Sistema para síntesis y recogida de benceno

En la Figura 3.5 vemos el esquema de este sistema. La conexión a la línea de vacío se realiza a través de las llaves 37 y 38 mientras que la llave 34 lo aísla del resto de la instalación. Los distintos componentes del sistema se describen a continuación .

3.1.5.1. - Reactor para síntesis de benceno

La síntesis de benceno se lleva a cabo mediante la trimerización, convenientemente catalizada, del acetileno. Para esta síntesis se diseñó un reactor R¹ (Figura 3.5), con el que se pretendía que la superficie de catalizador en contacto con el gas fuese máxima, además de favorecer el intercambio calorífico con el medio. Este reactor se incorpora a la instalación mediante una junta roscada de Teflón, y la llave 35 permite el acceso del gas al interior del reactor.

En la Figura 3.6 se encuentra un esquema detallado de este reactor.

3.1.5.2. - Sistema de recogida del benceno

El benceno se recoge en una trampa fría 1 (Figura 3.5), que se inserta en la instalación mediante una junta roscada Sovirel 30 y se comunica con el reactor a través de las llaves 35 y 36, su unión a la línea de vacío es a través de la llave 37.

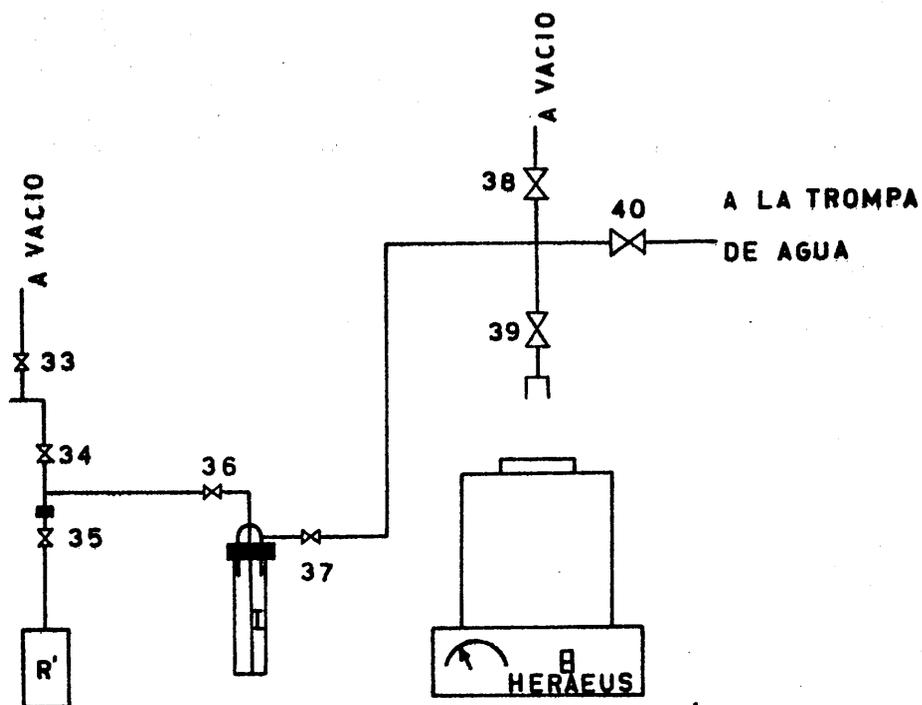


FIGURA 3.5. - Sistema para la activación del catalizador y obtención del benceno.

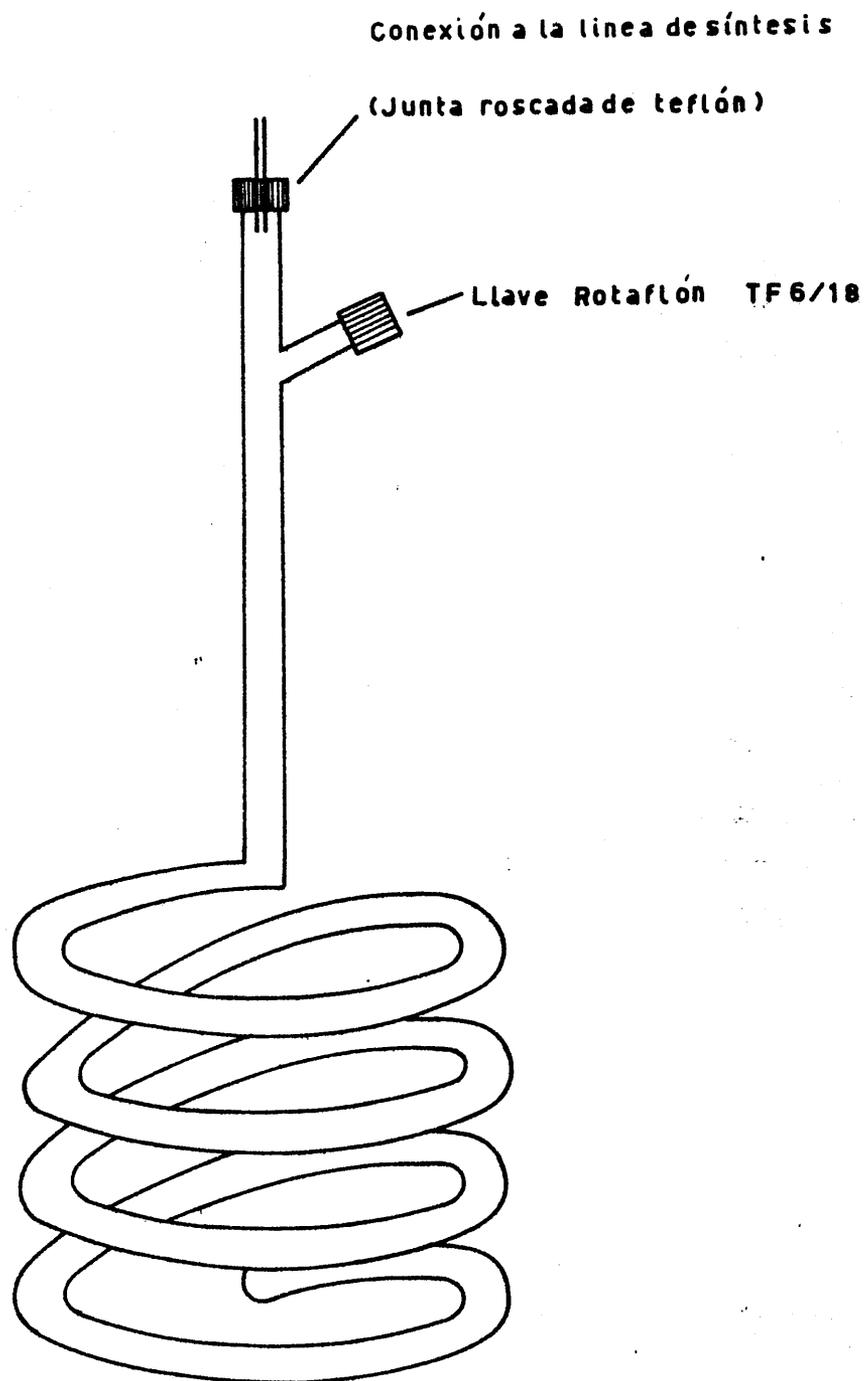


FIGURA 3.6.- Esquema del reactor para la síntesis de benceno.

3.1.6. - Sistema para la recuperación y activación del catalizador

Un esquema de este sistema se encuentra también en la Figura 3.5. La llave 37 permite aislar este sistema del resto de la instalación.

Para la recuperación y activación del catalizador que se realizan a elevada temperatura como se describirá en el apartado 3.6, disponemos de un horno "Heraeus" capaz de alcanzar en escaso tiempo las temperaturas requeridas. Este horno está situado de forma que introducido en él el reactor se pueda unir a la instalación mediante la correspondiente junta roscada, según se puede observar en el esquema de la citada Figura 3.5.

La llave 38 conecta este sistema a la línea de vacío lo que permite la desgasificación del catalizador, durante la etapa final de la activación. El reactor situado dentro del horno y unido a la instalación mediante una junta roscada se pone en contacto con ella a través de la llave 39. La llave 40 pone en contacto el sistema con una trompa de vacío, que se ha de usar durante el proceso de activación del catalizador.

3.2. - CALIBRADO DE LA INSTALACION PARA LA SINTESIS DE BENCENO

Con objeto de poder conocer en todo momento la cantidad de gas con la que se opera, es necesario determinar el volumen del sistema en el que se está operando.

Dado que en nuestro proceso lo que tiene mayor interés es el -

rendimiento global de la transformación de dióxido de carbono en benceno y teniendo en cuenta que en la instalación existen elementos en los cuales normalmente está almacenado el gas cuando se mide su cantidad, cuyo volumen supone entre un 5 y un 15 % del volumen total de la instalación, no se ha puesto gran atención en el calibrado de los volúmenes pequeños que contribuyen en menos del 0'5% del volumen total de la instalación. No obstante, también se ha determinado, aproximadamente, su volumen.

El primer paso seguido fué el calibrado de los recipientes de almacenamiento, para lo cual se llenaron de agua destilada hasta la boca y se sometieron a pesada. Dado el gran volumen de estos recipientes no se consideró necesario repetir varias veces la pesada. Los valores obtenidos se exponen en la Tabla V.

TABLA V
VOLUMEN DE LOS RECIPIENTES DE ALMACENAMIENTO

Recipiente	Volumen (l)	% del volumen total
A	10'28	13'65
B	10'20	13'54
C	6'36	8'44
D	10'20	13'54
E	10'22	13'57
F	10'03	13'31
G	10'10	13'41

Para la medida del resto de los volúmenes se utilizó el siguiente método : una vez hecho el vacío en toda la instalación, se introdujo en el recipiente A (Figura 3.1) y en la trampa a (cuyo volumen también se ha determinado llenandola de agua y pesandola, resultando ser igual a 0'27 l) una determinada cantidad de aire que posteriormente se dejó expandir al resto de la instalación. Cada vez que el aire llegaba a un nuevo elemento , se medía la presión en el manómetro del recipiente A y, por simple aplicación de la ley de Boyle, se determinó el nuevo volumen. Esta operación se repitió 5 veces y como volumen del elemento considerado se ha tomado la media de las cinco determinaciones.

En la Tabla VI se exponen los resultados de estas medidas , junto con el valor medio de las determinaciones y el correspondiente porcentaje del volumen total.

TABLA VI

VOLUMENES DETERMINADOS PARA LOS DISTINTOS ELEMENTOS DE LA INSTALACION, EN SUCESIVAS DETERMINACIONES

Determinación	V _b	V _c	V _a	V _r	V _d	V _e	V _f	V _β	V _C	V _g	V _h
1ª	0'23	0'24	0'16	3'04	0'21	0'22	0'28	0'11	2'52	0'20	0'34
2ª	0'25	0'24	0'16	3'19	0'19	0'23	0'28	0'08	2'54	0'21	0'28
3ª	0'23	0'22	0'12	3'12	0'18	0'23	0'28	0'17	-	0'19	0'36
4ª	0'26	0'22	0'17	3'18	0'23	0'23	0'28	0'12	-	0'17	0'24
5ª	0'27	0'22	0'14	3'24	0'21	0'25	0'26	0'15	-	0'21	0'24
V _{medio}	0'25	0'23	0'15	3'17	0'20	0'23	0'28	0'13	2'53	0'20	0'29
% Volumen Total	0'33	0'31	0'20	4'21	0'27	0'31	0'37	0'17	3'36	0'27	0'38

Los volúmenes V_b, V_c, V_d, V_e, V_f y V_g corresponden, respectivamente, a las trampas b, c, d, e, f y g en las Figuras 3.1 y 3.4.

El volumen V_α es el delimitado por las llaves 9, 10, 11, 12, 13, 14 y 15 en la Figura 3.1. V_R es el volumen del horno de litio y V_C es el de las columnas de relleno, mientras que V_β es el volumen delimitado por las llaves 15, 16, 17, 18 y 20 en la Figura 3.2. V_h es el volumen delimitado por las llaves 31, 32, 33 y 34 que incluye la trampa h en la Figura 3.4.

El volumen total de la instalación así determinado es de 75'32 litros. De este volumen, el 89'44 % corresponde a los recipientes de almacenamiento, el 7'57 % corresponde al horno de litio y las columnas de relleno, según los datos expuestos en las tablas V y VI, y así el volumen de trampas y tubos no es más que un 2'99 % del volumen total de la instalación.

El volumen de la parte final de la instalación correspondiente al reactor y a la trampa fría para recogida de benceno, no se determinó puesto que en esta zona la medida de gases no tiene ninguna utilidad.

3.3. - PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Los distintos tipos de muestras analizadas van impurificadas, generalmente, por diversas sustancias, que podrían afectar al resultado del análisis del contenido en ^{14}C ; por este motivo se han de someter a un tratamiento previo a su combustión.

De acuerdo con lo que aparece en la bibliografía, hemos establecido el procedimiento que se describe a continuación para la preparación de muestras :

En primer lugar, la muestra se limpia manualmente de contaminantes con ayuda de una lupa estereoscópica y a continuación se lava con agua destilada. Una vez lavada, se somete a un tratamiento con una disolución de ácido clorhídrico (Reactivo análisis de densidad 11191 de la casa Carlo Erba), cuya concentración depende del tipo de muestra que se esté tratando. La finalidad de este tratamiento es eliminar los carbonatos que pueden contaminar la muestra ; a continuación se lava la muestra con agua destilada hasta que el agua de lavado dé reacción neutra al papel indicador y una vez lavada, se somete a un tratamiento con una disolución de hidróxido sódico (de pureza mayor del 98 % de la casa Merck) con objeto de eliminar los ácidos húmicos. La concentración de la disolución de hidróxido sódico también va a variar dependiendo del tipo de muestra.

Finalmente, la muestra se lava hasta neutralidad con agua destilada y se seca en estufa a 100°C.

En el caso de las muestras de turba analizadas, el tratamiento con hidróxido sódico se ha suprimido, pues se comprobó que en algún caso la muestra se disolvía totalmente, aunque la disolución de hidróxido sódico fuera muy diluida.

3.4. - COMBUSTION DE LA MUESTRA

Durante mucho tiempo y hasta hace relativamente poco, la mayoría de los laboratorios utilizaban para la oxidación de las muestras orgánicas un procedimiento basado en el método clásico de análisis químico orgánico propuesto, en 1830, por Justus Von Liebig. Este procedimiento consistía en calentar la muestra en un tubo de cuarzo u otro material resistente al calor, mientras que una corriente de oxígeno se hacía circular a través de dicho tubo. Este método presentaba numerosos inconvenientes, entre ellos el de ser muy lento, necesitándose gran cantidad de energía durante las horas que dura la reacción y, por otro lado, el de ser sumamente crítico el flujo de la corriente de oxígeno, de modo que un descenso en él puede originar la formación de productos indeseables, tales como monóxido de carbono. Esto último implica la constante atención de un técnico durante el tiempo de la reacción.

Se trató de encontrar un método de oxidación instantánea de la muestra en atmósfera de oxígeno. Para ello se pensó utilizar un dispositivo similar a las bombas calorimétricas. Se debe a Switsur (76) y Barker (77) el desarrollo de la técnica básica para la oxidación de las muestras utilizadas en datación por ^{14}C ; la primera cámara de combustión en atmósfera de oxígeno fué diseñada por Switsur (78).

La cámara PHONON 404, un esquema de la cual se encuentra en la Figura 3.7 y que ha sido la empleada por nosotros para la combustión de las muestras orgánicas no es más que un perfeccionamiento de la diseñada inicialmente por Switsur.

- 1- PUERTA DE LA CAMARA, ABIERTA
- 2- CUBETA PARA AGUA
- 3- ELECTRODO DE IGNICION
- 4- PLACA PARA PROTECCION DEL CALOR
- 5- CAPSULA DE CUARZO
- 6- ELECTRODO A TIERRA

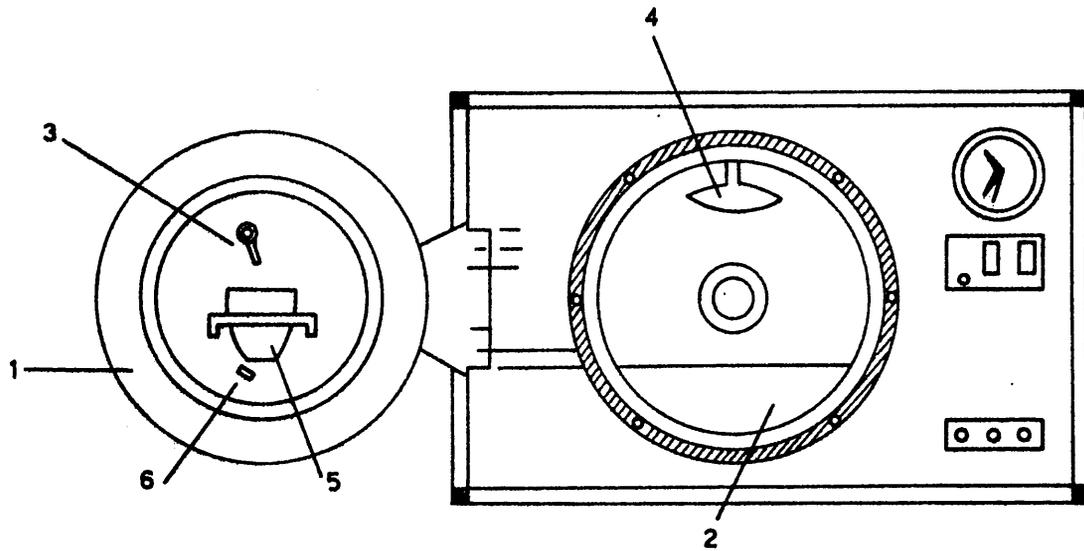


FIGURA 3.7.- Esquema de la cámara de combustión (vista frontal).

El procedimiento de combustión en atmósfera de oxígeno presenta la ventaja, además de la rapidez y eficacia de la oxidación, de que el dióxido de carbono así obtenido es bastante puro, con un bajo contenido en óxidos de nitrógeno y sulfuros, aun cuando provenga de materiales ricos en proteínas, como pueden ser huesos o astas.

3.4.1. - Procedimiento de combustión

La muestra, adecuadamente preparada, se coloca en un crisol de cuarzo que se sitúa en la puerta de la cámara en el sitio diseñado para ello. Un filamento de ignición se pone en íntimo contacto con la muestra, uniéndose uno de sus extremos al electrodo de ignición y el otro al electrodo a tierra. Hechas las conexiones hay que comprobar que realmente pasa corriente a través del electrodo; para ello, presionando un botón situado en el frente de la cámara se encenderá un indicador de continuidad situado también en el frente de la cámara, si realmente pasa la corriente a través del filamento; en caso de que no se encendiera esa señal habría que abrir la cámara y comprobar los contactos eléctricos.

A continuación se colocan 100 ml de agua destilada, previamente hervida, en la cubeta correspondiente que estará colocada ya en el interior de la cámara; las impurezas que forman parte de los productos de combustión se disuelven, a la presión existente en la bomba, en este agua, la cual toma carácter ácido, lo que evita toda posible disolución del dióxido de carbono. Puesta el agua y comprobados los contactos eléctricos se cierra la puerta de la cámara, se conecta el agua de refrigeración, asegurando un caudal de unos dos litros por minuto, y se hace el vacío dentro de la cámara,

lo que lleva habitualmente de 3 a 4 minutos. Una vez evacuada totalmente la cámara, se cierra la conexión a la línea de vacío y se procede a introducir el oxígeno en la cámara hasta alcanzar una presión en el interior de ésta de 90 psi (6bar), presión que será indicada por el manómetro de contacto situado en el frente de la cámara. Introducido el oxígeno, se cierra la entrada del gas procedente de la bala y se comprueba, mediante el manómetro, que no haya fugas. Comprobado este último punto, la muestra está ya preparada para la combustión.

La combustión se lleva a cabo desde los mandos de la unidad de control remoto, PHONON 405, de la siguiente manera: Conectada la cámara a la red eléctrica, en la unidad de control remoto sólo la luz piloto deberá estar encendida y todas las demás estarán apagadas; presionando el botón "prime" se encenderá su luz y presionando el botón "continuity" ocurrirá lo mismo si está pasando corriente a través del filamento. Ya está todo preparado para la combustión de la muestra; girando entonces la llave de contacto, la corriente pasa a través del filamento, poniéndolo al rojo; al girar la llave, las luces de "prime" y "continuity" se apagan y, una vez consumido el filamento, la luz de "prime" vuelve a lucir. Se vuelve entonces la llave a su posición original y, al cabo de unos instantes, se enciende la luz de "ignite" que indica que la combustión ha tenido lugar con la correspondiente elevación de presión. Al cabo de 3 ó 4 minutos se apaga la luz "ignite" encendiéndose la de "sucess", que indica que se ha completado con éxito la combustión, pudiendo empezarse a evacuar la cámara lentamente, pues los gases resultantes llevan un gran exceso de oxígeno y debe evitarse toda posibilidad de ignición.

Evacuada la cámara, se procede a su limpieza mediante algún abrasivo para eliminar totalmente los residuos de la muestra que puedan haber quedado en ella.

3.4.2. - Oxidación húmeda

Las muestras de ácido oxálico NBS (patrón contemporáneo) se han sometido en principio a oxidación húmeda para obtener el dióxido de carbono.

Un esquema del montaje utilizado para dicha operación se presenta en la Figura 3.8.

Se describe a continuación el procedimiento de oxidación que se basa en el descrito por Valastro y col. (79).

Para producir aproximadamente 0.3 moles de dióxido de carbono, se pesan 20 g. de ácido oxálico NBS ($C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O$), se colocan en un matraz de 500ml adaptado para condiciones de vacío y se diluyen en unos 200 ml de agua; esta disolución se acidula con 12-13ml de ácido sulfúrico de 66°Be. En un embudo de decantación, que se ajusta al matraz mediante una junta roscada Sovirel 30, se coloca una disolución de permangano potásico cuya concentración es de 75 g/l.

Se hace vacío en el matraz y, una vez evacuado, se agrega la disolución de permangano potásico poco a poco y agitando continuamente el contenido del matraz mediante un agitador magnético.

- 1- Embudo de decantación
- 2- Llave de rotación TF
- 3- Junta roscada Sovirel 30
- 4- Matraz de 500 ml
- 5- Agitador magnético

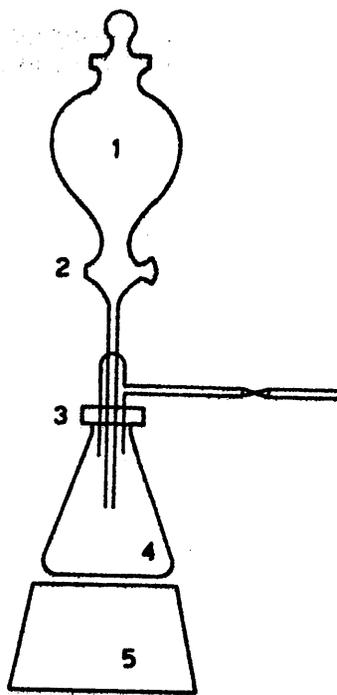


FIGURA 3.8. - Montaje para la oxidación por vía húmeda.

A medida que se produce el dióxido de carbono se va haciendo pasar al recipiente A (Figura 3.1), procurando en todo momento que la presión en el matraz no sea elevada. El punto final aparente de la reacción entre el permanganto potásico y la disolución acidulada de ácido oxálico se alcanza cuando la disolución en el matraz cambia del color claro inicial a un color marrón-rojizo; este punto final no asegura la producción total de dióxido de carbono (80). Para asegurar la reacción completa se continúa agregando permanganto potásico hasta la aparición en la disolución de una coloración "marrón chocolate" (79). Alcanzado este punto, se calienta ligeramente la disolución con objeto de liberar el dióxido de carbono que pudiera haber quedado retenido en la misma.

El estudio realizado por Valastro y col., mencionado anteriormente, demuestra que siguiendo este procedimiento no se produce fraccionamiento isotópico significativo en el dióxido de carbono preparado a partir del ácido oxálico.

3.4.3. - Purificación del dióxido de carbono

En este sistema, la trampa a (Fig. 3.1) se encuentra enfriada por nieve carbónica en acetona, lo que proporciona una temperatura de 195 K, y las trampas b y c se encuentran sumergidas en nitrógeno líquido, a 77.4 K. En la trampa a queda retenido el vapor de agua que acompaña a los gases procedentes de la combustión y en las b y c se recoge el dióxido de carbono, siendo expulsado el resto de los gases a través de la llave 11 y mediante la bomba de vacío.

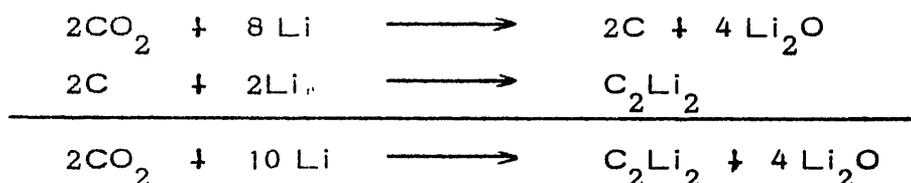
Una vez evacuada totalmente la cámara de combustión se cierran las llaves 7 y 11 , y el dióxido de carbono sólido se deja sublimar en cualquiera de los recipientes destinados para ello.

3.5. - QUIMICA DEL ACETILENO

En los primeros laboratorios en que se adoptó la técnica de centelleo líquido para la datación por ^{14}C se empleaba para sintetizar acetileno la técnica de Suess (81) que consistía en precipitar el dióxido de carbono como carbonato de estroncio; este último, una vez seco, se mezclaba con magnesio y por reacción en estado sólido a alta temperatura se obtenía el carburo de estroncio que, por hidrólisis, originaba el acetileno. Esta técnica presentaba, entre otros inconvenientes, el de los numerosos factores que afectaban al rendimiento de la reacción, con la consiguiente posibilidad de fraccionamiento isotópico.

Posteriormente, se empezó a utilizar la técnica de Barker (23), basada en la de Arrol y Glascock para la conversión del dióxido de carbono en acetileno en pequeña escala (82), pero utilizando litio en vez de bario. El uso de litio era bastante ventajoso porque no presentaba peligro de explosión, era fácil de manejar y, además, permitió construir un dispositivo para la síntesis en el cual la muestra, una vez transformada en dióxido de carbono, no estaba nunca en contacto con la atmósfera. En esta técnica el dióxido de carbono se transforma en carburo de litio que, por hidrólisis posterior, da lugar a acetileno.

La técnica de Barker presentaba un pequeño inconveniente que era el requerir un gran exceso de litio (un 200%). Polach y Stipp (83) introdujeron una pequeña modificación, de forma que solo se utilizara un corto exceso de litio (un 10% aproximadamente). Esta modificación consistía en mantener la temperatura elevada a 800-900°C durante algún tiempo - después de haberse consumido todo el dióxido de carbono. Esta modificación se fundamenta en que al ponerse en contacto el dióxido de carbono con el litio tienen lugar dos reacciones simultáneas, con formación de carburo de litio y carbono elemental :



El carbono elemental formado a alta temperatura reacciona con el litio, formando el carburo de litio; está claro, pues, que la formación de carbono elemental se minimizará o bien poniendo un gran exceso de litio que permita que el carbono reaccione conforme se va formando o bien manteniendo la temperatura elevada durante algún tiempo después de haber reaccionado todo el dióxido de carbono.

Dadas las ventajas que presentaba este método, nosotros adoptamos para la síntesis de acetileno la técnica de Barker, con la modificación de Polach y Stipp.

3.5.1. - Procedimiento para la síntesis de carburo de litio

Una vez sublimado el dióxido de carbono e introducido en alguno de los recipientes de almacenamiento, se calcula el número de moles existentes con objeto de poder calcular la cantidad de litio que es necesaria para la síntesis, siguiendo la técnica que hemos indicado antes.

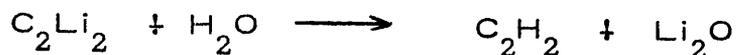
El litio metal que se utiliza es suministrado en forma de barritas, que vienen sumergidas en petróleo. Una vez pesada la cantidad necesaria, se lava con éter de petróleo y se coloca en el fondo del horno R (Figura 3.2). Se cierra este horno ajustando la tapadera mediante los correspondientes tornillos, se conecta después al depósito H y a la línea de síntesis y se procede a evacuarlo, a través de la llave 18, mediante la bomba de vacío durante unos 10 minutos, al cabo de los cuales cesa la evacuación y se comprueba que no entra aire durante otros 10 minutos. Se continúa de nuevo la evacuación, empezando a calentar el horno en su parte inferior. El litio funde a 179°C y a esa temperatura el hidrógeno ocluido empieza a desprenderse y es bombeado al exterior. Se continúa el calentamiento durante 30 a 40 minutos más y cuando la temperatura es de unos 600°C se observa a través del visor superior un color rojo débil. Se corta entonces la evacuación y se pasa a admitir dióxido de carbono en el horno; la reacción que comienza instantáneamente, es muy exotérmica, alcanzándose en muy poco tiempo una temperatura de 700°C . A esta temperatura puede observarse a través del visor un color rojo naranja que nos ha de servir para controlar la temperatura de la reacción. La presión dentro del horno ha de mantenerse baja y la reacción transcurre rápidamente.

Una vez que ha reaccionado todo el dióxido de carbono, se mantiene el calentamiento a vacío de 15 a 30 minutos, con lo que se favorece la formación de carburo de litio y a la vez se elimina el posible radón contaminante. Al cabo de este tiempo el horno se deja enfriar hasta la temperatura ambiente, antes de someter su contenido al proceso de hidrólisis.

3.5.2. - Síntesis de acetileno

El procedimiento que hemos seguido para la síntesis y posterior purificación del acetileno ha sido descrito con anterioridad (23, 83, 84, 85 y 86) y consiste en lo siguiente :

Una vez frío el carburo de litio, se agrega sobre él lentamente un litro, aproximadamente, de agua destilada; ésta proviene del depósito H en la Figura 3.2 y se introduce en el horno de litio, R, a través de la llave 9. A medida que el agua va entrando reacciona con el carburo de litio :



y también con el exceso de litio, produciéndose en este caso hidrógeno, pero dado el corto exceso de litio es también pequeña la cantidad de hidrógeno.

El proceso es fuertemente exotérmico, razón por la cual se procura enfriar la cámara para favorecerlo .

A medida que se producen los gases van saliendo del horno a través de la llave 18 y se recogen en el recipiente E, a donde llegan al

abrir la llave 16 . El manómetro de este recipiente nos va a medir la presión en todo el sistema ; esta presión debe mantenerse baja en todo momento y para conseguirlo se evacua el sistema periódicamente, a través de la llave 20, pasando los gases al sistema de purificación .

Una vez que se ha agregado toda el agua, se evacua totalmente el sistema y una vez evacuado se esperan aún 10 ó 15 min. para comprobar que no se producen gases; después se desmonta el horno para limpiarlo y prepararlo para la siguiente síntesis .

3. 5. 3. - Purificación del acetileno

La primera etapa del proceso de purificación del acetileno (Figura 3. 4) es similar a la del proceso de purificación del dióxido de carbono; es decir, tenemos tres trampas, la primera de las cuales, d, se enfría con nieve carbónica y acetona y tiene como misión secar los gases, la segunda y tercera trampas, e y f, se enfrían con nitrógeno líquido y sirven para retener el acetileno, mientras que los demás gases son expulsados mediante la bomba de vacío, a través de la llave 24 . Una vez recogido en las trampas e y f todo el gas, se cierra la llave 21 y el acetileno, ya seco, se deja sublimar; a medida que se sublima, se le hace pasar a través de las columnas de relleno, en las cuales se completa su purificación. En la primera de las columnas, cuyo relleno se encuentra impregnado con hidróxido sódico, se retienen los posibles restos de dióxido de carbono que pueden acompañar al acetileno; en la segunda de las columnas, en la cual el relleno va impregnado de ácido fosfórico, se retienen los restos de humedad.

Una vez totalmente purificado el acetileno, éste se recoge en el recipiente G . Cuando deja de entrar gas en dicho recipiente porque se ha igualado la presión entre las trampas, columnas y recipiente de almacenaje, se cierra la llave 28 . La trampa g , que hasta ahora se había - mantenido aislada con las llaves 29 y 30 cerradas, se introduce en nitrógeno líquido, se abre la llave 29 y así se recoge todo el acetileno que quedaba en las trampas y columnas en unos pocos minutos; se cierra entonces, la llave 29 y se abre la 30, dejando que todo el gas llegue al recipiente G . Midiendo la presión en el manómetro del citado recipiente se puede calcular la cantidad de gas que se ha producido y así saber el rendimiento de la operación .

3.6. - SINTESIS DE BENCENO

La utilización del benceno como líquido en datación por ^{14}C fué sugerido, según se ha indicado anteriormente, por Tamers (28,29) ; sin embargo, la técnica empleada por él (pirólisis a alta temperatura del acetileno) presentaba la dificultad de ser complicada y dar bajos rendimientos.

Noakes y col. (87) superan los inconvenientes de la síntesis de Tamers al producir el benceno por polimerización del acetileno mediante el uso de catalizadores a temperatura ambiente.

Es este último el método elegido por nosotros para sintetizar el benceno. El catalizador que hemos utilizado es el denominado, comercialmente como "Perkatalisator Neu", según se ha indicado en el apartado 2.9.

3.6.1. - Activación del catalizador

Antes de ser utilizado el catalizador se somete éste a un proceso de activación consistente en calentarlo a 300°C y vacío de trompa de agua , durante una hora ; a continuación se eleva la temperatura a 400°C y se mantiene el calentamiento durante dos horas más, haciendo vacío simultáneamente con la bomba rotatoria de aceite. Al cabo de tres horas de evacuación y calentamiento el catalizador queda preparado para la síntesis.

3.6.2. - Procedimiento para la síntesis del benceno

Una vez activado el catalizador, según se ha descrito, se inserta el reactor en la instalación mediante una junta roscada y se deja enfriar unos minutos, al cabo de los cuales se sumerge en un baño de agua, cuya misión es mantener la temperatura alrededor de los 20°C durante el tiempo que dura la reacción, que es exotérmica. A continuación, con la llave 36 (Figura 3.5) cerrada, se abren las llaves 34 y 35 , con lo que el acetileno llega hasta el catalizador; la reacción se inicia instantáneamente, poniéndose de manifiesto por la aparición de un color pardo en el catalizador, que inicialmente era de color amarillo.

Cuando la velocidad de absorción del gas se hace muy pequeña , se cierran las llaves 31, 32 y 34 y se introduce la trampa h en nitrógeno líquido ; se abre entonces la llave 32 y se recoge de esta forma todo el acetileno que queda en el sistema en la trampa h . Cuando el manómetro del recipiente G indica que no queda gas en el sistema se cierra la llave 32 , se retira el nitrógeno líquido, se abre la llave 34 y se deja sublimar el

acetileno directamente sobre el catalizador. Se mantiene así durante treinta minutos, al cabo de los cuales se da por finalizada la reacción y se cierra definitivamente la llave 34.

Una vez finalizada la reacción, la trampa i se introduce en nitrógeno líquido y, simultáneamente, se hace vacío en ella a través de la llave 37. El reactor R' se introduce en un horno y se calienta a unos 150°C, temperatura a la cual se desprende el benceno. Abierta la llave 36, el benceno se va recogiendo a medida que se desprende en la trampa i, la evacuación de esta trampa facilita el desprendimiento del benceno. Se continúa la evacuación y el calentamiento durante una hora, al cabo de la cual cesan ambas; se cierran entonces las llaves 36 y 37, se retira el nitrógeno líquido y se deja que se licúe el benceno.

Una vez líquido el benceno se separa la trampa i de la instalación y se pesa la cantidad de benceno obtenida con objeto de determinar el rendimiento de la operación.

Von F. Pietig (72) hacía referencia a la posibilidad de utilizar repetidas veces este catalizador, y, con objeto de comprobar este punto, hemos realizado algunas experiencias. En la Tabla VII se muestran los resultados obtenidos al utilizar una misma porción de catalizador repetidas veces, siendo el número de moles de acetileno inicialmente en el sistema similar al empleado en las experiencias de datación. Con los resultados de esta tabla se construyó la gráfica de la Figura 3.9. El catalizador, después de cada síntesis, se recuperaba calentándole al aire, a 400°C, durante el tiempo necesario hasta que recuperase su color inicial.

TABLA VII

RESULTADOS OBTENIDOS AL EMPLEAR REPETIDAS VECES UNA MISMA
PORCION DE CATALIZADOR
(Nº DE MOLES DE ACETILENO INICIAL \approx 0'137)

Tiempo (minutos)	Moles sin absorber						
	1ª util.	2ª util.	3ª util.	4ª util.	5ª util.	6ª util.	7ª util.
0	0'139	0'135	0'135	0'133	0'136	0'138	0'136
5	0'069	0'093	0'059	0'090	0'066	0'103	0'088
10	0'050	0'080	0'034	0'076	0'044	0'092	0'073
15	0'043	0'074	0'025	0'070	0'035	0'089	0'070
20	0'038	0'071	0'021	0'068	0'030	0'086	0'069
30	0'035	0'069	0'017	0'066	0'025	0'085	0'068
40	0'034	0'067	0'016	0'066	0'024	0'084	0'067
50	0'032	0'067	0'015	0'064	0'022	0'084	0'066
60	0'032	0'066	0'015	0'064	0'022	0'084	0'066

TABLA VIII

RESULTADOS OBTENIDOS AL EMPLEAR REPETIDAS VECES UNA MISMA
PORCION DE CATALIZADOR
(Nº DE MOLES DE ACETILENO INICIAL \approx 0'290)

Tiempo (minutos)	Moles sin absorber			
	1ª util.	2ª util.	3ª util.	4ª util.
0	0'289	0'291	0'291	0'290
5	0'122	0'166	0'115	0'109
10	0'084	0'107	0'073	0'076
15	0'068	0'076	0'053	0'055
20	0'061	0'061	0'043	0'044
30	0'052	0'044	0'034	0'033
40	0'048	0'036	0'029	0'029
50	0'044	0'032	0'027	0'027
60	0'043	0'029	0'027	0'024

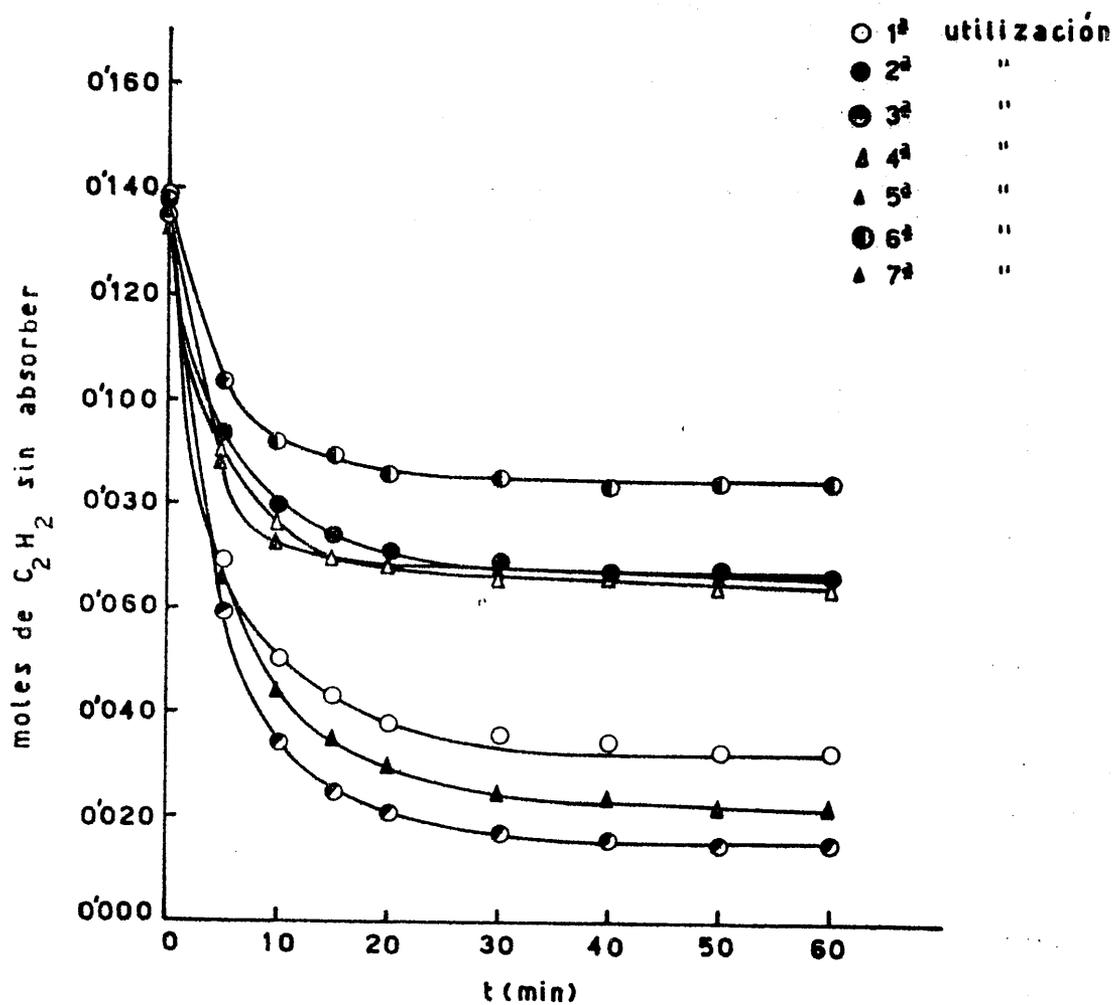


FIGURA 3.9.- Resultados obtenidos al utilizar repetidas veces una misma porción de catalizador, con un número de moles de acetileno inicialmente en el sistema de aproximadamente 0'137 .

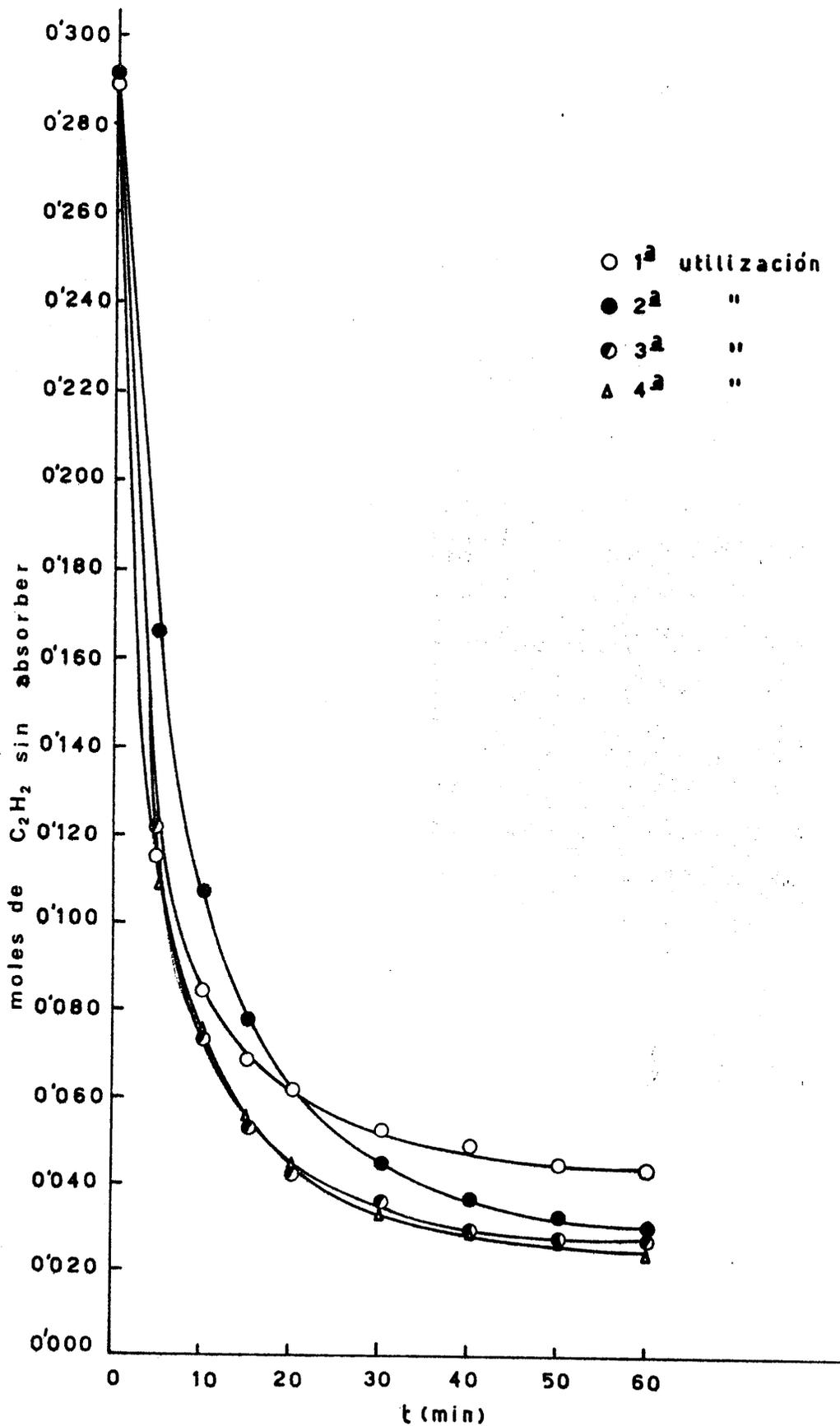


FIGURA 3.10. - Resultados obtenidos al utilizar repetidas veces una misma porción de catalizador con un número de moles de acetileno inicialmente en el sistema de aproximadamente 0'290.

En la Tabla VIII se exponen los resultados obtenidos al utilizar otra porción de catalizador en sucesivas experiencias, pero siendo en este caso mayor el número de moles de acetileno presentes inicialmente en el sistema (aproximadamente 0,290 moles). Con estos datos se construyó la gráfica de la Figura 3.10.

Para comprobar que no se produce contaminación, es decir, que el catalizador no retiene carbono procedente de la muestra anterior, se realizó la siguiente experiencia. Se sintetizó benceno utilizando una porción de catalizador no empleada anteriormente y acetileno comercial. Los resultados se exponen en la Tabla IX.

A continuación se tomó una porción de catalizador ya utilizado anteriormente en la síntesis de benceno con actividad conocida de ^{14}C , y se sintetizó nuevamente benceno utilizando acetileno comercial. Los resultados de las medidas de actividad se expresan en la Tabla X.

A la vista de los resultados, se deduce que es posible la repetida utilización de una misma porción de catalizador sin que se produzca contaminación apreciable del mismo. No obstante, en nuestras experiencias se ha utilizado cada vez una porción de catalizador que no se había utilizado previamente.

3.7. - MEDIDA DE LA ACTIVIDAD DE UNA MUESTRA

Una vez sintetizado el benceno, el siguiente paso es la medida de su actividad, para lo cual se utilizan viales normalizados de vidrio para

TABLA IX

MEDIDAS DE ACTIVIDAD PARA EL BENCENO SINTETIZADO CON CATALIZADOR NUEVO

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 1'94 g.

Medida nº	Medidas de la muestra (R _i) cpm	Medidas del fondo (F _i) cpm
1	10'40	9'98
2	10'08	10'14
3	9'90	9'89
4	10'33	10'14
5	9'35	9'97
6	10'60	10'28
7	10'27	9'55
8	10'53	10'62
9	9'89	9'37
10	10'43	10'17

$$\bar{R} = 10'18 \text{ c.p.m.}$$

$$\bar{F} = 10'01 \text{ c.p.m.}$$

$$\bar{R} - \bar{F} = 0'17 \text{ c.p.m.}$$

TABLA X

MEDIDAS DE ACTIVIDAD PARA EL BENCENO SINTETIZADO CON CATALIZADOR USADO

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 2'31 g.

Medida nº	Medidas de la muestra (R _i) cpm	Medidas del fondo (F _i) cpm
1	9'81	9'67
2	10'38	9'88
3	9'53	9'82
4	10'08	10'15
5	10'13	9'83
6	9'71	9'78
7	10'17	9'77
8	9'77	10'24
9	9'77	9'75
10	9'66	9'73

$$\bar{R} = 9'90 \text{ c. p. m.}$$

$$\bar{F} = 9'86 \text{ c. p. m.}$$

$$\bar{R} - \bar{F} = 0'04 \text{ c. p. m.}$$

medidas en centelleo líquido, de bajo contenido en potasio, con un volumen aproximado de 20 ml. En cada vial se colocan 5 ml de benceno procedentes de la muestra y 10 ml de líquido de centelleo, que consiste en una disolución de 4 g/l de PPO en Tolueno (86). En el caso de que la muestra no proporcione suficiente benceno se completan los 5 ml con benceno inactivo.

Dadas las pequeñas actividades de las muestras a analizar es de gran interés la determinación de la radiación de fondo. Para medir esta actividad se introduce en el contador un vial preparado con 5 ml de benceno inactivo y 10 ml de la disolución de centelleo mencionada anteriormente. La medida se realiza en las mismas condiciones en que se mide el ^{14}C de las muestras. La radiación de fondo se ha medido a intervalos de 100 minutos durante 24 horas seguidas cada vez y los valores obtenidos se exponen en la Tabla XI. En principio, parece ser que las oscilaciones de la radiación de fondo no son significativas, siendo la máxima desviación respecto a la media del 1'8 %. Sin embargo, dado el interés que tiene en datación la estabilidad de la radiación de fondo y teniendo en cuenta los resultados publicados recientemente por Pearson (88), en los que se indica la dependencia de esta radiación con distintos factores, entre los cuales el más importante e interesante es la presión atmosférica, se están llevando a cabo en el laboratorio nuevas medidas de control de la radiación de fondo y de la presión atmosférica, según lo indicado en el citado trabajo de Pearson.

Otro punto de gran importancia es la eficacia de conteo para el ^{14}C en las condiciones experimentales. Para comprobar que ésta se mantenía constante a lo largo del tiempo se ha medido periódicamente un patrón de ^{14}C , cuya actividad era de 32.000 dpm. Los valores de eficiencia obtenidos para diferentes fechas, se exponen en la Tabla XII.

TABLA XI

VARIACION DE LA RADIACION DE FONDO (TIEMPO DE CONTAJE =
= 24 HORAS)

Fecha	Radiación de fondo (cpm)
12-3-79	10'19
8-4-79	10'17
16-5-79	9'88
2-6-79	10'04
7-7-79	9'80
28-9-79	9'94
10-10-79	10'17
6-11-79	9'95
7-12-79	9'97
25- 1-80	10'01
11-2-80	9'85
10-3-80	9'91
10-4-80	9'91

TABLA XII

VARIACION DE LA EFICIENCIA DE CONTAJE PARA EL ^{14}C EN LAS
CONDICIONES EXPERIMENTALES

Fecha	E%
25- 1-80	71'1
18- 2-80	71'3
17- 3-80	71'0
8- 4-80	70'9

De los métodos expuestos en la bibliografía para corregir la extinción hemos elegido el método de la relación de canales externos, el cual emplea la interacción, por efecto Compton, de una fuente externa de rayos γ (^{133}Ba) con el vial sometido a contaje. Las actividades se midieron en el programa 8 del espectrómetro de centelleo líquido Isocap 300 (Véase apartado 2.11).

3.8. - TRATAMIENTO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES

De acuerdo con lo expuesto anteriormente referente a los métodos experimentales utilizados en la síntesis de benceno a partir de la muestra a analizar, así como en la medida de la actividad de ese benceno, se procedió a la determinación experimental, en primer lugar, de las cantidades de compuestos gaseosos o de benceno recogidas respectivamente en cada uno de los pasos de la síntesis; se procedió en segundo lugar, a la determinación de las actividades absolutas del benceno obtenido y, en su caso, a la determinación de las edades ^{14}C de las muestras consideradas en el presente estudio.

3.8.1. - Cálculo de las cantidades de gas

3.8.1.1. - Correcciones de presión

Las medidas de la presión en los recipientes de almacenaje se han obtenido por la diferencia:

$$P = P_{\text{atm}} - (\Delta R)_c$$

donde :

\underline{P}_{atm} es la presión atmosférica, medida en un barómetro y corregida.

$\underline{(\Delta R)}_c$ es la diferencia de altura entre las dos ramas de los manómetros de rama abierta conectados a los recipientes de almacenaje; esta diferencia de altura se lee directamente y se somete a las correcciones que se detallarán más adelante.

La lectura de la presión atmosférica se somete a las siguientes correcciones :

- Dilatación lineal de la escala .
- Correcciones debidas a la aceleración de la gravedad.
- Dilatación térmica del mercurio.

El primer efecto, es decir la dilatación lineal de la escala, se obtiene simplemente de la ecuación :

$$P^i = P (1 + \alpha_s (T_r - 20))$$

donde ;

\underline{P}^i es la presión corregida,

\underline{P} es la presión leida en el barómetro.

$\underline{\alpha}_s$ es el coeficiente de expansión lineal de la escala de latón a 20°C ($18 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) (89) .

\underline{T}_r es la temperatura ambiente .

En lo que respecta a los efectos restantes, es decir las correcciones debidas a la aceleración de la gravedad y las correcciones por la

dilatación térmica del mercurio, pueden corregirse simultáneamente aplicando la ecuación :

$$P_{\text{atm}} = P' \left\{ \frac{1}{1 + \alpha_{\text{Hg}} T_{\text{Hg}}} \right\} \frac{g_1}{g_n}$$

donde :

P_{atm} es la presión resultante después de las correcciones.

P' es la presión corregida al tener en cuenta la dilatación lineal de la escala de latón.

T_{Hg} es la temperatura media del mercurio.

α_{Hg} es el coeficiente de expansión térmica del mercurio desde 0°C hasta la temperatura ambiente ($181146 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$).

$\frac{g_1}{g_n}$ es el valor de la aceleración de la gravedad local tomado como 979170 cm s^{-2} (90).

$\frac{g_n}{g_n}$ es el valor normalizado de la aceleración de la gravedad, tomado como 980665 cm s^{-2} (91).

El otro término de la diferencia que figura al comienzo de este apartado $(\Delta R)_c$ es, como ya se ha dicho, la diferencia de altura entre las ramas de los manómetros de rama abierta y se ha sometido a correcciones de aceleración de la gravedad y dilatación térmica del mercurio :

$$(\Delta R)_c = (\Delta R) \left\{ \frac{1}{1 + \alpha_{\text{Hg}} T_{\text{Hg}}} \right\} \frac{g_1}{g_n}$$

donde $(\Delta R)_c$, α_{Hg} , T_{Hg} , g_1 y g_n tienen el mismo significado que se ha señalado anteriormente.

(ΔR) es la diferencia de altura, leída entre las ramas.

3.8.1.2. - Determinación del número de moles de gas

Para el cálculo del número de moles de gas recogidos en cada paso de la síntesis, se consideraron los gases como ideales y se aplicó la ecuación de los gases perfectos :

$$PV = nRT$$

donde :

P es la presión (en atmósferas) en los recipientes considerados y se obtiene según lo que se ha indicado anteriormente.

V es el volumen ocupado por el gas.

n es el número de moles a determinar.

R es la constante de los gases ($0.082 \text{ atm. l.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

T es la temperatura ambiente, en $^{\circ}\text{K}$.

3.8.1.3. - Determinación del número de moles de benceno

La cantidad de benceno se determinó recogiendo el líquido en un vial de contaje y pesándolo; dividiendo el número de gramos obtenido por el peso molecular del benceno, hemos obtenido el número de moles de benceno producidos en cada caso.

3.8.2. - Cálculos de actividades y edades

Experimentalmente se ha medido la actividad del benceno sintetizado a partir de cada muestra y simultáneamente se han realizado medidas de la radiación de fondo. Para la corrección de la extinción, como ya se

ha dicho anteriormente, se utilizó el método de la relación de canales externos; por esta razón, a cada medida de actividad le corresponde un valor de la relación de canales y, por tanto, un valor de la eficiencia de contaje. Los datos experimentales de los que disponemos en cada caso serán, por tanto :

- A_i , actividad de la muestra, que corresponde a las cuentas acumuladas cada cien minutos.

- F_i , radiación de fondo, igualmente corresponde a las cuentas totales acumuladas en cien minutos.

- E_i , es la eficiencia de contaje, expresada en tanto por ciento.

Las actividades, ya sean de fondo ó de la muestra, se ajustan a una distribución de Poisson (92). Para comprobar la bondad del ajuste se aplicó, en todos los casos, el ensayo χ^2 y los resultados se expondran en el lugar correspondiente.

La formulación de la ley de Poisson, en nuestro caso, será :

$$P(A_i) = \frac{e^{-\bar{A}} \bar{A}^{A_i}}{A_i !}$$

donde :

A_i tiene el significado que se ha señalado anteriormente,

La media vendrá dada como : $\bar{A} = \frac{\sum A_i}{n}$

donde n es el número de medidas realizadas.

La desviación típica para cada una de las medidas realizadas, será:

$$\sigma_{A_i} = \sqrt{\bar{A}}$$



La desviación típica de la velocidad de contaje se calcula de la siguiente forma :

$$\begin{aligned} \bar{A} &= \bar{R} \times t \\ \sigma_{A_i} &= \sqrt{\bar{A}} = \sqrt{\bar{R} \times t} \\ \sigma_{R_i} &= \frac{\sigma_{A_i}}{t} = \sqrt{\bar{R}/t} \quad ; \quad \sigma_{\bar{R}} = \frac{\sigma_{R_i}}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\bar{R}}{n \times t}} \end{aligned}$$

donde :

\bar{R} es la velocidad de contaje media δ , lo que es lo mismo, el valor medio de las cuentas registradas cada minuto.

t es el tiempo de cada medida (100 minutos).

n es el número de medidas registradas.

Las eficiencias de contaje, por tomar valores contínuos, no se pueden ajustar a una distribución de Poisson y se han ajustado a una distribución Normal.

En este caso, la desviación típica es :

$$\sigma_E = \sqrt{\frac{\sum (E - \bar{E})^2}{n-1}}$$

A partir de los datos experimentales A_i, F_i y E_i y teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, sabemos que :

- Actividad media por minuto de la muestra = $\bar{R} \pm \sigma_{\bar{R}}$
- Actividad media por minuto del fondo = $\bar{F} \pm \sigma_{\bar{F}}$
- Valor medio de la eficiencia de contaje = $\bar{E} \pm \sigma_{\bar{E}}$

3.8.2.1. - Determinación de actividades absolutas

Conocidos los valores medios de las medidas de la actividad de la muestra, de la actividad de fondo, así como de la eficiencia de contaje, podremos calcular las actividades absolutas total y por gramo de benceno para el grado de confianza de la desviación típica (68'3 %) de la forma que se detalla a continuación :

Sabemos en principio, según hemos indicado anteriormente, que la velocidad media de contaje de la muestra es $\bar{R} \pm \sigma_{\bar{R}}$ y que la actividad media de fondo es $\bar{F} \pm \sigma_{\bar{F}}$. Entonces, será :

donde :

$$\bar{R} - \bar{F} = A_s \pm \sigma_{A_s}$$

A_s es la actividad neta de la muestra, en cuentas por minuto (cpm), y σ_{A_s} es la desviación típica de la velocidad de contaje neta, que

es igual a :

$$\sqrt{\sigma_{\bar{R}}^2 + \sigma_{\bar{F}}^2} \quad (93).$$

La actividad de la muestra, en desintegraciones por minuto (dpm), vendrá dada por el cociente :

$$\frac{A_s \pm \sigma_{A_s}}{\bar{E} \pm \sigma_{\bar{E}}} = A_t \pm \sigma_{A_t}$$

$$A_t = \frac{A_s}{\bar{E}}$$

$$\sigma_{A_t} = \frac{A_s}{\bar{E}} \sqrt{\frac{\sigma_{A_s}^2}{A_s^2} + \frac{\sigma_{\bar{E}}^2}{\bar{E}^2}}$$

La actividad total, en desintegraciones por minuto, vendrá dada por el cociente

$$\frac{A_o \pm \sigma_{A_o}}{\bar{E}_o \pm \sigma_{\bar{E}_o}} = A_{ot} \pm \sigma_{A_{ot}}$$

siendo la actividad total del patrón = $A_{ot} = \frac{A_o}{\bar{E}_o}$

y su error correspondiente a la desviación típica = $\sigma_{A_{ot}}$

$$\sigma_{A_{ot}} = \frac{A_o}{\bar{E}_o} \sqrt{\frac{\sigma_{A_o}^2}{A_o^2} + \frac{\sigma_{\bar{E}_o}^2}{\bar{E}_o^2}}$$

La actividad del patrón por gramo de benceno se obtiene dividiendo la actividad total por el número de gramos de benceno que se pusieron en el vial de contaje y será

$$A_{ox} \pm \sigma_{A_{ox}}$$

La actividad del patrón, como ya se expresó, es el 95% de la actividad por gramo de benceno. A esta actividad la vamos a designar como $A_{ON} \pm \sigma_{A_{ON}}$, de modo que: $A_{ON} \pm \sigma_{A_{ON}} = 0.95(A_{ox} \pm \sigma_{A_{ox}})$

Para mayor seguridad se hicieron tres determinaciones distintas de la actividad absoluta por gramo de benceno del ácido oxálico patrón contemporáneo NBS. Tenemos así tres valores de esta actividad, que vamos a designar como:

$$A^I_{ON} \pm \sigma_{A^I_{ON}}$$

$$A^{II}_{ON} \pm \sigma_{A^{II}_{ON}}$$

$$A^{III}_{ON} \pm \sigma_{A^{III}_{ON}}$$

donde A_t es la actividad total (dpm) y σ_{A_t} el error correspondiente a la desviación típica.

La actividad absoluta por gramo de benceno se obtendrá al dividir la actividad total por el peso de benceno, o sea :

$$A_{so} \pm \sigma_{A_{so}} = \frac{A_t \pm \sigma_{A_t}}{M}$$

donde A_{so} es la actividad específica por gramo de benceno, $\sigma_{A_{so}}$ es el error correspondiente a la desviación típica y M es el peso de benceno, en gramos, cuya actividad se ha medido.

3.8.2.2. - Determinación de la actividad del patrón NBS

La actividad inicial de cualquier muestra se considera, por acuerdo internacional (94), igual al 95% de la actividad del ácido oxálico suministrado por el National Bureau of Standards de los Estados Unidos (NBS).

A partir de las medidas de actividad, fondo y eficiencia de conteo, disponemos de los siguientes datos para el patrón :

- Actividad media por minuto de la muestra = $\bar{R}_o \pm \sigma_{\bar{R}_o}$
- Actividad media por minuto del fondo = $\bar{F} \pm \sigma_{\bar{F}}$
- Valor medio de la eficiencia de conteo = $\bar{E}_o \pm \sigma_{\bar{E}_o}$

La actividad neta del patrón será : $A_o \pm \sigma_{A_o}$

siendo :

$$A_o = \bar{R}_o - \bar{F}$$

$$\sigma_{A_o} = \sqrt{\sigma_{\bar{R}_o}^2 + \sigma_{\bar{F}}^2}$$

y como valor final y definitivo de la actividad del patrón contemporáneo, usamos el valor medio de las tres determinaciones $A_{ON} \pm \sigma_{A_{ON}}$ siendo:

$$A_{ON} = \frac{A^I_{ON} + A^{II}_{ON} + A^{III}_{ON}}{3}$$

$$\sigma_{A_{ON}} = \frac{\sqrt{\sigma_{A^I_{ON}}^2 + \sigma_{A^{II}_{ON}}^2 + \sigma_{A^{III}_{ON}}^2}}{3}$$

3.8.2.3. - Determinación de la edad

Una vez determinadas las actividades absolutas por gramo de benceno del patrón contemporáneo y de la muestra, se procede al cálculo de la edad.

La expresión de la edad de la muestra la podemos deducir a partir de la ley de la desintegración radiactiva:

$$A_{so} = A_{ON} e^{-\lambda t}$$

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{\frac{1}{2}}} = \frac{0'693}{t_{\frac{1}{2}}}$$

Como ya se indicó anteriormente, el período de semidesintegración del ^{14}C es de 5568 años (valor utilizado en datación), por lo que la actividad absoluta por gramo de benceno será:

$$A_{so} = A_{ON} e^{-\frac{0'693}{5568} t}$$

$$\ln \frac{A_{so}}{A_{ON}} = -\frac{0'693}{5568} t$$

$$t = - \frac{5568}{0.693} \ln \frac{A_{SO}}{A_{ON}} = - 8033 \ln \frac{A_{SO}}{A_{ON}}$$

En la práctica, tanto A_{SO} como A_{ON} van afectadas de un error que es, respectivamente, $\sigma_{A_{SO}}$ y $\sigma_{A_{ON}}$. Por lo tanto:

$$t = - 8033 \ln \frac{A_{SO} \pm \sigma_{A_{SO}}}{A_{ON} \pm \sigma_{A_{ON}}}$$

$$\frac{A_{SO} \pm \sigma_{A_{SO}}}{A_{ON} \pm \sigma_{A_{ON}}} = \frac{A_{SO}}{A_{ON}} \pm \frac{A_{SO}}{A_{ON}} \sqrt{\frac{\sigma_{A_{SO}}^2}{A_{SO}^2} + \frac{\sigma_{A_{ON}}^2}{A_{ON}^2}}$$

$$t = - 8033 \ln \left\{ \left(\frac{A_{SO}}{A_{ON}} \right) \pm \left(\frac{A_{SO}}{A_{ON}} \right) \sqrt{\frac{\sigma_{A_{SO}}^2}{A_{SO}^2} + \frac{\sigma_{A_{ON}}^2}{A_{ON}^2}} \right\}$$

$$t = - 8033 \left\{ \ln \frac{A_{SO}}{A_{ON}} \pm \sqrt{\frac{\sigma_{A_{SO}}^2}{A_{SO}^2} + \frac{\sigma_{A_{ON}}^2}{A_{ON}^2}} \right\}$$

La edad (t) calculada es un número fijo, independiente del año de medida, pero el año 1950 se considera internacionalmente como base. Las edades se dan, por tanto, en años BP (before present) considerando como "presente" el año 1950 en homenaje a Libby(61).

Tenemos, de este modo, determinada la edad de la muestra; sin embargo, para una mayor precisión en la determinación, sería necesario disponer del valor de $\delta^{13}C$, factor que nos indica el fraccionamiento de los isótopos del carbono en la naturaleza para cada tipo de material y con

respecto al patrón PDB de Craig (60). Dado que no hemos podido disponer de un medio simple y cómodo para medir este factor nos hemos limitado a estimarlo de acuerdo con lo expuesto por Stuiver y Polach (61). Según estos autores la edad corregida para el fraccionamiento isotópico es la suma de la edad ^{14}C que podríamos denominar $E_d \pm \sigma_{E_d}$ y la corrección de edad para el fraccionamiento isotópico, que denominaremos como $E'_d \pm \sigma_{E'_d}$. La edad corregida será:

$$(E_d \pm \sigma_{E_d}) + (E'_d \pm \sigma_{E'_d}) = (E_d + E'_d) \pm (\sqrt{\sigma_{E_d}^2 + \sigma_{E'_d}^2})$$

En la Figura 3.11 reproducimos los valores de las correcciones de edades y sus errores ($E'_d \pm \sigma_{E'_d}$), para distintos tipos de material datable, dada por Stuiver y Polach en el trabajo ya citado (61).

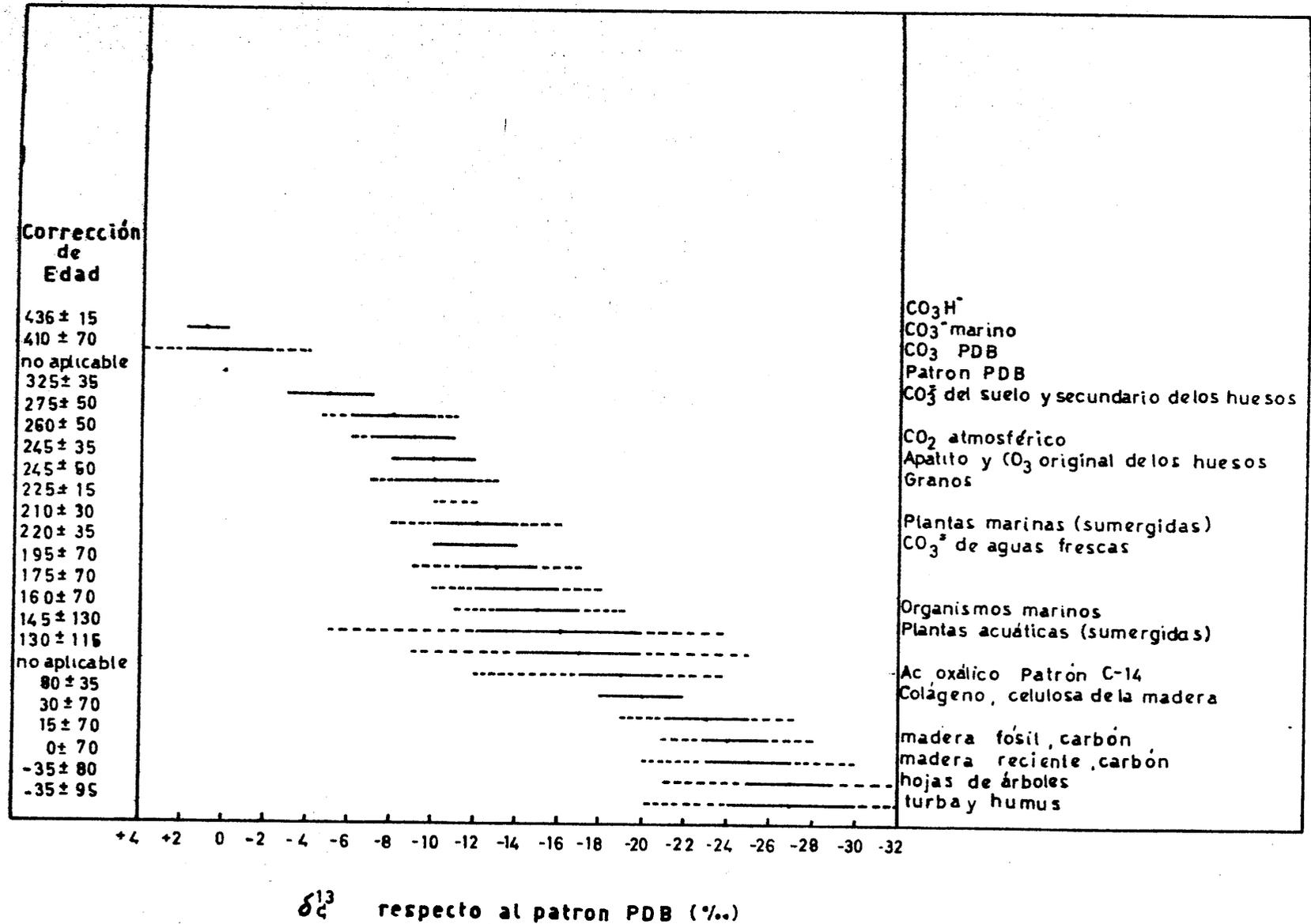


FIGURA 3.11.- Variación del carbono en la naturaleza.

1870

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

IV.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

IV. - RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1. - RESULTADOS OBTENIDOS EN EL ANALISIS DE LAS MUESTRAS DE MADERA

A continuación se exponen los resultados obtenidos, tanto en lo referente al proceso químico como a la medida de actividades, al analizar las muestras de madera que se detallaron en el apartado 2.12.1.

4.1.1. - Resultados del proceso químico

En la Tabla XIII se exponen los resultados de las distintas reacciones que tienen lugar hasta la obtención del benceno, así como los rendimientos calculados para las diferentes transformaciones. Las cantidades de gas han sido calculadas, en cada caso, según lo descrito en el apartado 3.8.1.

TABLA XIII

RESULTADOS DE LOS PROCESOS QUIMICOS IMPLICADOS EN LA DATACION POR ^{14}C PARA
LAS MUESTRAS DE MADERA

Muestra	Peso (gramos)	CO_2 (moles)	C_2H_2 (moles)	Rendimiento (%) del proceso $\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$	C_6H_6 (moles)	Rendimiento (%) del proceso $\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$	Rendimiento global (%) $\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$
M-1	15'13	0'546	0'246	90'1	0'0392	47'8	43'1
M-2	10'02	0'361	0'172	95'3	0'0535	93'9	88'9
M-3	10'70	0'234	0'104	88'9	0'0303	87'4	77'7
M-4	10'40	0'345	0'123	71'3	0'0350	85'4	60'8
M-5	10'00	0'368	0'152	82'6	0'0424	83'7	69'1

4.1.2. - Resultados de la medida de actividades

En las Tablas XIV a XX, se exponen los resultados de las medidas de la actividad de las muestras de madera analizadas.

Las actividades fueron medidas de la forma descrita en el apartado 3.7 y los cálculos se realizaron según lo expuesto en el apartado 3.8.2.

TABLA XIV

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA M-1

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 2'66 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = 0'052

Q = 0'547

R = 0'558

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	3631	1000	54'8
2	3535	988	54'2
3	3547	986	53'7
4	3548	985	54'0
5	3649	1046	54'2
6	3500	1022	53'7
7	3640	1016	53'7
8	3625	1042	54'0
9	3558	1026	54'5
10	3632	1031	54'0

TABLA XV

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA

M-2

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 2'6 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0'052

Q = 0'547

R = 0'558

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	3306	1000	49'9
2	3289	988	49'0
3	3345	986	49'3
4	3373	985	48'5
5	3349	1046	48'7
6	3303	1022	48'2
7	3304	1016	49'3
8	3343	1042	49'3
9	3371	1026	49'0
10	3452	1031	48'5

TABLA XVI

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA

M-3

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 1'74 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0'052

Q = 0'547

R = -0'556

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	2894	942	60'5
2	2849	884	60'5
3	2771	925	60'7
4	2939	996	60'0
5	2819	987	59'8
6	2887	948	60'0
7	2910	994	60'0
8	2976	976	59'5
9	2807	1032	60'0
10	2890	975	60'0

TABLA XVII

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA

M-4

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 2'18 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0'057

Q = 0'563

R = -0'565

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	3336	1031	55'5
2	3220	1002	55'2
3	3180	1034	55'5
4	3321	1105	56'0
5	3122	1044	55'0
6	3228	1038	55'0
7	3178	1051	55'5
8	3199	976	54'7
9	3283	989	54'7
10	3185	1059	54'7

TABLA XVIII

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA

M-5

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 3'04 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0'057

Q = 0'563

R = -0'565

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	3799	1012	50'6
2	3723	988	51'7
3	3705	1066	51'1
4	3798	1008	50'6
5	3824	1011	50'3
6	3858	985	50'8
7	3870	995	51'1
8	3719	1030	50'8
9	3768	983	51'1
10	3743	1027	50'8

TABLA XIX

VALORES DE χ^2

para $n = 10$. $3'35 < \chi^2 < 16'92$

Muestra	$\chi^2(A_i)$	$\chi^2(F_i)$
M-1	7'49	4'74
M-2	6'61	4'74
M-3	12'35	16'53
M-4	13'04	12'08
M-5	12'08	5'83

TABLA XX

RESUMEN DE LOS VALORES MEDIOS DE LAS MEDIDAS Y ACTIVIDADES ABSOLUTAS OBTENIDAS PARA LAS MUESTRAS DE MADERA

Muestra	\bar{R} (cpm)	\bar{F} (cpm)	\bar{E} (%)	* A_s (cpm)	** A_t (dpm)	A_{so} ($\frac{\text{dpm}}{\text{grC}_6\text{H}_6}$)
M-1	35'87 \pm 0'19	10'14 \pm 0'10	54'1 \pm 0'3	25'73 \pm 0'21	47'56 \pm 0'47	17'88 \pm 0'18
M-2	33'44 \pm 0'18	10'14 \pm 0'10	49'0 \pm 0'5	23'30 \pm 0'21	47'55 \pm 0'65	17'94 \pm 0'25
M-3	28'74 \pm 0'17	9'65 \pm 0'10	60'1 \pm 0'4	19'09 \pm 0'20	31'76 \pm 0'39	18'25 \pm 0'22
M-4	32'25 \pm 0'18	10'33 \pm 0'10	55'2 \pm 0'4	21'92 \pm 0'21	39'71 \pm 0'48	18'22 \pm 0'22
M-5	37'81 \pm 0'19	10'11 \pm 0'10	50'9 \pm 0'4	27'70 \pm 0'21	54'42 \pm 0'59	17'90 \pm 0'19

* $A_s = R - F$

** $A_t = A_s / E$

4.2. - RESULTADOS OBTENIDOS EN EL ANALISIS DE LAS MUESTRAS DE TURBA

A continuación se exponen los resultados obtenidos, tanto en lo referente al proceso químico como a la medida de actividades, al analizar las muestras de turba que se detallaron en el apartado 2.12.2.

4.2.1. - Resultados del proceso químico

En la Tabla XXI se exponen los resultados de las distintas reacciones que tienen lugar hasta la obtención del benceno, así como los rendimientos calculados para las diferentes transformaciones. Las cantidades de gas han sido calculadas, en cada caso, según lo descrito en el apartado 3.8.1.

TABLA XXI

RESULTADOS DE LOS PROCESOS QUIMICOS IMPLICADOS EN LA DATACION POR ^{14}C PARA
LAS MUESTRAS DE TURBA

Muestra	Peso (gramos)	CO_2 (moles)	C_2H_2 (moles)	Rendimiento (%) del proceso $\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$	C_6H_6 (moles)	Rendimiento (%) del proceso $\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$	Rendimiento global (%) $\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$
T-1	10'50	0'370	0'162	87'6	0'0330	61'1	53'5
T-2	12'40	0'218	0'091	83'5	0'0256	84'4	70'1
T-3	8'88	0'390	0'156	80'0	0'0461	88'7	70'9
T-4	10'00	0'323	0'139	86'1	0'0353	76'2	65'6
T-5	10'00	0'330	0'140	84'8	0'0377	80'8	68'5

145

4.2.2. - Resultados de la medida de actividades

En las Tablas XXII a XXVIII, se exponen los resultados de las medidas de la actividad de las muestras de turba analizadas.

Las actividades fueron medidas de la forma descrita en el apartado 3.7 y los cálculos se realizaron según lo expuesto en el apartado 3.8.2.

TABLA XXII

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA

T-1

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 1'74 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0'052

Q = 0'547

R = -0'556

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	1442	942	57'0
2	1562	884	56'5
3	1632	925	57'3
4	1575	996	56'5
5	1535	987	56'5
6	1539	948	56'8
7	1537	994	57'3
8	1574	976	57'0
9	1470	1032	57'3
10	1520	975	57'3

TABLA XXIII

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA

T-2

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 1177 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -01057

Q = 01563

R = -01565

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	1603	988	58'4
2	1648	988	58'4
3	1573	1054	57'9
4	1566	980	58'1
5	1686	976	58'4
6	1620	985	58'1
7	1658	981	58'6
8	1693	948	57'9
9	1668	1019	57'4
10	1608	1015	57'7

TABLA XXIV

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA

T-3

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 3'25 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0'052

Q = 0'547

R = -0'558

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	2090	998	54'3
2	2077	994	53'7
3	2079	999	52'9
4	2074	1009	53'4
5	2015	990	52'6
6	2046	1036	52'4
7	2013	1024	52'9
8	2013	1003	52'9
9	2039	1024	53'2
10	2001	1051	52'4

TABLA XXV

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA

T-4

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 2'18 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0'053

Q = 0'546

R = -0'553

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	1724	998	58'7
2	1802	1005	58'2
3	1792	966	57'2
4	1755	992	57'2
5	1748	1004	57'7
6	1695	1005	57'0
7	1697	1018	56'5
8	1668	996	56'7
9	1676	1033	57'2
10	1696	1015	57'0

TABLA XXVI

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA

T-5

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 2'61 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0'052

Q = 0'547

R = -0'556

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	1761	1015	52'5
2	1859	989	52'2
3	1790	1004	52'5
4	1780	1035	52'0
5	1834	1014	52'5
6	1833	1021	52'2
7	1820	1018	51'7
8	1784	937	51'7
9	1821	1033	51'7
10	1792	1036	51'7

TABLA XXVII

VALORES DE χ^2

para $n = 10$ $3'35 < \chi^2 < 16'92$

Muestra	$\chi^2(A_i)$	$\chi^2(F_i)$
T-1	16'88	16'53
T-2	11'19	7'67
T-3	4'87	3'60
T-4	11'61	2'83
T-5	4'63	7'78

TABLA XXVIII

RESUMEN DE LOS VALORES MEDIOS DE LAS MEDIDAS Y ACTIVIDADES ABSOLUTAS OBTENIDAS PARA LAS MUESTRAS DE TURBA

Muestra	\bar{R} (cpm)	\bar{F} (cpm)	\bar{E} (%)	A_s (cpm)	A_t (dpm)	A_{so} ($\frac{\text{dpm}}{\text{grC}_6\text{H}_6}$)
T-1	15'40 \pm 0'12	9'66 \pm 0'10	57'0 \pm 0'4	5'74 \pm 0'16	10'07 \pm 0'29	5'79 \pm 0'17
T-2	16'32 \pm 0'13	9'93 \pm 0'10	58'1 \pm 0'4	6'39 \pm 0'16	11'00 \pm 0'29	6'21 \pm 0'16
T-3	20'45 \pm 0'14	10'13 \pm 0'10	53'1 \pm 0'6	10'32 \pm 0'17	19'44 \pm 0'39	5'98 \pm 0'12
T-4	17'35 \pm 0'13	10'03 \pm 0'10	57'3 \pm 0'7	7'32 \pm 0'16	12'77 \pm 0'32	5'86 \pm 0'15
T-5	18'07 \pm 0'13	10'10 \pm 0'10	52'1 \pm 0'4	7'97 \pm 0'16	15'30 \pm 0'33	5'86 \pm 0'13

4.3. - RESULTADOS OBTENIDOS EN EL ANALISIS DE LAS MUESTRAS DE LIGNITO

A continuación se exponen los resultados obtenidos al analizar las muestras de lignito que se detallaron en el apartado 2.12.3. En primer lugar se encuentran los resultados correspondientes al proceso químico y, a continuación, los correspondientes a las medidas de actividades.

4.3.1. - Resultados del proceso químico

En la Tabla XXIX se exponen los resultados de las reacciones implicadas en el proceso de obtención de benceno a partir de las muestras. Los cálculos de las cantidades de gas se han realizado según lo descrito en el apartado 3.8.1.

TABLA XXIX

RESULTADOS DE LOS PROCESOS QUIMICOS IMPLICADOS EN LA DATACION POR ^{14}C PARA
LAS MUESTRAS DE LIGNITO

Muestra	Peso (gramos)	CO_2 (moles)	C_2H_2 (moles)	Rendimiento (%) del proceso $\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$	C_6H_6 (moles)	Rendimiento (%) del proceso $\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$	Rendimiento global (%) $\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$
L-1	10'00	0'471	0'201	85'4	0'0594	88'7	75'7
L-2	6'50	0'346	0'151	87'3	0'0384	76'3	66'6

4.3.2. - Resultados de la medida de actividades

En las Tablas XXX a XXXIII se exponen los resultados de las medidas de la actividad de las muestras de lignito y grafito analizadas.

Las actividades se midieron de la forma descrita en el apartado 3.7 y los cálculos se realizaron según lo expuesto en el apartado 3.8.2.

TABLA XXX

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA

L-1

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 3'93 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0'053

Q = 0'546

R = -0'553

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	952	979	56'0
2	942	1017	55'3
3	940	1009	54'7
4	979	1047	54'7
5	990	982	55'0
6	981	1049	54'7
7	977	1001	55'0
8	991	996	55'0
9	946	964	54'0
10	981	1000	53'7

TABLA XXXI

MEDIDAS DE ACTIVIDAD Y FONDO PARA LA MUESTRA L-2

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 2'61 g.

P = -0'053

Q = 0'546

R = -0'553

Nº	R _i (cpm)	F _i (cpm)	E _i (%)
1	9'32	9'93	54'8
2	9'24	10'64	53'7
3	9'30	10'07	64'0
4	9'82	10'52	54'5
5	9'53 "	10'11	54'5
6	9'46	10'13	64'0
7	9'23	10'24	54'2
8	9'58	10'18	54'0
9	9'33	10'31	54'2
10	9'81	10'40	54'2

TABLA XXXII

VALORES DE χ^2

para n = 10 $3'35 < \chi^2 < 16'92$

Muestra	$\chi^2(A_i)$	$\chi^2(F_i)$
L-1	3'88	6'83
L-2	4'59	4'14

TABLA XXXIII

RESUMEN DE LOS VALORES MEDIOS DE LAS MEDIDAS Y ACTIVIDADES
ABSOLUTAS OBTENIDAS PARA LAS MUESTRAS DE LIGNITO

Muestra	\bar{R} (cpm)	\bar{F} (cpm)	\bar{E} (%)	A_S (cpm)
L-1	9'69 \pm 0'09	10'05 \pm 0'10	54'8 \pm 0'6	0'00
L-2	9'46 \pm 0'10	10'25 \pm 0'10	54'2 \pm 0'3	0'00

4.4. - PATRON CONTEMPORANEO

A continuación se exponen los resultados obtenidos en el análisis de las muestras de Acido Oxálico NBS, patrón contemporáneo. En primer lugar se encuentran los resultados correspondientes al proceso químico y, a continuación, los correspondientes a las medidas de actividad.

4.4.1. - Resultados del proceso químico

En la Tabla XXXIV se exponen los resultados de las reacciones implicadas en el proceso de obtención de benceno a partir de las muestras de Acido Oxálico NBS. Los cálculos de las cantidades de gas se han realizado según lo descrito en el apartado 3.8.1.

TABLA XXXIV

RESULTADOS DE LOS PROCESOS QUIMICOS IMPLICADOS EN LA DATACION POR ^{14}C PARA
LAS MUESTRAS DE ACIDO OXALICO, PATRON CONTEMPORANEO

Muestra	Peso (gramos)	CO_2 (moles)	C_2H_2 (moles)	Rendimiento (%) del proceso $\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$	C_6H_6 (moles)	Rendimiento (%) del proceso $\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$	Rendimiento global (%) $\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$
NBS-1	20'00	0'322	0'130	80'7	0'0312	72'0	58'1
NBS-2	20'00	0'314	0'149	94'9	0'0296	59'6	56'6
NBS-3	20'00	0'308	0'137	89'0	0'0400	87'0	77'9

4.4.2. - Resultados de la medida de actividades

En las Tablas XXXV a XXXIX se exponen los resultados de las medidas de la actividad de las muestras de Acido Oxálico NBS, patrón contemporáneo para la datación por ^{14}C .

Las actividades fueron medidas de la forma descrita en el apartado 3.7 y los cálculos se realizaron según lo expuesto en el apartado - 3.8.2.

Tabla	Actividad	Actividad	Actividad
XXXV	0.000	0.000	0.000
XXXVI	0.000	0.000	0.000
XXXVII	0.000	0.000	0.000
XXXVIII	0.000	0.000	0.000
XXXIX	0.000	0.000	0.000

TABLA XXXV

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA
NBS-1

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 2'17 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0'053

Q = 0'546

R = -0'553

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	2554	999	56'3
2	2556	1006	56'3
3	2413	1075	55'5
4	2546	975	56'3
5	2524	973	56'0
6	2470	940	55'8
7	2547	1057	56'0
8	2537	1082	54'7
9	2556	956	55'3
10	2432	1013	56'0
11	2450	995	55'3
12	2543	982	55'3
13	2426	1038	55'0
14	2487	978	55'5
15	2601	1061	54'8
16	2449	1020	55'3
17	2494	1015	55'0
18	2459	1049	55'5
19	2506	972	55'0
20	2404	1040	55'3
21	2520	979	55'3
22	2479	989	55'8
23	2464	1027	55'3
24	2524	1006	55'0
25	2457	1032	55'3
26	2573	1050	56'0
27	2512	1020	55'0
28	2582	1015	55'5
29	2584	965	55'3
30	2570	980	55'8

TABLA XXXVI

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA

NBS-2

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 2'00 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0'053

Q = 0'546

R = -0'553

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	2371	1013	55'8
2	2265	1051	55'5
3	2333	1002	55'8
4	2369	963	55'3
5	2344	961	55'3
6	2406	979	55'5
7	2318	945	55'8
8	2380	997	55'5
9	2325	1051	55'5
10	2359	1040	55'5
11	2371	1013	55'8
12	2381	1059	55'8
13	2341	948	55'0
14	2301	994	55'3
15	2368	971	55'5
16	2358	972	55'5
17	2384	1000	55'5
18	2373	943	56'0
19	2339	954	55'3
20	2329	977	55'0
21	2458	1025	55'0
22	2391	1020	55'5
23	2368	994	55'5
24	2357	1040	55'8
25	2391	978	55'5
26	2333	1002	55'8
27	2415	1020	56'0
28	2386	1015	55'5
29	2337	1049	56'0
30	2397	972	55'8

TABLA XXXVII

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA
NBS-3

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 2'62 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0'053

Q = 0'546

R = -0'553

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	2856	1027	55'0
2	2844	987	55'0
3	2808	1002	55'5
4	2798	1020	55'3
5	2782	998	55'3
6	2814	994	55'0
7	2757	1001	55'3
8	2778	994	55'0
9	2802	998	54'2
10	2830	948	55'8
11	2819	941	55'5
12	2799	962	55'0
13	2788	1025	54'5
14	2793	973	54'7
15	2844	937	55'8
16	2775	1023	55'0
17	2732	1001	54'7
18	2764	989	55'0
19	2865	929	54'7
20	2737	977	55'3
21	2726	1015	55'0
22	2764	989	54'7
23	2769	979	53'7
24	2728	978	54'7
25	2699	1061	54'2
26	2778	1020	54'2
27	2860	1015	54'0
28	2815	1049	54'2
29	2748	972	54'7
30	2738	1040	54'2

TABLA XXXVIII

VALORES DE χ^2

para n = 30 $17 < \chi^2 < 39$

Muestra	$\chi^2(A_i)$	$\chi^2(F_i)$
NBS - 1	35'67	38'05
NBS - 2	17'02	34'18
NBS - 3	19'75	30'54

TABLA XXXIX

RESUMEN DE LOS VALORES MEDIOS DE LAS MEDIDAS Y ACTIVIDADES ABSOLUTAS OBTENIDAS PARA LAS MUESTRAS DE ACIDO OXALICO

Muestra	\bar{R} (cpm)	\bar{F} (cpm)	\bar{E} (%)	A_S (cpm)
NBS-1	$25'05 \pm 0'09$	$10'10 \pm 0'06$	$55'5 \pm 0'5$	$14'95 \pm 0'11$
NBS-2	$23'62 \pm 0'09$	$9'98 \pm 0'06$	$55'6 \pm 0'3$	$13'64 \pm 0'11$
NBS-3	$27'87 \pm 0'10$	$9'95 \pm 0'06$	$54'8 \pm 0'5$	$17'92 \pm 0'12$

TABLA XXXIX (Continuación)

Muestra	A_t (dpm)	A_{ox} (dpm) gr C_6H_6	$A_{ON} = 0'95 \times A_{ox}$
NBS-1	$26'94 \pm 0'31$	$12'41 \pm 0'14$	$11'79 \pm 0'13$
NBS-2	$24'53 \pm 0'24$	$12'27 \pm 0'12$	$11'67 \pm 0'11$
NBS-3	$32'70 \pm 0'37$	$12'48 \pm 0'14$	$11'86 \pm 0'13$

4. 5. - MUESTRAS DE COMPROBACION INTERLABORATORIO

A continuación se exponen los resultados obtenidos en el análisis de las muestras de comprobación interlaboratorio. Aparecen en primer lugar los resultados correspondientes al proceso químico y, a continuación, los correspondientes a las medidas de actividad y comparación de edades.

4. 5. 1. - Resultados del proceso químico

En la Tabla XL se exponen los resultados de las reacciones implicadas en el proceso de obtención de benceno a partir de las muestras en consideración. Los cálculos de las cantidades de gas se han realizado según lo descrito en el apartado 3.8.1.

TABLA XL

RESULTADOS DE LOS PROCESOS QUIMICOS IMPLICADOS EN LA DATACION POR ^{14}C PARA
LAS MUESTRAS DE COMPROBACION INTERLABORATORIO

Muestra	Peso (gramos)	CO_2 (moles)	C_2H_2 (moles)	Rendimiento (%) del proceso $\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$	C_6H_6 (moles)	Rendimiento (%) del proceso $\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$	Rendimiento global (%) $\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$
NPL-69	8'57	0'249	0'089	71'5	0'0235	79'2	56'6
NPL-17	7'01	0'337	0'142	84'3	0'0432	91'3	76'9
NPL-17bis	7'28	0'297	0'134	90'2	0'0396	88'7	80'0

4.5.2. - Resultados de la medida de actividades

En las Tablas XLI a XLV se exponen los resultados de las medidas de la actividad de las muestras de comprobación interlaboratorio. A continuación, en la Tabla XLVI se exponen los resultados finales de la citada comprobación.

Las actividades fueron medidas de la forma descrita en el apartado 3.7 y los cálculos se realizaron según lo expuesto en el apartado - 3.8.2.

TABLA XLI

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA
NPL-69

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 1'54 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0'069

Q = 0'630

R = -0'668

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	1847	1009	67'1
2	1754	968	67'8
3	1814	916	66'5
4	1735	1010	67'0
5	1728	976	67'1
6	1871	1022	66'5
7	1767	967	66'5
8	1765	965	67'0
9	1714	997	66'5
10	1754	927	66'8
11	1785	1031	67'0
12	1737	995	66'5
13	1773	948	66'0
14	1687	1001	66'5
15	1726	959	66'8
16	1741	982	67'0
17	1809	1025	66'1
18	1765	988	66'1
19	1815	961	66'6
20	1736	1070	67'5
21	1701	991	66'6
22	1747	957	66'8
23	1711	996	66'1
24	1715	986	66'6
25	1740	980	66'5
26	1808	1004	67'0
27	1850	1011	66'8
28	1751	966	66'1
29	1764	959	66'6
30	1701	963	66'3

TABLA XLII

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA
NPL-17

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 3'08 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0'069

Q = 0'630

R = -0'668

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	2756	1017	66'1
2	2724	1005	66'6
3	2723	964	66'5
4	2763	1075	65'6
5	2733	983	66'8
6	2728	986	66'5
7	2800	956	66'1
8	2772	972	65'4
9	2796	979	66'3
10	2628	1031	66'6
11	2740	1054	66'3
12	2726	979	65'3
13	2678	988	66'3
14	2758	1015	66'1
15	2655	1008	65'6
16	2701	985	66'1
17	2818	976	65'8
18	2660	988	66'0
19	2759	1041	66'3
20	2845	1004	66'6
21	2789	980	66'1
22	2840	1011	66'0
23	2762	986	66'0
24	2785	1017	66'1
25	2788	1032	65'3
26	2772	964	65'3
27	2796	1022	65'6
28	2740	1015	65'6
29	2742	1018	65'6
30	2768	956	65'6



TABLA XLIII

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA
NPL-17 bis

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 2'95 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0'069

Q = 0'630

R = -0'668

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	2485	1018	56'9
2	2497	1048	56'7
3	2537	1008	56'7
4	2399	1023	57'2
5	2466	1000	57'4
6	2466	940	56'2
7	2501	974	56'7
8	2468	1035	56'7
9	2444	1035	56'5
10	2413	1018	56'7
11	2503	997	57'2
12	2410	967	56'9
13	2371	974	56'7
14	2455	955	56'7
15	2480	1013	56'5
16	2423	984	57'2
17	2410	992	56'7
18	2397	1039	56'9
19	2449	1032	56'9
20	2477	992	56'2
21	2478	978	56'9
22	2470	1005	57'4
23	2331	982	56'2
24	2417	1009	56'7
25	2464	1023	56'2

TABLA XLIV

VALORES DE χ^2

para n = 30	17'0	$\langle \chi^2 \rangle$	$\langle \chi^2 \rangle$	39
" n = 25	15'5	$\langle \chi^2 \rangle$	$\langle \chi^2 \rangle$	53

Muestra	n	$\chi^2(A_i)$	$\chi^2(F_i)$
NPL-69	30	36'00	29'85
NPL-17	30	27'99	24'56
NPL-17 bis	25	21'45	18'53

TABLA XLV

RESUMEN DE LOS VALORES MEDIOS DE LAS MEDIDAS Y ACTIVIDADES ABSOLUTAS OBTENIDAS PARA LAS MUESTRAS DE COMPROBACION INTERLABORATORIO

Muestra	\bar{R} (cpm)	\bar{F} (cpm)	\bar{E} (%)	A_s (cpm)	A_t (dpm)	A_{so} ($\frac{\text{dpm}}{\text{grC}_6\text{H}_6}$)
NPL-69	17'57 \pm 0'08	9'84 \pm 0'06	66'7 \pm 0'4	7'73 \pm 0'10	11'59 \pm 0'17	7'53 \pm 0'11
NPL-17	27'52 \pm 0'10	10'00 \pm 0'06	66'0 \pm 0'4	17'52 \pm 0'12	26'55 \pm 0'24	8'62 \pm 0'08
NPL-17bis	24'47 \pm 0'10	10'02 \pm 0'06	56'8 \pm 0'3	14'45 \pm 0'12	25'44 \pm 0'25	8'62 \pm 0'08

TABLA XLVI

RESULTADOS DE LA COMPROBACION INTERLABORATORIO

Naturaleza de la muestra	Resultados UGRA*	Resultados NPL
Madera	UGRA-52 3610 ± 155	NPL - 69 3760 ± 90
Carbón	UGRA-53 A 2520 ± 135	NPL - 17 3345 ± 160
Carbón	UGRA-53 B 2505 ± 135	

* Siglas adoptadas para la identificación internacional de nuestro laboratorio
(UGRA : Universidad de GRAnada)

4. 6. - MUESTRAS CORRESPONDIENTES AL ESTUDIO GEOCRONOLOGICO DE LA TURBERA DE PADUL (GRANADA)

A continuación se exponen los resultados obtenidos en el estudio geocronológico de la Turbera de Padul . Aparecen especificados por separado cada uno de los sondeos sometidos a datación y cuya localización geográfica exacta se detalló en el apartado 2.12.6.

4. 6. 1. - Sondeo GR-24

4. 6. 1. 1. - Resultados del proceso químico

En la Tabla XLVII se exponen los resultados de las distintas reacciones que tienen lugar hasta la obtención de benceno a partir de la muestra a datar. Los cálculos de las cantidades de gas se realizaron según lo expuesto en el apartado 3.8.1.

TABLA XLVII

RESULTADOS DE LOS PROCESOS QUIMICOS IMPLICADOS EN LA DATACION POR ^{14}C PARA
LAS MUESTRAS CORRESPONDIENTES AL SONDEO GR-24

Muestra	Peso (gramos)	CO_2 (moles)	C_2H_2 (moles)	Rendimiento (%) del proceso $\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$	C_6H_6 (moles)	Rendimiento (%) del proceso $\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$	Rendimiento global (%) $\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$
24/11	27'05	0'261	0'099	75'9	0'0228	69'1	52'4
24/10	13'40	0'344	0'141	82'0	0'0384	81'7	67'0
24/9	10'56	0'394	0'158	80'2	0'0455	86'4	69'3
24/8	7'42	0'339	0'137	80'8	0'0370	81'0	65'5
24/7	7'22	0'184	0'065	70'7	0'0110	50'8	35'9
24/6	12'37	0'322	0'135	83'9	0'0375	83'3	69'9
24/5	12'37	0'438	0'179	81'7	0'0495	83'0	67'8
24/4	12'70	0'355	0'146	82'3	0'0395	81'2	66'8

4. 6. 1. 2. - Resultados de las medidas de actividad

En las Tablas XLVIII a LVII se exponen los resultados de las medidas de actividad de las muestras correspondientes al sondeo GR-24. Los valores medios de actividad, fondo y eficiencia, así como los valores de actividades absolutas totales y por gramo de benceno han sido calculados según lo expuesto en el apartado 3.8.2., al igual que las edades que se exponen en la Tabla LVIII.

Con los valores de esta última tabla se construyó la gráfica que aparece en la Figura 4.1.

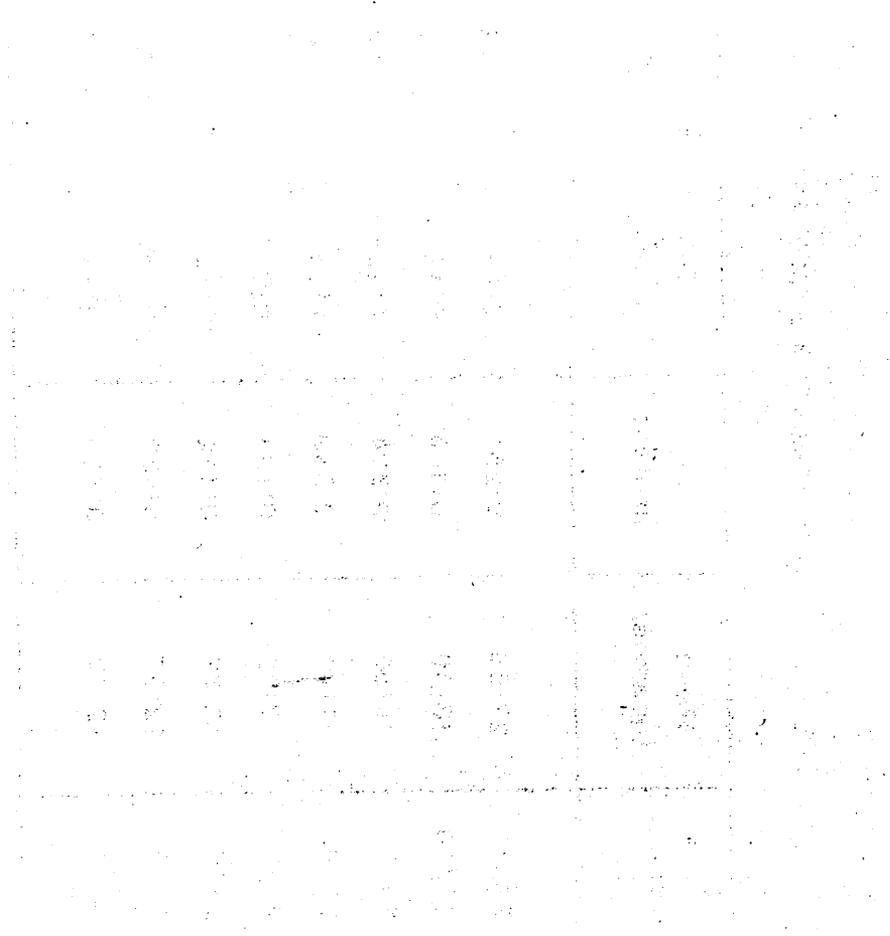


TABLA XLVIII

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA
24/11

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 1'61 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0'051

Q = 0'544

R = -0'544

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	1618	1030	60'5
2	1582	1008	60'7
3	1587	969	60'7
4	1618	1063	60'5
5	1546	966	61'0
6	1595	1034	60'2
7	1595	1043	60'5
8	1543	1012	60'2
9	1561	1071	59'5
10	1553	1027	60'7
11	1572	1049	61'0
12	1540	963	60'5
13	1532	961	60'7
14	1541	1048	59'7
15	1532	1043	59'7
16	1662	987	60'0
17	1609	1034	59'2
18	1632	1044	60'2
19	1635	989	59'7
20	1575	1023	61'0
21	1574	1017	60'0

TABLA XLIX

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA
24/10

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 2'75 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0'051

Q = 0'544

R = -0'544

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	2298	966	60'2
2	2300	1034	60'7
3	2147	1043	60'7
4	2181	1012	60'2
5	2233	1071	60'5
6	2182	1027	59'5
7	2213	1049	60'7
8	2292	963	60'7
9	2209	961	61'0
10	2138	1048	60'7
11	2258	1043	59'7
12	2270	987	59'5
13	2207	1034	59'7
14	2232	1044	59'7
15	2234	989	60'5
16	2249	1023	59'5
17	2146	1017	60'0
18	2287	1030	60'2
19	2242	1034	60'2
20	2177	1008	60'2
21	2161	1021	60'0
22	2241	1100	59'2

TABLA L

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA
24/9

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 3'35 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0'051

Q = 0'544

R = -0'544

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	2186	1057	59'7
2	2174	1002	60'2
3	2118	1042	58'5
4	2109	1081	58'2
5	2145	1055	60'0
6	2158	1045	60'0
7	2145	1001	59'7
8	2087	985	58'7
9	2227	1045	59'5
10	2134	1057	59'5
11	2135	1032	59'0
12	2237	1021	59'0
13	2114	1000	58'7
14	2134	981	58'5
15	2217	985	59'7
16	2216	983	59'2
17	2179	992	59'2
18	2146	1011	58'7
19	2093	970	59'2
20	2192	947	59'2
21	2165	993	59'7
22	2071	1030	58'5
23	2171	1015	59'0
24	2271	1052	59'7
25	2155	993	59'5
26	2190	1029	59'2
27	2109	966	59'0
28	2132	1016	59'0
29	2218	981	59'7
30	2191	977	58'7

TABLA LI

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA
24/8

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 2'73 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0'051

Q = 0'544

R = -0'544

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	2053	978	60'2
2	2014	1019	60'2
3	2043	1003	61'0
4	2058	1036	60'5
5	2003	988	59'5
6	2107	1029	60'2
7	1987	984	60'2
8	2011	986	60'2
9	1967	995	60'0
10	2000	998	59'2
11	1980	996	59'7
12	2015	920	59'5
13	2014	1048	60'2
14	2027	926	60'2
15	1970	994	59'2
16	2079	956	59'5
17	2005	1005	59'0
18	1992	974	60'0
19	1979	1007	60'0
20	2002	1021	59'7
21	1895	1004	59'5
22	1957	981	59'2
23	2069	1085	60'0
24	1951	1044	60'2
25	1947	955	59'7
26	1925	1023	59'0
27	2039	993	59'0
28	2023	1044	59'2
29	1972	987	59'9
30	1993	1015	59'5

TABLA LII

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA
24/7

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 0'85 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0'051

Q = 0'544

R = -0'544

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	1219	984	58'5
2	1232	928	59'0
3	1111	977	58'2
4	1163	1007	58'5
5	1178	1018	58'2
6	1225	1024	58'7
7	1176	1025	57'7
8	1214	987	58'2
9	1165	1055	57'9
10	1159	1028	58'2
11	1201	970	57'9
12	1227	972	57'9
13	1161	970	58'7
14	1166	980	57'9
15	1206	984	57'9
16	1152	1012	57'9
17	1162	1008	58'2
18	1197	961	57'4
19	1176	1066	57'9
20	1175	954	58'2
21	1219	966	57'4
22	1225	1028	57'7
23	1186	1009	57'4
24	1290	1040	57'7
25	1149	965	57'9
26	1177	976	57'7
27	1224	1009	57'7
28	1206	1008	58'2
29	1195	1009	57'7
30	1196	1030	57'4

TABLA LIII

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA
24/6

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 2'66 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0'069

Q = 0'630

R = -0'668

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	1250	1049	68'9
2	1269	964	67'6
3	1286	989	67'8
4	1325	1032	67'5
5	1334	994	67'6
6	1289	1021	67'5
7	1296	1014	67'8
8	1333	993	67'0
9	1300	989	67'6
10	1268	1008	67'6
11	1345	935	67'6
12	1337	1027	67'3
13	1262	969	67'5
14	1285	1034	67'0
15	1388	989	66'6
16	1312	1002	67'5
17	1264	951	67'3
18	1370	977	67'0
19	1314	965	67'1
20	1306	1013	67'1
21	1373	1012	67'5
22	1319	977	67'5
23	1303	1023	67'5
24	1244	1013	66'6
25	1343	1010	67'5
26	1271	1035	67'1
27	1311	1060	67'6
28	1323	1017	66'8
29	1358	954	66'6
30	1256	939	67'3

TABLA LIV

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA
24/5

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 3'33 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0'069

Q = 0'630

R = -0'668

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	2207	1001	67'8
2	2217	1034	67'8
3	2252	993	66'5
4	2243	986	67'5
5	2179	1009	67'5
6	2330	950	67'1
7	2279	1001	68'0
8	2326	1006	67'0
9	2291	999	68'1
10	2171	1016	67'1
11	2225	1024	67'6
12	2243	1024	66'6
13	2191	986	67'3
14	2214	975	66'8
15	2135	988	67'0
16	2230	977	67'5
17	2186	1055	66'8
18	2168	999	67'1
19	2289	992	66'8
20	2250	955	67'0
21	2224	988	67'0
22	2242	1003	67'5
23	2260	972	66'6
24	2146	1004	67'0
25	2308	953	66'8
26	2213	1070	67'0
27	2254	1042	67'3
28	2321	979	67'6
29	2314	954	67'3
30	2239	964	66'6

TABLA LV

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA
24/4

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 2'53 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0'069

Q = 0'630

R = -0'668

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	1295	1001	67'5
2	1305	1034	68'9
3	1279	993	67'3
4	1360	986	67'5
5	1276	1009	67'5
6	1291	950	66'6
7	1314	1001	67'0
8	1279	1006	67'5
9	1319	999	67'0
10	1331	1016	67'8
11	1300	1024	67'6
12	1304	1024	67'1
13	1305	986	67'5
14	1300	975	66'8
15	1355	977	68'0
16	1232	988	67'3
17	1338	1055	66'8
18	1333	999	66'8
19	1268	992	67'1
20	1355	955	67'3
21	1282	1003	66'8
22	1261	988	67'5
23	1274	972	67'5
24	1291	1004	67'8
25	1268	953	67'1
26	1307	1070	67'1
27	1286	979	67'5
28	1309	954	66'6
29	1226	964	67'1
30	1343	1042	67'0

TABLA LVI

VALORES DE χ^2

para n = 21	10'5	<	χ^2	<	
" n = 22	11'2	<	χ^2	<	28'0
" n = 30	17'0	<	χ^2	<	28'5
					39'0

Muestra	n	$\chi^2(A_i)$	$\chi^2(F_i)$
24/11	21	17'79	22'30
24/10	22	24'47	24'18
24/9	30	31'01	31'13
24/8	30	30'68	35'12
24/7	30	28'99	29'48
24/6	30	32'66	29'67
24/5	30	36'59	25'46
24/4	30	24'82	25'46

TABLA LVII

RESUMEN DE LOS VALORES MEDIOS DE LAS MEDIDAS Y ACTIVIDADES ABSOLUTAS OBTENIDAS PARA LAS MUESTRAS DEL SONDEO

GR - 24

Muestra	\bar{R} (cpm)	\bar{F} (cpm)	\bar{E} (%)	A_s (cpm)	A_t (dpm)	$A_{so} \left(\frac{\text{dpm}}{\text{grC}_6\text{H}_6} \right)$
24/11	15'81 ± 0'09	10'18 ± 0'07	60'3 ± 0'5	5'63 ± 0'11	9'34 ± 0'20	5'80 ± 0'08
24/10	22'23 ± 0'10	10'23 ± 0'07	60'2 ± 0'5	12'00 ± 0'12	19'93 ± 0'26	7'25 ± 0'09
24/9	21'61 ± 0'08	10'11 ± 0'06	59'2 ± 0'5	11'50 ± 0'10	19'43 ± 0'24	5'80 ± 0'07
24/8	20'07 ± 0'08	10'00 ± 0'06	59'8 ± 0'5	10'07 ± 0'10	16'84 ± 0'22	6'17 ± 0'08
24/7	11'91 ± 0'06	9'98 ± 0'06	58'0 ± 0'4	1'93 ± 0'08	3'33 ± 0'14	3'92 ± 0'16
24/6	13'08 ± 0'07	9'99 ± 0'06	67'3 ± 0'4	3'09 ± 0'09	4'59 ± 0'14	1'73 ± 0'05
24/5	22'38 ± 0'09	9'99 ± 0'06	67'2 ± 0'4	12'39 ± 0'11	18'44 ± 0'20	5'54 ± 0'06
24/4	13'00 ± 0'07	9'97 ± 0'06	67'3 ± 0'5	3'03 ± 0'09	4'50 ± 0'14	1'78 ± 0'06

TABLA LVIII

EDADES ¹⁴C DE LAS MUESTRAS CORRESPONDIENTES AL SONDEO
GR-24

Muestra	Identificación	Prof. (m)	Edad(años B. P)
24/11	UGRA-40	1'10	5660 ± 155
24/10	UGRA-41	2'10	3860 ± 150
24/9	UGRA-42	3'10	5660 ± 145
24/8	UGRA-43	4'12	5160 ± 145
24/7	UGRA-44	6'02	8800 ± 350
24/6	UGRA-49	7'82	15370 ± 260
24/5	UGRA-50	9'32	6030 ± 140
24/4	UGRA-51	11'12	15150 ± 295

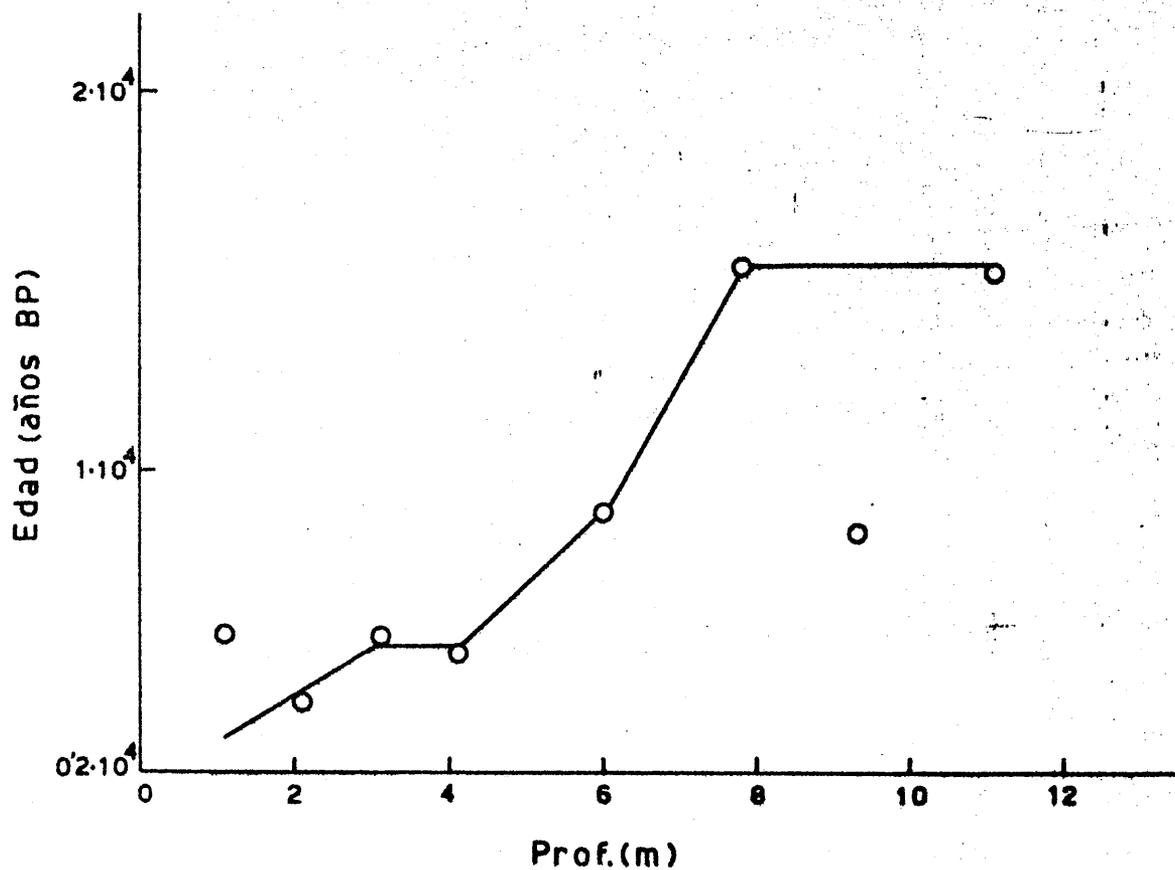


FIGURA 4.1. - Resultado de la datación por ¹⁴C del sondeo GR-24.

4.6.2. - Sondeo GR-25

4.6.2.1. - Resultados del proceso químico

En la Tabla LIX se exponen los resultados de las reacciones implicadas en el proceso de obtención de benceno a partir de la muestra a datar. Los cálculos de las cantidades de gas se han realizado según lo expuesto en el apartado 3.8.1.

TABLA LIX

RESULTADOS DE LOS PROCESOS QUIMICOS IMPLICADOS EN LA DATACION POR ^{14}C PARA
LAS MUESTRAS CORRESPONDIENTES AL SONDEO GR-25

Muestra	Peso (gramos)	CO_2 (moles)	C_2H_2 (moles)	Rendimiento (%) del proceso $\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$	C_6H_6 (moles)	Rendimiento (%) del proceso $\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$	Rendimiento global (%) $\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$
25/1	10'17	0'256	0'113	88'3	0'0323	85'8	75'7
25/2	16'07	0'329	0'134	81'5	0'0395	88'4	72'0
25/3	11'45	0'272	0'111	81'7	0'0307	83'0	67'7

4.6.2.2. - Resultados de las medidas de actividad

En las Tablas LX a LXIV se exponen los resultados de las medidas de actividad de las muestras correspondientes al sondeo GR-25. Los valores medios de actividad, fondo y eficiencia, así como los valores de las actividades absolutas totales y por gramo de benceno, han sido calculados según lo expuesto en el apartado 3.8.2., al igual que las edades ^{14}C que se exponen en la Tabla LXV.

Con los valores de esta última tabla se construyó la gráfica que aparece en la Figura 4.2.

TABLA LX

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA
25/1

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 2'22 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0'069

Q = 0'630

R = -0'668

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	1264	968	65'8
2	1385	962	66'1
3	1323	976	66'3
4	1376	1010	66'3
5	1339	1038	65'6
6	1356	947	65'8
7	1369	942	65'2
8	1348	986	66'0
9	1316	970	65'8
10	1372	960	65'6
11	1279	1034	65'1
12	1366	1029	65'6
13	1395	950	65'1
14	1312	1012	65'6
15	1357	1011	65'6
16	1428	958	64'5
17	1347	973	65'1
18	1375	1019	65'6
19	1364	1001	65'8
20	1373	1006	65'4
21	1300	915	65'8
22	1363	992	65'4
23	1380	1003	65'4
24	1327	1002	64'9
25	1313	976	65'6
26	1384	1062	65'1
27	1344	968	65'1
28	1301	982	65'2
29	1318	983	65'2
30	1346	943	65'1

TABLA LXI

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA
25/2

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 2'87 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0'069

Q = 0'630

R = -0'668

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	1326	980	66'6
2	1356	967	66'3
3	1368	993	66'0
4	1314	984	65'4
5	1375	959	66'5
6	1371	989	66'1
7	1389	998	66'5
8	1392	1007	66'1
9	1337	981	65'8
10	1349	966	65'4
11	1333	1009	66'1
12	1423	994	65'4
13	1330	1013	65'8
14	1333	974	65'8
15	1337	1051	65'4
16	1268	1026	66'1
17	1372	993	66'5
18	1307	997	66'1
19	1340	1000	66'1
20	1391	1039	66'3
21	1368	1024	66'3
22	1414	958	66'6
23	1362	1022	65'8
24	1424	969	66'0
25	1398	1012	66'6
26	1331	1038	66'0
27	1275	1004	66'0
28	1343	997	66'0
29	1364	1063	65'4
30	1365	1027	65'4

TABLA LXII

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA
25/3

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 2'22 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0'069

Q = 0'630

R = -0'668

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	1203	998	66'1
2	1160	1007	66'3
3	1219	981	65'8
4	1176	966	65'1
5	1170	1009	66'1
6	1165	994	65'8
7	1182	1013	66'1
8	1210	974	65'6
9	1156	1051	65'8
10	1219	1026	65'6
11	1157	997	65'2
12	1215	993	64'9
13	1231	1000	65'2
14	1185	1039	65'8
15	1169	1024	65'2
16	1208	958	65'2
17	1096	969	64'5
18	1194	1012	65'8
19	1179	1038	65'2
20	1173	1004	65'8
21	1214	997	64'3
22	1154	1063	65'6
23	1177	1027	65'4
24	1161	994	65'2
25	1204	985	65'1
26	1184	994	65'2
27	1124	1004	65'2
28	1194	983	65'9
29	1217	1022	65'4
30	1126	989	65'1

TABLA LXIII

VALORES DE χ^2

para $n = 30$ $17 < \chi^2 < 39$

Muestra	$\chi^2(A_i)$	$\chi^2(F_i)$
25/1	28'45	32'24
25/2	31'04	21'03
25/3	24'01	17'73

TABLA LXIV

RESUMEN DE LOS VALORES MEDIOS DE LAS MEDIDAS Y ACTIVIDADES ABSOLUTAS OBTENIDAS PARA LAS MUESTRAS DEL SONDEO

GR-25

Muestra	$\bar{R}(\text{cpm})$	$\bar{F}(\text{cpm})$	$\bar{E}(\%)$	$A_s(\text{cpm})$	$A_t(\text{dpm})$	$A_{so} \left(\frac{\text{dpm}}{\text{grC}_6\text{H}_6} \right)$
25/1	$13'47 \pm 0'07$	$9'86 \pm 0'06$	$65'5 \pm 0'4$	$3'61 \pm 0'09$	$5'51 \pm 0'14$	$2'48 \pm 0'06$
25/2	$13'55 \pm 0'07$	$10'00 \pm 0'06$	$66'0 \pm 0'4$	$3'55 \pm 0'09$	$5'38 \pm 0'14$	$1'87 \pm 0'05$
25/3	$11'81 \pm 0'06$	$10'04 \pm 0'06$	$65'5 \pm 0'5$	$1'77 \pm 0'08$	$2'70 \pm 0'12$	$1'22 \pm 0'05$

TABLA LXV

EDADES ^{14}C CORRESPONDIENTES A LAS MUESTRAS DEL SONDEO
GR-25

Muestra	Identificación	Prof. (m)	Edad(años BP)
25/1	UGRA-55	1'5 (espesor = 0'10)	12480 \pm 220
25/2	UGRA-56	12'16 (espesor = 0'35)	14750 \pm 240
25/3	UGRA-57	19'26 (espesor = 0'70)	18180 \pm 345

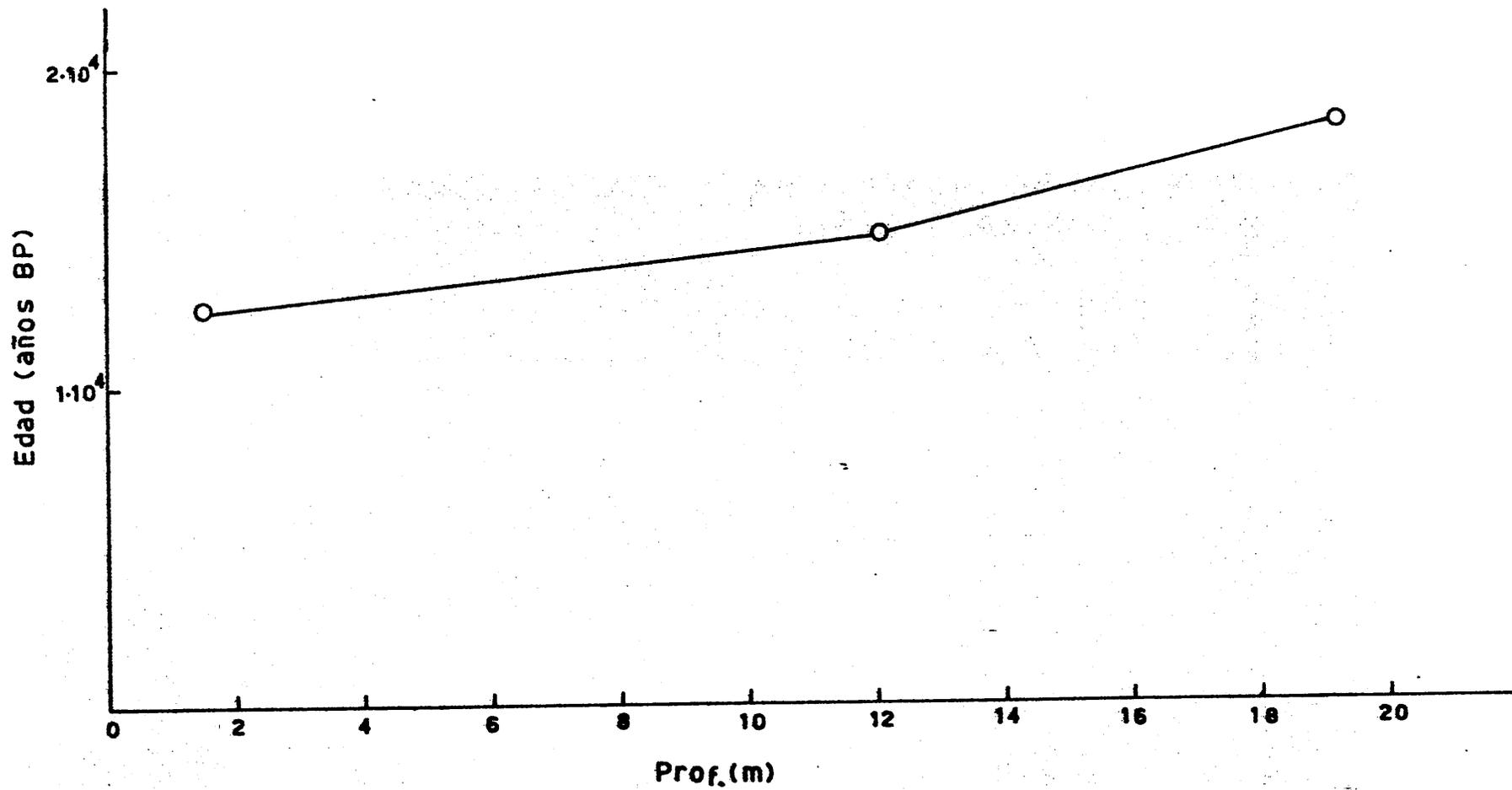


FIGURA 4.2.- Resultado de la datación por ^{14}C del sondeo GR-25.

4.6.3. - Sondeo GR-26

4.6.3.1. - Resultados del proceso químico

En la Tabla LXVI se exponen los resultados de las reacciones implicadas en el proceso de obtención de benceno a partir de la muestra a datar. Los cálculos de las cantidades de gas se realizaron según lo expuesto en el apartado 3.8.1.

Table LXVI: Results of the chemical process. The table is extremely faint and illegible due to the quality of the scan. It appears to be a multi-column table with several rows of data.

TABLA LXVI

RESULTADOS DE LOS PROCESOS QUIMICOS IMPLICADOS EN LA DATACION POR ^{14}C PARA
LAS MUESTRAS CORRESPONDIENTES AL SONDEO GR-26

Muestra	Peso (gramos)	CO_2 (moles)	C_2H_2 (moles)	Rendimiento (%) del proceso $\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$	C_6H_6 (moles)	Rendimiento (%) del proceso $\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$	Rendimiento global (%) $\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$
26/1	9'25	0'342	0'136	79'6	0'0369	81'4	64'8
26/2	10'00	0'323	0'137	84'8	0'0387	84'7	71'9
26/4	27'08	0'418	0'164	78'5	0'0441	80'7	63'6
26/5	11'15	0'240	0'099	82'5	0'0260	78'8	65'0

4.6.3.2. - Resultados de las medidas de actividad

En las Tablas LXVII a LXXII se exponen los resultados de las medidas de actividad para las muestras correspondientes al sondeo GR-26. Los valores medios de actividad, fondo y eficiencia, así como las actividades absolutas totales y por gramo de benceno han sido calculadas según lo expuesto en el apartado 3.8.2., al igual que las edades ^{14}C que aparecen en la Tabla LXXIII.

Con los datos de esta última tabla se construyó la gráfica que aparece en la Figura 4.3.

TABLA LXVII

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA
26/1

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 2149 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0'059

Q = 0'579

R = -0'563

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	2210	1028	64'7
2	2169	972	65'2
3	2140	961	65'0
4	2076	945	64'7
5	2141	969	64'1
6	2193	1020	64'1
7	2117	986	65'0
8	2177	950	64'1
9	2076	1012	65'0
10	2091	1008	63'6
11	2153	1003	64'7
12	2109	962	64'1
13	2051	1032	63'8
14	2150	993	64'5
15	2173	972	64'7
16	2140	1029	64'3
17	2174	976	64'7
18	2142	1002	64'5
19	2168	962	63'8
20	2184	926	64'1
21	2102	921	65'0
22	2127	942	64'5
23	2162	1030	64'3
24	2249	997	64'1
25	2080	943	65'2
26	2249	987	64'1
27	2172	979	64'3
28	2073	945	65'2
29	2209	1036	64'5
30	2156	945	64'5

TABLA LXVIII

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA
26/2

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 2'58 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0'059

Q = 0'579

R = -0'563

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	2222	1028	65'2
2	2213	972	65'4
3	2299	961	64'7
4	2241	945	64'5
5	2185	969	64'7
6	2227	1020	65'9
7	2256	986	65'2
8	2283	950	65'5
9	2265	1012	64'3
10	2260	1008	64'7
11	2263	1003	64'7
12	2290	962	64'3
13	2247	1032	65'4
14	2202	993	64'5
15	2228	972	65'2
16	2290	1029	64'5
17	2197	976	65'0
18	2271	1002	65'0
19	2327	962	65'4
20	2248	926	64'7
21	2268	961	64'5
22	2152	942	64'1
23	2120	1030	64'5
24	2263	997	64'7
25	2256	943	65'0
26	2288	987	64'1
27	2211	979	64'7
28	2235	945	65'0
29	2246	1036	65'6
30	2233	945	64'7



TABLA LXIX

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA
26/4

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 3'30 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0'050

Q = 0'536

R = -0'533

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	1964	1021	62'7
2	2036	985	61'8
3	1956	1004	62'0
4	2050	963	62'5
5	1994	1025	61'8
6	1916	955	61'8
7	1931	982	61'3
8	1979	968	61'5
9	1966	1053	61'3
10	1944	1002	62'0
11	1978	967	61'3
12	2027	972	61'5
13	1911	997	61'5
14	1934	1015	61'5
15	1934	956	60'8
16	1947	1021	61'8
17	1952	1022	61'3
18	2036	1037	60'8
19	1892	982	60'8
20	1991	988	61'5
21	1899	989	61'3
22	1883	986	60'3
23	1943	1023	60'6
24	1949	971	60'8
25	2030	1029	60'8
26	1961	1001	60'8
27	1969	965	61'3
28	1956	1007	61'3
29	2054	1014	60'3
30	1955	952	60'6

TABLA LXX

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA
26/5

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 1'76 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0'050

Q = 0'536

R = -0'533

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	1545	1014	60'8
2	1435	1020	60'8
3	1436	1049	61'1
4	1547	1015	60'8
5	1519	1044	60'1
6	1472	1014	60'6
7	1439	954	60'6
8	1447	1026	61'1
9	1478	1016	60'6
10	1574	1025	61'1
11	1482	1035	60'6
12	1460	1038	60'6
13	1526	1006	60'3
14	1450	975	60'3
15	1509	946	59'6
16	1488	991	60'3
17	1474	1004	51'1
18	1427	989	60'3
19	1479	1054	61'1
20	1429	945	59'8
21	1446	1054	60'3
22	1493	954	60'8
23	1451	986	60'6
24	1413	975	60'8
25	1517	1064	60'1
26	1435	977	59'8
27	1553	964	60'8
28	1547	1012	60'1
29	1485	1017	60'1
30	1461	949	59'6

TABLA LXXI

VALORES DE χ^2

para $n = 30$ $17 < \chi^2 < 39$

Muestra	$\chi^2(A_i)$	$\chi^2(F_i)$
26/1	34'30	33'67
26/2	24'61	30'30
26/4	31'53	21'35
26/5	37'75	35'69

TABLA LXXII

RESUMEN DE LOS VALORES MEDIOS DE LAS MEDIDAS Y ACTIVIDADES ABSOLUTAS OBTENIDAS PARA LAS MUESTRAS DEL SONDEO

GR-26

Muestra	\bar{R} (cpm)	\bar{F} (cpm)	\bar{E} (%)	A_s (cpm)	A_t (dpm)	A_{so} ($\frac{\text{dpm}}{\text{grC}_6\text{H}_6}$)
26/1	21'47 \pm 0'08	9'82 \pm 0'06	64'5 \pm 0'4	11'65 \pm 0'10	18'06 \pm 0'19	7'25 \pm 0'08
26/2	22'43 \pm 0'09	9'82 \pm 0'06	64'9 \pm 0'5	12'61 \pm 0'11	19'43 \pm 0'23	7'53 \pm 0'09
26/4	19'65 \pm 0'08	9'95 \pm 0'06	61'3 \pm 0'6	9'70 \pm 0'10	15'82 \pm 0'22	4'79 \pm 0'07
26/5	14'81 \pm 0'07	10'04 \pm 0'06	60'5 \pm 0'4	4'77 \pm 0'09	7'88 \pm 0'16	4'48 \pm 0'09

TABLA LXXIII

EDADES ¹⁴C DE LAS MUESTRAS CORRESPONDIENTES AL SONDEO
GR-26

Muestra	Identificación	Prof. (m)	Edad(años B. P)
26/1	UGRA-36	1170	3860 ± 140
26/2	UGRA-37	3155	3560 ± 140
26/4	UGRA-38	6160	7190 ± 160
26/5	UGRA-39	9195	7730 ± 190

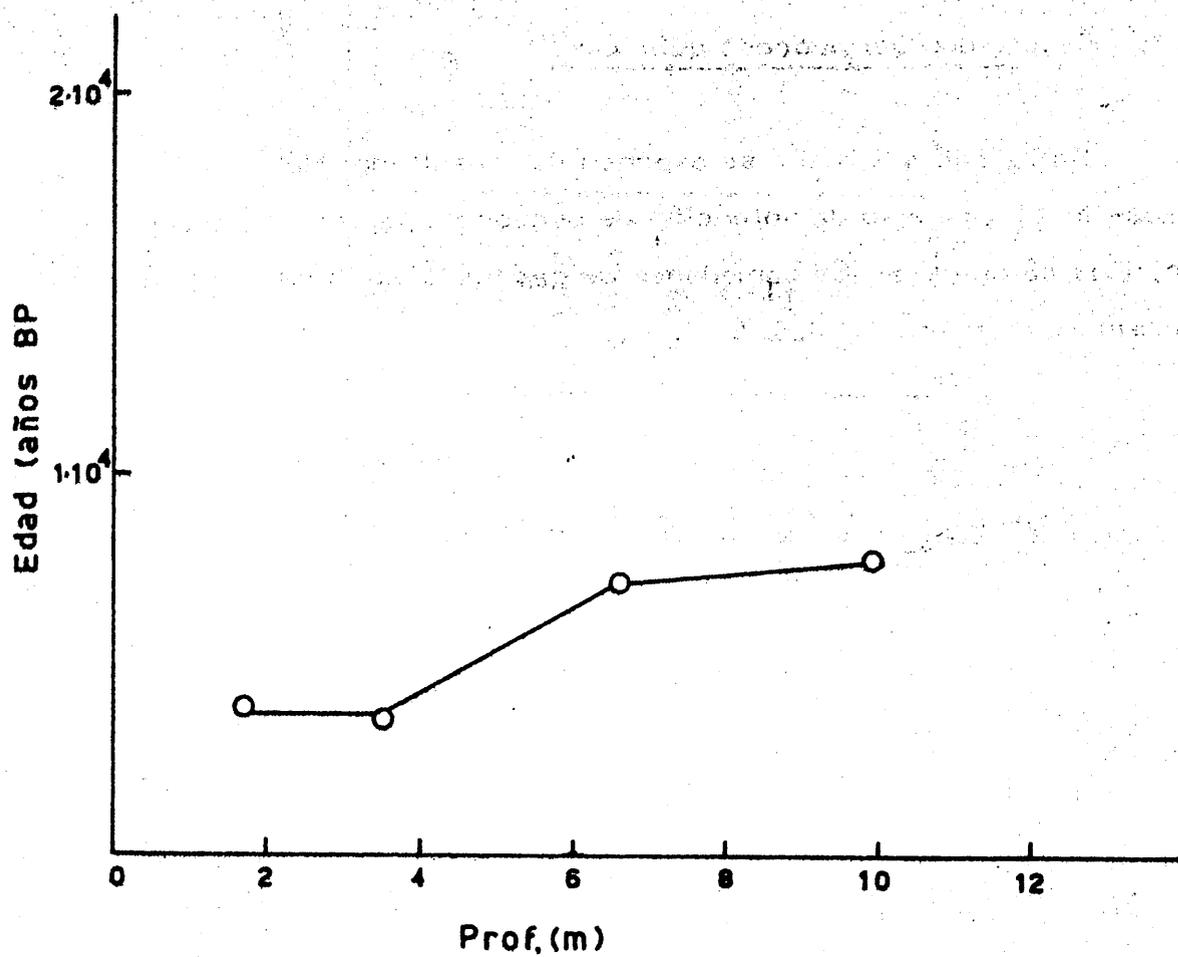


FIGURA 4.3. - Resultado de la datación por ^{14}C del sondeo GR-26.

4.6.4. - Sondeo GR-29

4.6.4.1. - Resultados del proceso químico

En la Tabla LXXIV se exponen los resultados de las reacciones implicadas en el proceso de obtención de benceno a partir de la muestra a datar. Los cálculos de las cantidades de gas han sido realizados según lo expuesto en el apartado 3.8.1.

TABLA LXXIV

RESULTADOS DE LOS PROCESOS QUIMICOS IMPLICADOS EN LA DATACION POR ^{14}C PARA
LAS MUESTRAS CORRESPONDIENTES AL SONDEO GR-29

Muestra	Peso (gramos)	CO_2 (moles)	C_2H_2 (moles)	Rendimiento (%) del proceso $\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$	C_6H_6 (moles)	Rendimiento (%) del proceso $\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$	Rendimiento global (%) $\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$
29/1	10'15	0'292	0'121	82'9	0'0282	69'9	57'9
29/3	16'37	0'313	0'134	85'6	0'0390	87'3	74'8
29/5	29'81	0'454	0'177	78'0	0'0455	77'1	60'1
29/7	63'12	0'314	0'135	86'0	0'0374	83'1	71'5
29/8	11'31	0'398	0'172	86'4	0'0422	73'0	63'6
29/9	30'04	0'328	0'146	89'0	0'0420	86'3	76'8

4.6.4.2. - Resultados de las medidas de actividad

En las Tablas LXXV a LXXXII se exponen los resultados de las medidas de actividad para las muestras correspondientes al sondeo GR-29. Los valores medios de actividad, fondo y eficiencia, así como las actividades absolutas totales y por gramo de benceno han sido calculadas según lo expuesto en el apartado 3.8.2., al igual que las edades ¹⁴C que aparecen en la Tabla LXXXIII.

Con los datos de esta última tabla se ha contruido la gráfica que aparece en la Figura 4.4.

TABLA LXXV

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA
29/1

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 1177

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0'059

Q = 0'579

R = -0'563

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	1636	993	58'3
2	1697	1012	58'1
3	1632	989	58'3
4	1632	935	58'3
5	1656	993	58'3
6	1607	1014	58'8
7	1732	994	57'8
8	1720	992	58'6
9	1677	983	58'3
10	1698	1029	58'6
11	1636	972	58'3
12	1688	995	58'6
13	1637	1027	58'1
14	1737	990	58'3
15	1637	1010	58'1
16	1591	974	58'3
17	1693	953	57'8
18	1651	1007	57'8
19	1650	994	58'1
20	1664	1004	57'8
21	1686	1057	58'6
22	1676	989	58'1
23	1661	1028	57'6
24	1630	984	57'3
25	1671	941	57'8
26	1728	1013	58'8
27	1658	985	58'1
28	1704	1004	57'3
29	1666	988	57'8
30	1686	976	57'5

TABLA LXXVI

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA
29/3

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 2'69 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0'059

Q = 0'579

R = -0'563

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	2138	933	63'6
2	2038	960	64'3
3	2036	1028	63'2
4	2022	1010	63'4
5	2122	941	63'8
6	2024	1037	63'8
7	2069	978	63'4
8	2077	1022	62'9
9	2096	942	63'6
10	1988	991	63'2
11	2091	1016	63'2
12	2098	1002	63'8
13	2082	965	63'8
14	2005	995	63'4
15	2020	947	63'6
16	2062	1017	62'9
17	2026	973	63'2
18	2071	1065	63'2
19	2034	913	62'9
20	2041	980	63'4
21	2117	996	63'4
22	2085	963	63'2
23	2050	1040	63'4
24	1975	958	62'7
25	2071	964	63'8
26	2031	976	62'9
27	2085	964	63'8
28	2096	972	63'4
29	2097	992	62'2
30	2065	977	63'2

TABLA LXXVII

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA
29/5

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 3'11 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0'059

Q = 0'579

R = -0'563

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	1749	957	62'7
2	1747	951	62'7
3	1732	993	62'9
4	1710	987	63'2
5	1704	1001	62'9
6	1817	997	63'6
7	1725	922	62'7
8	1720	981	63'4
9	1791	985	62'9
10	1779	933	63'2
11	1789	938	62'9
12	1780	961	63'2
13	1840	991	62'5
14	1780	992	62'2
15	1778	974	62'7
16	1862	988	62'7
17	1880	1008	62'5
18	1760	969	62'5
19	1730	1009	62'2
20	1808	987	62'9
21	1766	1006	62'2
22	1780	976	63'2
23	1782	999	62'9
24	1781	991	62'7
25	1815	1056	62'5
26	1755	1011	62'7
27	1794	1008	62'9
28	1805	985	62'2
29	1712	1010	62'9
30	1813	1024	62'5

TABLA LXXVIII

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA
29/7

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 2'61 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0'059

Q = 0'579

R = -0'563

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	1222	951	64'3
2	1205	993	64'3
3	1258	987	64'5
4	1261	1001	64'3
5	1275	997	63'6
6	1190	922	63'4
7	1217	981	64'3
8	1244	985	64'1
9	1274	933	63'8
10	1238	938	64'7
11	1223	961	64'1
12	1259	991	63'6
13	1297	992	64'5
14	1312	974	63'4
15	1282	988	63'8
16	1271	1008	64'1
17	1253	969	63'8
18	1253	1009	63'6
19	1320	987	64'1
20	1283	1006	63'2
21	1305	976	63'8
22	1345	999	63'6
23	1274	991	63'8
24	1286	1056	63'6
25	1253	1011	63'6
26	1267	1008	63'8
27	1255	985	63'8
28	1273	1010	63'8
29	1263	1024	63'8
30	1336	978	63'2

TABLA LXXIX

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA
29/8

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 2'96 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0'059

Q = 0'579

R = -0'563

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	1724	1006	65'4
2	1669	967	65'8
3	1678	994	65'6
4	1660	929	65'2
5	1596	941	65'4
6	1664	990	65'0
7	1649	948	65'0
8	1650	968	65'8
9	1670	1004	65'0
10	1623	1003	65'2
11	1681	930	65'4
12	1619	1041	64'7
13	1682	969	65'6
14	1725	997	65'0
15	1610	971	65'0
16	1688	1034	65'0
17	1677	994	65'0
18	1629	988	64'3
19	1709	996	65'2
20	1636	976	64'1
21	1708	1017	64'3
22	1741	981	63'8
23	1629	937	64'5
24	1669	984	62'9
25	1697	996	63'8
26	1677	956	63'4
27	1614	995	63'8
28	1721	983	64'1
29	1626	973	63'6
30	1669	937	64'3

TABLA LXXX

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA
29/9

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 1'53 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0'061

Q = 0'584

R = -0'602

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	1008	979	64'2
2	1040	1007	64'6
3	978	950	64'0
4	975	974	65'4
5	977	1018	64'2
6	968	970	64'4
7	1050	929	65'4
8	1037	999	65'5
9	1016	1103	65'0
10	1000	985	64'4
11	1013	1007	64'6
12	1012	995	65'2
13	1000	971	64'6
14	1007	983	64'0
15	1031	979	64'8
16	1002	999	64'0
17	977	961	64'6
18	1012	977	64'0
19	972	923	64'2
20	1031	1005	65'2
21	1025	1011	64'8
22	1027	966	64'8
23	1050	973	64'4
24	1071	946	64'0
25	1036	967	64'4
26	1021	1029	64'8
27	944	999	64'4
28	1003	988	64'0
29	1009	943	64'4
30	950	963	64'4

TABLA LXXXI

VALORES DE χ^2

para $n = 30$ $17 < \chi^2 < 39$

Muestra	$\chi^2(A_i)$	$\chi^2(F_i)$
29/1	23'15	18'85
29/3	22'23	35'86
29/5	31'18	22'87
29/7	29'69	22'03
29/8	25'25	24'38
29/9	26'39	34'24

TABLA LXXXII

RESUMEN DE LOS VALORES MEDIOS DE LAS MEDIDAS Y ACTIVIDADES ABSOLUTAS OBTENIDAS PARA LAS MUESTRAS DEL SONDEO

GR-29

Muestra	\bar{R} (cpm)	\bar{F} (cpm)	\bar{E} (%)	A_s (cpm)	A_t (dpm)	$A_{so} \left(\frac{\text{dpm}}{\text{grC}_6\text{H}_6} \right)$
29/1	16'68 ± 0'07	9'94 ± 0'06	58'1 ± 0'4	6'74 ± 0'09	11'60 ± 0'17	6'55 ± 0'10
29/3	20'60 ± 0'08	9'84 ± 0'06	63'4 ± 0'4	10'76 ± 0'10	16'97 ± 0'19	6'31 ± 0'07
29/5	17'76 ± 0'08	9'86 ± 0'06	62'8 ± 0'4	7'90 ± 0'10	12'58 ± 0'18	4'05 ± 0'06
29/7	12'66 ± 0'06	9'99 ± 0'06	63'9 ± 0'4	2'67 ± 0'08	4'18 ± 0'13	1'60 ± 0'05
29/8	16'12 ± 0'07	9'80 ± 0'06	64'7 ± 0'8	6'32 ± 0'09	9'77 ± 0'18	3'30 ± 0'06
29/9	10'08 ± 0'06	9'83 ± 0'06	64'6 ± 0'5	0'25 ± 0'08	0'39 ± 0'12	0'25 ± 0'08

TABLA LXXXIII

EDADES ^{14}C DE LAS MUESTRAS CORRESPONDIENTES AL SONDEO
GR-29

Muestra	Identificación	Prof. (m)	Edad(años B. P)
29/1	UGRA-26	2'00	4670 \pm 165
29/3	UGRA-27	3'20	4970 \pm 140
29/5	UGRA-28	6'20	8540 \pm 160
29/7	UGRA-29	9'00	16000 \pm 280
29/8	UGRA-31	10'40	10180 \pm 180
29/9	UGRA-32	12'50	30910 \pm 2575

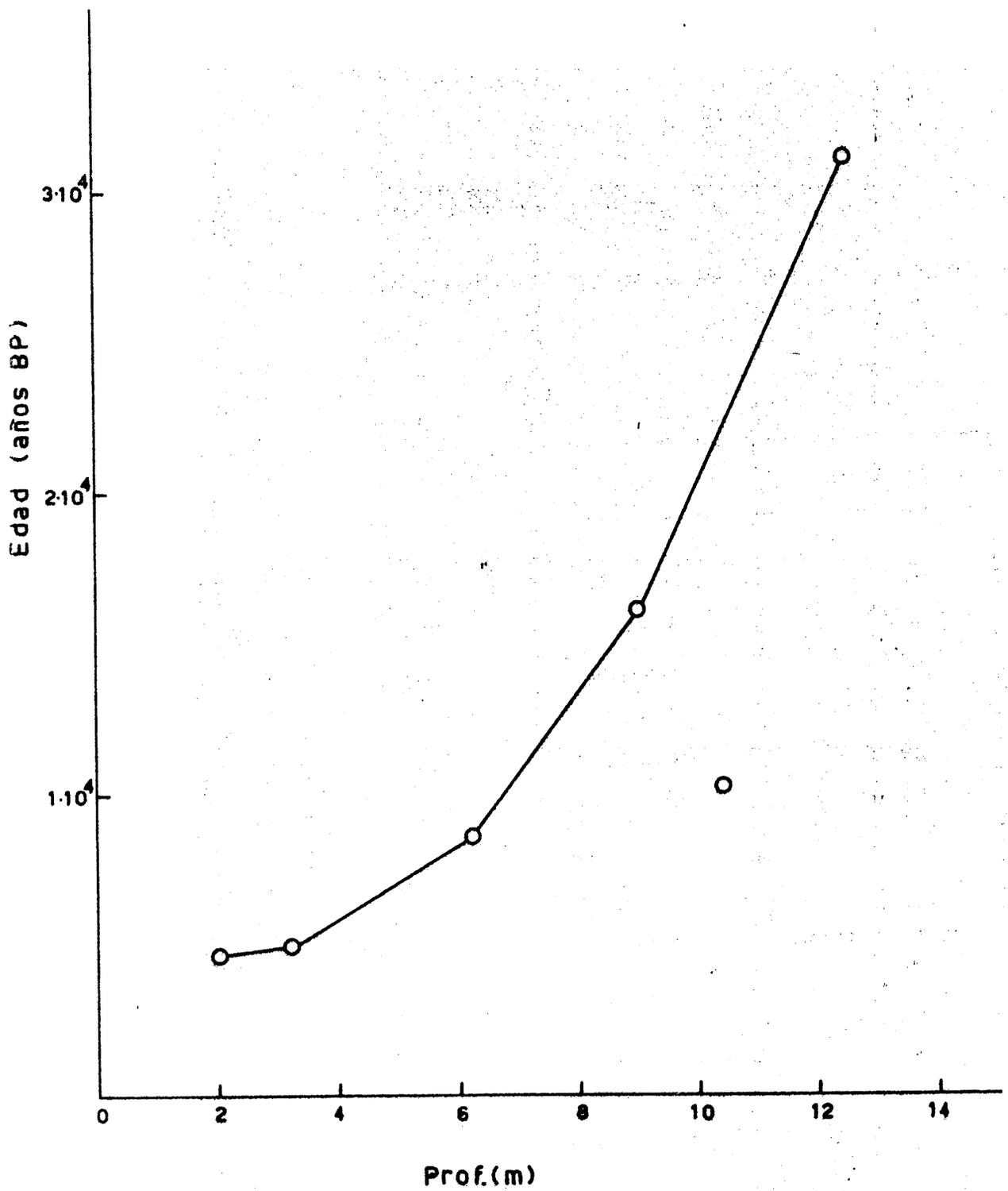


FIGURA 4.4. - Resultado de la datación por ^{14}C del sondeo GR-29.

4.6.5. - Sondeo GR-31

4.6.5.1. - Resultados del proceso químico

En la Tabla LXXXIV se exponen los resultados de las reacciones implicadas en el proceso de obtención de benceno a partir de la muestra a datar. Los cálculos de las cantidades de gas se realizaron según lo expuesto en el apartado 3.8.1.

Grupos	Grupos	Grupos	Grupos
1519	1519	1519	1519
1519	1519	1519	1519
1519	1519	1519	1519
1519	1519	1519	1519

TABLA LXXXIV

RESULTADOS DE LOS PROCESOS QUIMICOS IMPLICADOS EN LA DATACION POR ^{14}C PARA
LAS MUESTRAS CORRESPONDIENTES AL SONDEO GR-31

Muestra	Peso (gramos)	CO_2 (moles)	C_2H_2 (moles)	Rendimiento (%) del proceso $\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$	C_6H_6 (moles)	Rendimiento (%) del proceso $\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$	Rendimiento global (%) $\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$
31/1	16'85	0'214	0'085	79'4	0'0236	83'3	66'2
31/2	6'02	0'246	0'104	84'6	0'0306	88'3	74'6
31/3	17'03	0'345	0'151	87'5	0'0449	89'2	78'1

4.6.5.2. - Resultados de las medidas de actividad

En las Tablas LXXXV a LXXXIX se exponen los resultados de las medidas de actividad para las muestras correspondientes al sondeo - GR-31. Los valores medios de actividad, fondo y eficiencia, así como las actividades absolutas totales y por gramo de benceno han sido calculadas según lo expuesto en el apartado 3.8.2., al igual que las edades ¹⁴C que aparecen en la Tabla XC.

Con los datos de esta última tabla se construyó la gráfica que aparece en la Figura 4.5.

Muestra	Actividad (dpm/g)	Fondo (dpm/g)	Actividad (dpm/g)	Actividad (dpm/g)	Edad ¹⁴ C (años BP)
8501	100	10	90	100	1000
8502	110	10	100	110	1100
8503	120	10	110	120	1200
8504	130	10	120	130	1300
8505	140	10	130	140	1400
8506	150	10	140	150	1500
8507	160	10	150	160	1600
8508	170	10	160	170	1700
8509	180	10	170	180	1800
8510	190	10	180	190	1900
8511	200	10	190	200	2000
8512	210	10	200	210	2100
8513	220	10	210	220	2200
8514	230	10	220	230	2300
8515	240	10	230	240	2400
8516	250	10	240	250	2500
8517	260	10	250	260	2600
8518	270	10	260	270	2700
8519	280	10	270	280	2800
8520	290	10	280	290	2900
8521	300	10	290	300	3000
8522	310	10	300	310	3100
8523	320	10	310	320	3200
8524	330	10	320	330	3300
8525	340	10	330	340	3400
8526	350	10	340	350	3500
8527	360	10	350	360	3600
8528	370	10	360	370	3700
8529	380	10	370	380	3800
8530	390	10	380	390	3900
8531	400	10	390	400	4000
8532	410	10	400	410	4100
8533	420	10	410	420	4200
8534	430	10	420	430	4300
8535	440	10	430	440	4400
8536	450	10	440	450	4500
8537	460	10	450	460	4600
8538	470	10	460	470	4700
8539	480	10	470	480	4800
8540	490	10	480	490	4900
8541	500	10	490	500	5000
8542	510	10	500	510	5100
8543	520	10	510	520	5200
8544	530	10	520	530	5300
8545	540	10	530	540	5400
8546	550	10	540	550	5500
8547	560	10	550	560	5600
8548	570	10	560	570	5700
8549	580	10	570	580	5800
8550	590	10	580	590	5900
8551	600	10	590	600	6000
8552	610	10	600	610	6100
8553	620	10	610	620	6200
8554	630	10	620	630	6300
8555	640	10	630	640	6400
8556	650	10	640	650	6500
8557	660	10	650	660	6600
8558	670	10	660	670	6700
8559	680	10	670	680	6800
8560	690	10	680	690	6900
8561	700	10	690	700	7000
8562	710	10	700	710	7100
8563	720	10	710	720	7200
8564	730	10	720	730	7300
8565	740	10	730	740	7400
8566	750	10	740	750	7500
8567	760	10	750	760	7600
8568	770	10	760	770	7700
8569	780	10	770	780	7800
8570	790	10	780	790	7900
8571	800	10	790	800	8000
8572	810	10	800	810	8100
8573	820	10	810	820	8200
8574	830	10	820	830	8300
8575	840	10	830	840	8400
8576	850	10	840	850	8500
8577	860	10	850	860	8600
8578	870	10	860	870	8700
8579	880	10	870	880	8800
8580	890	10	880	890	8900
8581	900	10	890	900	9000
8582	910	10	900	910	9100
8583	920	10	910	920	9200
8584	930	10	920	930	9300
8585	940	10	930	940	9400
8586	950	10	940	950	9500
8587	960	10	950	960	9600
8588	970	10	960	970	9700
8589	980	10	970	980	9800
8590	990	10	980	990	9900
8591	1000	10	990	1000	10000

TABLA LXXXV

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA
31/1

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 1142 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0'069

Q = 0'630

R = -0'668

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	1863	1006	66'0
2	1831	973	66'5
3	1810	985	66'0
4	1866	1046	66'3
5	1874	1097	66'3
6	1813	981	66'1
7	1807	969	66'3
8	1865	1036	66'1
9	1839	999	66'1
10	1871	967	66'0
11	1851	975	65'4
12	1806	1008	65'8
13	1896	951	64'9
14	1769	1036	65'8
15	1875	1011	66'0
16	1937	994	66'3
17	1887	1017	65'6
18	1839	1045	66'0
19	1770	965	66'3
20	1735	1013	66'3
21	1887	995	65'8
22	1860	985	66'0
23	1877	999	66'5
24	1830	1022	66'0
25	1849	994	66'0
26	1772	971	66'1
27	1783	1007	66'1
28	1779	987	66'5
29	1891	1008	65'6
30	1835	968	65'4

TABLA LXXXVI

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA
31/2

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 2'69

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0'069

Q = 0'630

R = -0'668

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	1743	973	65'8
2	1713	962	65'1
3	1693	1012	64'3
4	1726	1031	65'1
5	1662	971	65'4
6	1770	1040	64'9
7	1721	1023	65'1
8	1806	990	65'2
9	1797	985	65'1
10	1767	953	64'7
11	1784	1011	64'9
12	1661	988	65'1
13	1740	949	64'7
14	1728	988	65'2
15	1680	963	65'8
16	1703	1013	64'5
17	1675	1011	64'9
18	1738	985	65'1
19	1773	991	65'2
20	1696	1025	64'9
21	1729	1021	65'6
22	1687	980	64'9
23	1665	953	65'2
24	1721	994	65'1
25	1797	970	65'8
26	1662	1019	64'3
27	1772	1022	64'7
28	1661	1034	65'1
29	1699	980	65'1
30	1739	996	65'2

TABLA LXXXVII

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA
31/3

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 3'20 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0'069

Q = 0'630

R = -0'668

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	1084	991	65'2
2	971	1007	65'2
3	1039	1089	65'6
4	1022	987	64'9
5	1042	1001	65'8
6	1004	1041	64'9
7	1030	1001	64'7
8	1010	1010	64'0
9	1043	991	64'9
10	1038	1006	64'1
11	999	980	64'5
12	1070	1023	64'1
13	1005	1059	64'9
14	1042	955	64'5
15	1005	1022	65'4
16	1044	1015	64'7
17	1012	1003	64'5
18	1010	980	64'1
19	1023	1006	64'9
20	1035	1003	64'7
21	991	1028	64'9
22	959	989	64'3
23	1011	1041	65'1
24	1028	965	64'3
25	1020	973	64'9
26	1036	1071	64'7
27	1022	1031	64'7
28	1034	994	64'1
29	984	1032	64'9
30	1017	1042	64'7

TABLA LXXXVIII

VALORES DE χ^2

para $n = 30$ $17 < \chi^2 < 39$

Muestra	$\chi^2(A_i)$	$\chi^2(F_i)$
31/1	33'14	27'38
31/2	33'94	19'97
31/3	19'49	27'02

TABLA LXXXIX

RESUMEN DE LOS VALORES MEDIOS DE LAS MEDIDAS Y ACTIVIDADES ABSOLUTAS OBTENIDAS PARA LAS MUESTRAS DEL SONDEO
GR-31

Muestra	\bar{R} (cpm)	\bar{F} (cpm)	\bar{E} (%)	A_s (cpm)	A_t (dpm)	$A_{so} \left(\frac{\text{dpm}}{\text{grC}_6\text{H}_6} \right)$
31/1	18'38 ± 0'08	10'00 ± 0'06	66'0 ± 0'4	8'38 ± 0'10	12'70 ± 0'17	8'94 ± 0'12
31/2	17'24 ± 0'08	9'94 ± 0'06	65'1 ± 0'4	7'30 ± 0'10	11'21 ± 0'17	4'17 ± 0'06
31/3	10'21 ± 0'06	10'11 ± 0'06	64'7 ± 0'4	0'10 ± 0'08	0'15 ± 0'19	—

TABLA XC

EDADES ^{14}C DE LAS MUESTRAS CORRESPONDIENTES AL SONDEO
GR-31

Muestra	Identificación	Prof. (m)	Edad(años B. P)
31/1	UGRA-58	0'85	2170 \pm 150
31/2	UGRA-59	5'00	8300 \pm 154

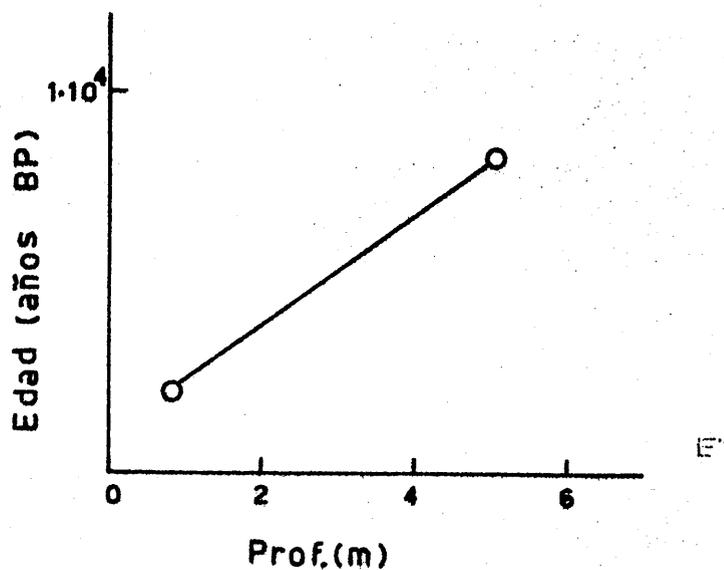


FIGURA 4.5. - Resultado de la datación por ^{14}C del sondeo GR-31.

4.6.6. - Sondeo GR-33

4.6.6.1. - Resultados del proceso químico

En la Tabla XCI se exponen los resultados de las reacciones implicadas en el proceso de obtención de benceno a partir de la muestra a datar. Los cálculos se realizaron según lo expuesto en el apartado 3.8.1.

TABLA XCI

RESULTADOS DE LOS PROCESOS QUIMICOS IMPLICADOS EN LA DATACION POR ^{14}C PARA
LAS MUESTRAS CORRESPONDIENTES AL SONDEO GR-33

Muestra	Peso (gramos)	CO_2 (moles)	C_2H_2 (moles)	Rendimiento (%) del proceso $\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$	C_6H_6 (moles)	Rendimiento (%) del proceso $\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$	Rendimiento global (%) $\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$
33/14	44'59	0'308	0'135	87'7	0'0399	88'7	77'7
33/13	65'94	0'371	0'159	85'7	0'0429	80'9	69'4
33/11	22'25	0'406	0'181	89'2	0'0532	88'2	78'6
33/7	39'39	0'270	0'098	72'6	0'0306	93'6	68'0

4.6.6.2. - Resultados de las medidas de actividad

En las Tablas XCII a XCVII se exponen los resultados de las medidas de actividad para las muestras correspondientes al sondeo GR-33. Los valores medios de actividad, fondo y eficiencia, así como las actividades absolutas totales y por gramo de benceno se calcularon según lo expuesto en el apartado 3.8.2. al igual que las edades ^{14}C que aparecen en la Tabla XCVIII.

Con los resultados de esta última tabla se construyó la gráfica que aparece en la Figura 4.6.

TABLA XCII

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA
33/14

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 2191 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

$P = -0'047$

$Q = 0'519$

$R = -0'524$

Nº de la medida	A_i (Cuentas acumuladas)	F_i (Cuentas acumuladas)	E_i (%)
1	2319	1043	65'6
2	2343	995	65'6
3	2292	995	64'8
4	2283	981	65'5
5	2298	1006	64'7
6	2327	983	64'9
7	2303	947	65'3
8	2234	982	65'6
9	2298	1017	65'3
10	2318	977	66'0
11	2246	946	65'6
12	2274	976	65'6
13	2345	958	65'8
14	2292	1024	65'3

TABLA XCIII

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA
33/13

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 3'02 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0'060

Q = 0'580

R = -0'585

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	2181	1012	65'1
2	2181	957	64'7
3	2221	1023	65'3
4	2269	989	65'1
5	2234	999	64'3
6	2251	1013	64'7
7	2176	981	63'4
8	2185	957	64'5
9	2267	1012	64'3
10	2265	950	65'1
11	2214	1025	64'7
12	2148	950	64'1
13	2223	1005	64'1
14	2218	954	63'6
15	2222	970	63'4
16	2180	960	64'5
17	2193	1007	64'5
18	2304	963	63'8

TABLA XCIV

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA
33/13

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 3'92 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0'060

Q = 0'580

R = -0'585

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	1928	969	65'1
2	1925	967	64'3
3	1974	1006	65'3
4	1947	986	64'9
5	1837	966	64'9
6	1919	1034	64'3
7	1969	959	64'7
8	1922	955	64'5
9	1933	985	64'3
10	1901	960	64'7
11	1803	962	64'7
12	1885	991	65'1
13	1945	1001	64'7
14	1948	935	64'1
15	1981	1024	64'7
16	1956	947	64'1
17	1955	1005	64'3
18	1889	995	64'3
19	1953	998	63'8
20	1923	937	64'3
21	1968	1010	64'5
22	1950	989	64'1
23	2000	1027	64'1
24	1915	993	64'5
25	1873	988	64'1
26	1957	959	64'1
27	1907	991	64'5
28	1979	1040	64'3
29	1926	933	64'1
30	1890	988	64'5

TABLA XCV

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA
33/7

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 2'17 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0'060

Q = 0'580

R = -0'585

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	964	1003	66'0
2	960	985	64'9
3	1022	1006	65'9
4	1021	965	64'7
5	980	959	65'1
6	1001	1002	65'1
7	1013	1000	65'3
8	966	1028	64'7
9	1012	1021	65'3
10	1029	1036	65'3
11	1038	954	65'5
12	994	1001	65'1
13	971	1038	65'7
14	1010	952	65'7
15	966	988	65'5
16	1022	933	65'5
17	986	1040	65'1
18	990	991	64'7
19	1018	964	65'1
20	975	975	65'7
21	1010	982	65'7
22	989	1004	66'0
23	1019	976	64'9
24	1073	1065	65'5
25	950	979	65'3
26	1069	987	65'9
27	925	1037	65'3
28	1006	993	65'1
29	1041	1000	65'3
30	980	967	64'7

TABLA XCVI

VALORES DE χ^2

para n = 14	5'5	<	χ^2	<	19'5
" n = 18	8'5	<	χ^2	<	24'5
" n = 30	17'0	<	χ^2	<	39'0

Muestra	n	$\chi^2(A_i)$	$\chi^2(F_i)$
33/14	14	5'92	10'43
33/13	18	12'88	12'91
33/11	30	27'87	24'50
33/7	30	32'75	27'26

TABLA XCVII

RESUMEN DE LOS VALORES MEDIOS DE LAS MEDIDAS Y ACTIVIDADES ABSOLUTAS OBTENIDAS PARA LAS MUESTRAS DEL SONDEO

GR-33

Muestra	\bar{R} (cpm)	\bar{F} (cpm)	\bar{E} (%)	A_s (cpm)	A_t (dpm)	$A_{so} \left(\frac{\text{dpm}}{\text{grC}_6\text{H}_6} \right)$
33/14	22'98 \pm 0'13	9'88 \pm 0'08	65'4 \pm 0'4	13'10 \pm 0'15	20'03 \pm 0'26	6'88 \pm 0'09
33/13	22'18 \pm 0'11	9'85 \pm 0'07	64'4 \pm 0'6	12'33 \pm 0'13	19'15 \pm 0'27	6'34 \pm 0'09
33/11	19'29 \pm 0'08	9'83 \pm 0'06	64'5 \pm 0'4	9'46 \pm 0'10	14'67 \pm 0'18	3'74 \pm 0'05
33/7	10'00 \pm 0'06	9'94 \pm 0'06	65'3 \pm 0'4	0'06 \pm 0'08	—	—

TABLA XCVIII

EDADES ^{14}C DE LAS MUESTRAS CORRESPONDIENTES AL SONDEO
GR-33

Muestra	Identificación	Prof. (m)	Edad(años B. P)
33/14	UGRA-22	1'30	4280 \pm 150
33/13	UGRA-23	1'80	4940 \pm 160
33/11	UGRA-24	2'80	9180 \pm 155
33/7	UGRA-28	4'80	—————

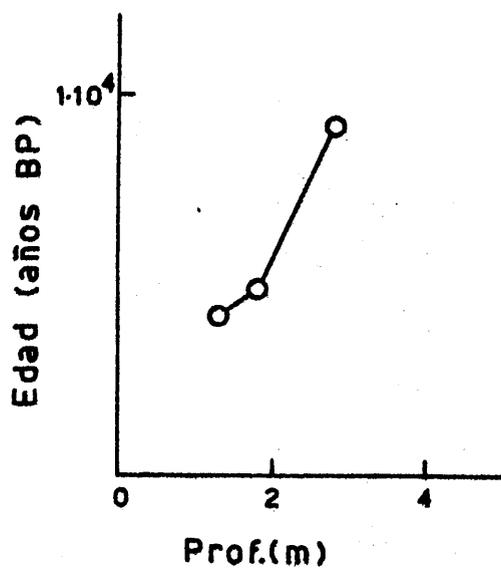


FIGURA 4.6. - Resultado de la datación por ^{14}C del sondeo GR-33.

4.6.7. - Sondeo GR-35

4.6.7.1. - Resultados del proceso químico

En la Tabla XCIX se exponen los resultados de las reacciones implicadas en el proceso de obtención de benceno a partir de la muestra a datar. Los cálculos de las cantidades de gas se realizaron según lo expuesto en el apartado 3.8.1.

TABLA XCIX

RESULTADOS DE LOS PROCESOS QUIMICOS IMPLICADOS EN LA DATACION POR ^{14}C PARA
LAS MUESTRAS CORRESPONDIENTES AL SONDEO GR-35

Muestra	Peso (gramos)	CO_2 (moles)	C_2H_2 (moles)	Rendimiento (%) del proceso $\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$	C_6H_6 (moles)	Rendimiento (%) del proceso $\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$	Rendimiento global (%) $\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$
35/1	30'26	0'441	0'186	84'4	0'0552	89'0	75'1
35/2	27'59	0'328	0'145	88'5	0'0406	84'0	74'3
35/3	13'20	0'355	0'158	89'0	0'0446	84'7	75'4

4.6.7.2. - Resultados de las medidas de actividades

En las Tablas C a CIV se exponen los resultados de las medidas de actividad para las muestras correspondientes al sondeo GR-35. Los valores medios de actividad, fondo y eficiencia, así como las actividades absolutas totales y por gramo de benceno se calcularon según lo expuesto en el apartado 3.8.2., al igual que las edades ^{14}C que aparecen en la Tabla CV.

Con los datos de esta última tabla se construyó la gráfica que aparece en la Figura 4.7.

TABLA C

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA
35/1

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 3'90 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0'059

Q = 0'579

R = -0'563

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	1441	1008	65'6
2	1460	922	66'7
3	1376	937	65'6
4	1461	1001	66'3
5	1413	1004	66'1
6	1392	992	66'3
7	1414	967	65'6
8	1425	992	66'3
9	1411	994	65'6
10	1463	983	65'8
11	1483	991	65'6
12	1427	998	65'4
13	1411	1023	65'2
14	1452	943	65'8
15	1433	1003	66'1
16	1445	961	65'6
17	1456	1010	65'6
18	1478	972	65'4
19	1417	989	65'4
20	1526	1025	66'1
21	1473	958	65'6
22	1487	1012	65'8
23	1380	1044	65'4
24	1375	985	65'2
25	1546	1025	65'6
26	1409	980	65'8
27	1406	997	65'2
28	1495	903	65'6
29	1453	950	65'8
30	1460	1041	66'1

TABLA CI

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA

35/2

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 2'75 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0'059

Q = 0'579

R = -0'563

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	1286	987	66'5
2	1236	1090	65'6
3	1268	1014	66'5
4	1304	963	65'8
5	1259	1037	65'6
6	1207	983	65'0
7	1222	1044	65'4
8	1230	994	65'8
9	1280	953	65'0
10	1196	1009	65'2
11	1280	995	65'6
12	1244	981	65'2
13	1218	1020	65'4
14	1208	985	65'6
15	1150	1006	66'1
16	1253	983	65'4
17	1226	973	66'1
18	1276	967	66'1
19	1229	941	65'6
20	1239	940	65'2
21	1214	948	65'8
22	1209	966	65'2
23	1257	986	65'6
24	1219	994	65'0
25	1183	980	65'0
26	1263	977	64'5
27	1285	950	65'8
28	1275	1012	65'4
29	1232	1038	65'0
30	1233	955	65'4

TABLA CII

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA
35/3

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 3'13 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0'059

Q = 0'579

R = -0'563

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	1022	987	64'5
2	994	953	65'2
3	998	964	65'0
4	991	953	64'7
5	1014	988	64'5
6	978	1044	64'7
7	962	981	65'0
8	1005	956	64'5
9	977	958	64'7
10	1027	945	64'3
11	964	1036	64'1
12	973	945	64'3
13	966	979	64'3
14	1018	1028	64'7
15	963	972	64'5
16	1015	961	63'8
17	990	945	64'7
18	1029	969	63'8
19	979	1020	64'1
20	1026	986	65'0
21	1040	950	65'0
22	1008	1012	63'6
23	1002	1008	64'7
24	1012	1003	63'8
25	992	962	63'8
26	954	1032	64'3
27	969	993	64'1
28	1014	972	64'5
29	1023	1029	63'6
30	1029	976	64'6

TABLA CIII

VALORES DE χ^2

para $n = 30$ $17 < \chi^2 < 39$

Muestra	$\chi^2(A_i)$	$\chi^2(F_i)$
35/1	35'26	32'76
35/2	28'18	33'89
35/3	17'38	27'26

TABLA CIV

RESUMEN DE LOS VALORES MEDIOS DE LAS MEDIDAS Y ACTIVIDADES ABSOLUTAS OBTENIDAS PARA LAS MUESTRAS DEL SONDEO

GR-35

Muestra	\bar{R} (cpm)	\bar{F} (cpm)	\bar{E} (%)	A_s (cpm)	A_t (dpm)	A_{so} ($\frac{\text{dpm}}{\text{grC}_6\text{H}_6}$)
35/1	14'42 \pm 0'07	9'87 \pm 0'06	65'7 \pm 0'4	4'55 \pm 0'09	6'93 \pm 0'14	1'78 \pm 0'04
35/2	12'39 \pm 0'06	9'89 \pm 0'06	65'5 \pm 0'5	2'50 \pm 0'08	3'82 \pm 0'13	1'39 \pm 0'05
35/3	9'98 \pm 0'06	9'84 \pm 0'06	64'4 \pm 0'4	0'14 \pm 0'08	0'22 \pm 0'12	0'07 \pm 0'04

TABLA CV

EDADES ^{14}C DE LAS MUESTRAS CORRESPONDIENTES AL SONDEO
GR-35

Muestra	Identificación	Prof. (m)	Edad(años B. P)
35/1	UGRA-33	4'50	15140 \pm 210
35/2	UGRA-34	5'80	17130 \pm 310
35/3	UGRA-35	7'85	41130 — edad aparente

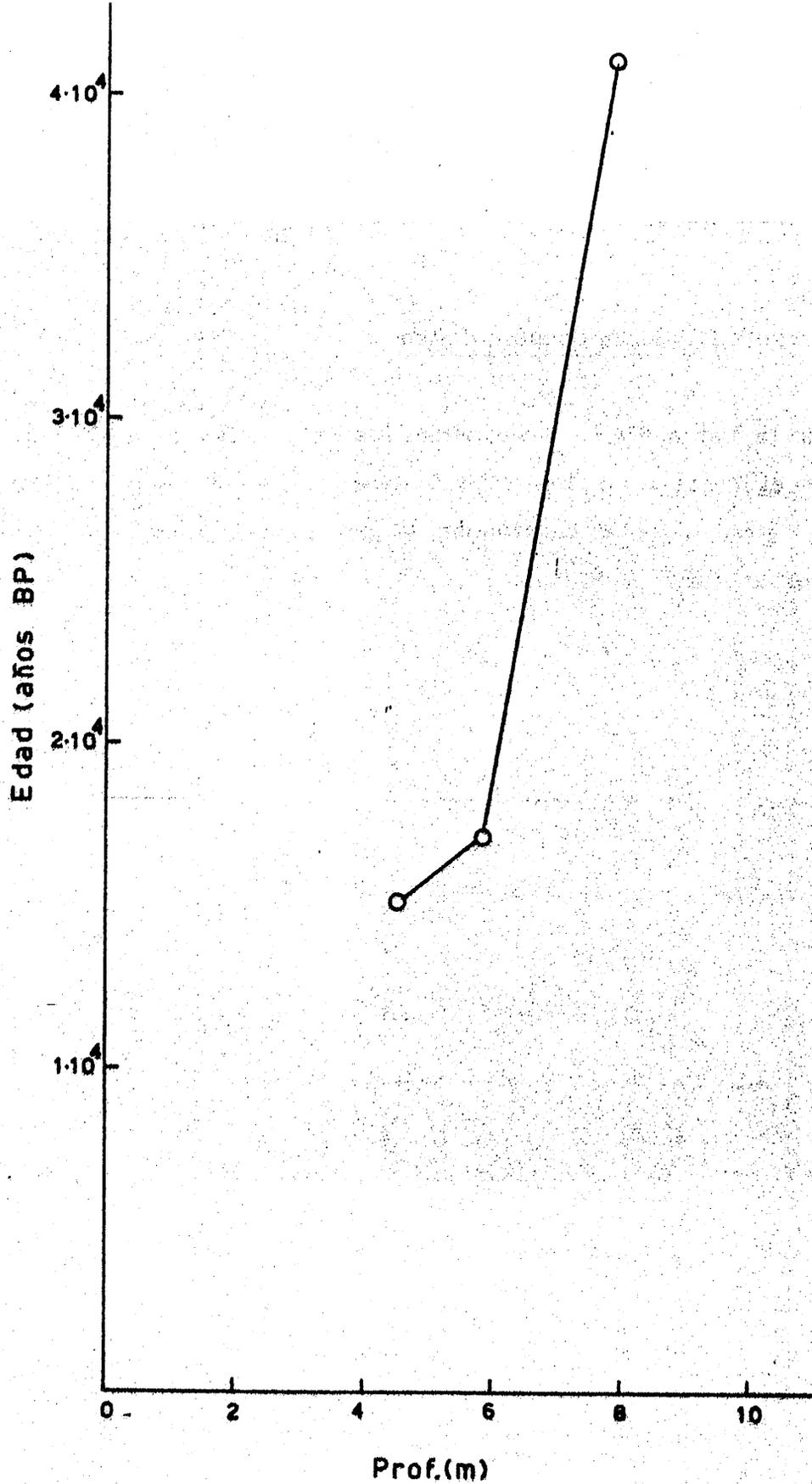


FIGURA 4.7. - Resultado de la datación por ^{14}C del sondeo GR-35.

4.6.8. - Sondeo GR-37

4.6.8.1. - Resultados del proceso químico

En la Tabla CVI se exponen los resultados de las reacciones implicadas en el proceso de obtención de benceno a partir de la muestra a datar. Los cálculos de las cantidades de gas se realizaron según lo expuesto en el apartado 3.8.1.

TABLA CVI

RESULTADOS DE LOS PROCESOS QUIMICOS IMPLICADOS EN LA DATACION POR ^{14}C PARA
LAS MUESTRAS CORRESPONDIENTES AL SONDEO GR-37

Muestra	Peso (gramos)	CO_2 (moles)	C_2H_2 (moles)	Rendimiento (%) del proceso $\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$	C_6H_6 (moles)	Rendimiento (%) del proceso $\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$	Rendimiento global (%) $\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$
37/2	15'98	0'570	0'236	82'8	0'0618	78'6	65'1
37/3	19'90	0'618	0'258	83'5	0'0766	89'1	74'4
37/4	14'49	0'338	0'149	88'2	0'0445	89'6	78'9
37/5	20'30	0'491	0'202	82'3	0'0582	86'4	71'1
37/6	53'87	0'473	0'202	85'4	0'0516	76'6	65'5
37/7	19'10	0'422	0'190	90'0	0'0558	88'1	79'3
37/9	20'20	0'356	0'147	82'6	0'0419	85'5	70'6

4.6.8.2. - Resultados de las medidas de actividad

En las Tablas CVII a CXIV se exponen los resultados de las medidas de actividad para las muestras correspondientes al sondeo GR-37. Los valores medios de actividad, fondo y eficiencia, así como las actividades absolutas totales y por gramo de benceno se calcularon según lo expuesto en el apartado 3.8.2., al igual que las edades ^{14}C que aparecen en la Tabla CXV.

Con los datos de esta última tabla se construyó la gráfica que aparece en la Figura 4.8.

TABLA CVII

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA
37/2

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 4'29 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0'051

Q = 0'539

R = -0'543

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	2525	1003	65'3
2	2517	1044	64'2
3	2490	1017	64'7
4	2586	988	65'1
5	2588	998	64'4
6	2527	994	64'9
7	2546	1032	64'7
8	2555	1078	64'7
9	2540	1045	64'4
10	2464	1024	64'7
11	2470	1045	65'3
12	2637	1053	64'2
13	2571	950	64'2
14	2518	968	65'3
15	2496	1056	64'2
16	2461	985	64'7
17	2563	1035	64'9
18	2521	1054	64'7
19	2568	1056	63'6
20	2495	984	64'5
21	2612	1007	63'8
22	2548	987	64'9
23	2557	1020	63'8
24	2561	988	64'4
25	2536	993	63'8
26	2438	1018	64'9
27	2603	1022	64'7
28	2472	1023	64'7
29	2555	1062	64'0
30	2458	964	64'2

TABLA CVIII

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA
37/3

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 4'37 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0'051

Q = 0'539

R = -0'543

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	1956	1003	65'3
2	1930	1044	64'9
3	1949	1017	65'5
4	1968	988	65'1
5	1957	998	65'3
6	2030	994	65'3
7	1987	1032	64'2
8	1910	1078	65'1
9	1949	1045	64'9
10	2006	1024	64'2
11	1981	1045	65'1
12	1926	1053	65'5
13	1932	950	64'0
14	2053	968	64'2
15	2032	1056	65'5
16	1930	985	65'1
17	2030	1035	64'9
18	1970	1054	64'2
19	1977	1056	64'0
20	2011	984	64'4
21	1937	1007	64'9
22	1944	987	64'4
23	1996	1020	65'3
24	1991	988	64'4
25	1969	993	64'7
26	1961	1018	65'7
27	1982	1022	64'7
28	1921	1023	65'3
29	2051	1062	64'0
30	1934	964	63'8

TABLA CIX

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA
37/4

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 3'32 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

$P = -0'069$

$Q = 0'630$

$R = -0'668$

Nº de la medida	A_i (Cuentas acumuladas)	F_i (Cuentas acumuladas)	E_i (%)
1	1111	1042	56'2
2	1157	992	56'0
3	1183	1017	56'2
4	1171	958	55'5
5	1148	931	54'7
6	1108	1017	56'5
7	1075	1006	56'5
8	1076	958	55'5
9	1077	1020	56'0
10	1047	965	56'9
11	1109	1028	56'2
12	1133	1019	56'0
13	1069	1009	55'0
14	1094	930	56'5
15	1081	976	56'5
16	1089	996	56'5
17	1107	970	55'5
18	1068	971	55'7
19	1110	998	56'0
20	1061	965	55'3
21	1066	969	55'5
22	1102	985	55'3
23	1062	983	56'0
24	1062	961	56'2
25	1094	1004	56'0
26	1060	969	56'5
27	1078	950	56'0
28	1084	933	56'0
29	1055	1002	56'7
30	1092	973	56'2

TABLA CX

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA
37/5

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 4'38 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0'060

Q = 0'584

R = -0'597

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	1157	996	66'1
2	1159	977	65'5
3	1200	1016	66'5
4	1166	1043	65'9
5	1158	1053	67'1
6	1155	1024	66'3
7	1216	1031	66'3
8	1236	1006	66'8
9	1122	1060	66'5
10	1151	964	67'3
11	1198	1040	65'9
12	1185	1029	65'7
13	1197	986	65'7
14	1209	1039	66'3
15	1197	981	66'8
16	1147	966	65'5
17	1098	981	66'3
18	1242	982	65'5
19	1120	1017	65'7
20	1208	1035	66'5
21	1181	1028	66'5
22	1160	983	65'7
23	1170	1035	65'7
24	1157	1018	65'1
25	1135	1023	65'7
26	1209	992	66'1
27	1179	1071	65'9
28	1157	968	65'7
29	1112	1033	65'3
30	1263	992	65'9

TABLA CXI

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA
37/6

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 4'03 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0'060

Q = 0'584

R = -0'597

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	1069	1029	62'8
2	1091	1037	62'2
3	1088	997	62'2
4	1119	999	62'4
5	1086	1015	63'7
6	1124	1020	63'0
7	1126	1055	62'4
8	1103	1103	62'6
9	1075	991	63'0
10	1087	1036	63'3
11	1074	965	63'7
12	1070	1016	62'6
13	1037	978	63'0
14	1051	962	63'5
15	1035	1027	63'7
16	1072	954	63'5
17	1046	947	62'8
18	1076	998	63'3
19	1050	1044	63'9
20	1063	1015	63'0
21	1078	983	63'0
22	1001	1023	63'3
23	1097	1066	63'7
24	1025	997	62'8
25	1071	1020	62'6
26	1084	991	62'8
27	1046	995	63'0
28	1034	988	62'4
29	1050	979	62'6
30	1095	1034	63'0

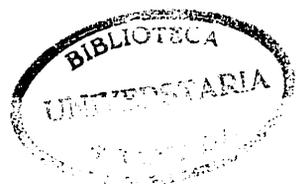


TABLA CXII

MEDIDAS DE ACTIVIDAD, FONDO Y EFICIENCIA PARA LA MUESTRA
37/7

Tiempo de cada medida = 100 min.

Peso de benceno = 4.37 g.

Parámetros para la determinación de la Eficiencia :

P = -0.060

Q = 0.584

R = -0.597

Nº de la medida	A _i (Cuentas acumuladas)	F _i (Cuentas acumuladas)	E _i (%)
1	1023	1029	61.5
2	1059	1037	61.9
3	1053	997	61.7
4	1082	999	62.6
5	1040	1015	62.2
6	1039	1020	62.4
7	1008	1055	61.9
8	1003	1103	61.9
9	1035	991	61.7
10	1062	1036	61.7
11	1016	965	62.6
12	1021	1016	62.4
13	1001	978	62.6
14	1035	962	62.2
15	1043	1027	62.4
16	1049	954	62.8
17	1024	947	61.9
18	1040	998	62.6
19	969	1044	63.0
20	1012	1015	61.9
21	1060	983	62.4
22	1061	1023	61.7
23	1012	1066	62.2
24	981	997	62.4
25	1042	1020	62.6
26	1030	991	62.2
27	1034	1046	63.0
28	1073	1034	62.8
29	1051	1050	62.4
30	1052	1095	63.0

TABLA CXIII

VALORES DE χ^2

para $n = 30$ $17 < \chi^2 < 39$

Muestra	$\chi^2(A_i)$	$\chi^2(F_i)$
37/2	28'35	30'07
37/3	23'32	30'07
37/4	32'06	25'74
35/5	37'66	25'38
37/6	23'62	33'89
37/7	18'90	33'89

TABLA CXIV

RESUMEN DE LOS VALORES MEDIOS DE LAS MEDIDAS Y ACTIVIDADES ABSOLUTAS OBTENIDAS PARA LAS MUESTRAS DEL SONDEO
GR-37

Muestra	\bar{R} (cpm)	\bar{F} (cpm)	\bar{E} (%)	A_s (cpm)	A_t (dpm)	A_{so} ($\frac{\text{dpm}}{\text{grC}_6\text{H}_6}$)
37/2	25'33 \pm 0'09	10'16 \pm 0'06	64'5 \pm 0'5	15'17 \pm 0'11	23'52 \pm 0'25	5'48 \pm 0'06
37/3	19'72 \pm 0'08	10'16 \pm 0'06	64'8 \pm 0'6	9'56 \pm 0'10	14'75 \pm 0'21	3'38 \pm 0'05
37/4	10'94 \pm 0'06	9'83 \pm 0'06	56'0 \pm 0'5	1'11 \pm 0'08	1'98 \pm 0'14	0'60 \pm 0'04
37/5	11'75 \pm 0'06	10'12 \pm 0'06	66'1 \pm 0'6	1'63 \pm 0'08	2'47 \pm 0'12	0'56 \pm 0'03
37/6	10'71 \pm 0'06	10'09 \pm 0'06	63'0 \pm 0'5	0'62 \pm 0'08	0'98 \pm 0'13	0'24 \pm 0'03
37/7	10'34 \pm 0'06	10'09 \pm 0'06	62'3 \pm 0'4	0'25 \pm 0'08	0'40 \pm 0'13	0'09 \pm 0'03

TABLA CXV

EDADES ¹⁴C DE LAS MUESTRAS CORRESPONDIENTES AL SONDEO
GR-37

Muestra	Identificación	Prof. (m)	Edad(años B. P)
37/2	UGRA-9	3'50	6110 ± 140
37/3	UGRA-8	4'00	9990 ± 160
37/4	UGRA-7	4'50	23870 ± 550
37/5	UGRA-6	5'00	24430 ± 445
37/6	UGRA-5	5'50	31235 ± 1010
37/7	UGRA-4	6'00	39110 ± 2685

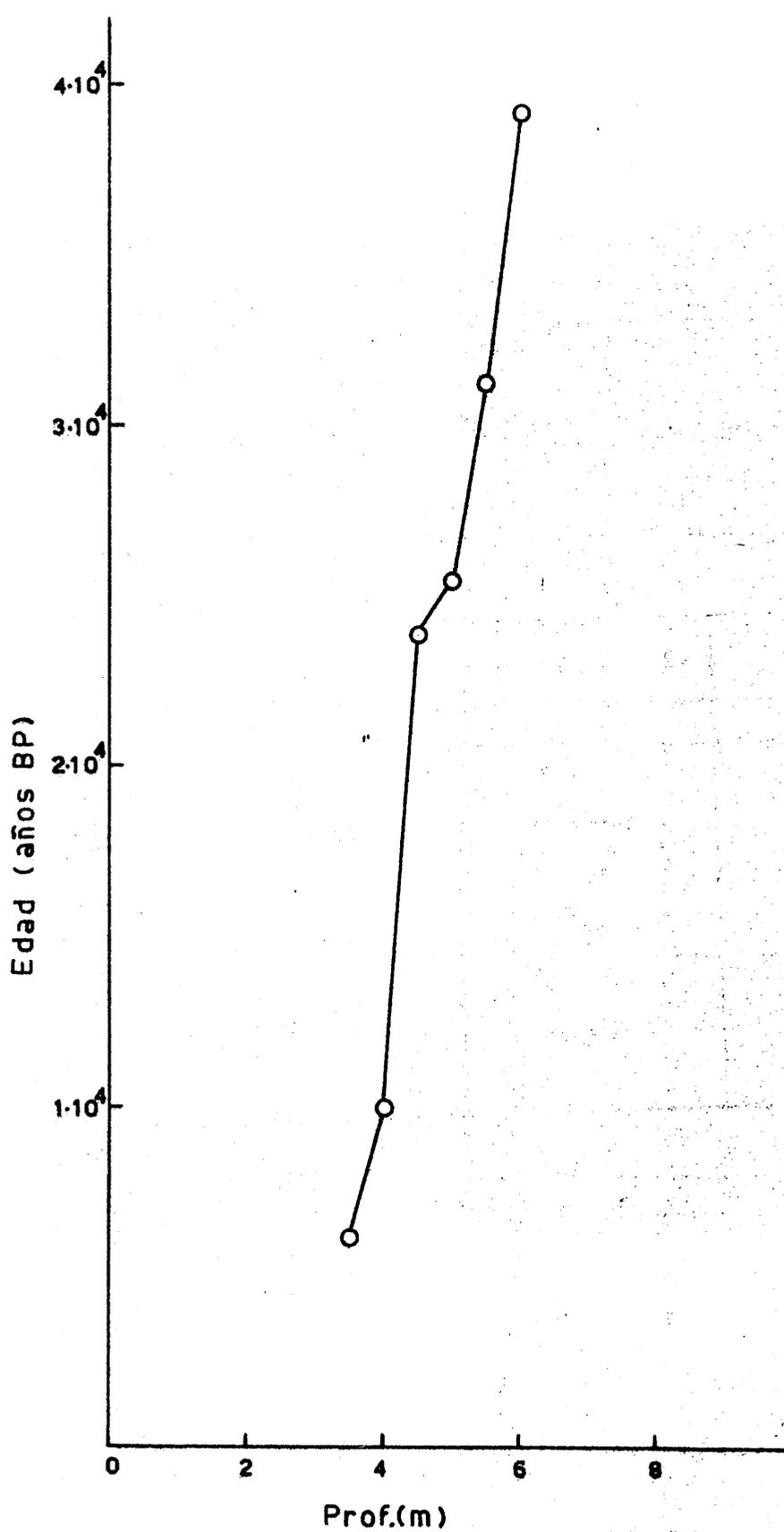


FIGURA 4.8. - Resultado de la datación por ^{14}C del sondeo GR-37.

V.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS

V. - DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Después de una revisión de los métodos descritos en la bibliografía y que se han empleado desde los comienzos de la datación por ^{14}C para la detección de este radisótopo (22 a 29) elegimos la técnica de centelleo líquido por su gran sensibilidad, reproducibilidad y relativa facilidad de aplicación. Todas estas ventajas se detallaron en el apartado 1.4. del presente trabajo.

La técnica de medida de ^{14}C por centelleo líquido implica, en primer lugar, la transformación de la muestra en benceno; este proceso - ha sido descrito en los apartados 3.1 a 3.6. Obtenido el benceno, se ha de medir su actividad de ^{14}C , para lo que hemos usado un equipo analizador de centelleo líquido, marca Nuclear Chicago modelo Isocap 300, cuyas características se han descrito en el apartado 2.11 y la técnica de medida utilizada se ha expuesto en el apartado 3.7.

Consideraremos, en primer lugar, los resultados de los distintos procesos químicos implicados en la transformación de la muestra en benceno; nos ha parecido interesante comprobar, a partir de estos resultados, que todas las reacciones estaban bajo control, pudiendo predecirse los resultados con un cierto grado de confianza.

La primera transformación a que se someten las muestras, una vez que han recibido el tratamiento previo, es su combustión en atmósfera de oxígeno, en el interior de la cámara Phonom 400 . Esta combustión es

total, no habiéndose observado, ni incluso en aquellas muestras de alto contenido en arcillas, la presencia en las mismas de residuos combustibles. En las Tablas XIII y XXI, en las que se recogen los resultados del proceso químico para las muestras de madera M-1 a M-5 y de turba T-1 a T-5, respectivamente, se puede observar que no hay una relación directa entre el peso de muestra tomado y el número de moles de dióxido de carbono recogido, para un mismo tipo de muestra. Estas oscilaciones no son debidas a combustiones incompletas, según se ha indicado antes, sino que son atribuibles a fallos de tipo mecánico en el proceso de evacuación de la cámara. El más común de ellos es la obstrucción del filtro situado en el conducto de entrada y salida del cuerpo central de la cámara, lo que da lugar a una evacuación lenta e incompleta del gas contenido en ella.

Una vez obtenido, purificado y almacenado el dióxido de carbono, a partir de él se ha de sintetizar el acetileno. Dado el método elegido (83) para esta síntesis, mediante la obtención previa de carburo de litio; cabía esperar que el rendimiento de la transformación de dióxido de carbono en acetileno no dependiera de ningún factor en concreto y que las oscilaciones en este rendimiento pudieran ser consideradas como oscilaciones estadísticas. Con el fin de comprobar lo anterior se ha realizado un estudio estadístico, cuyos resultados se exponen a continuación.

A partir de los datos correspondientes a los rendimientos de las reacciones implicadas en los procesos de obtención de benceno, los cuales se recogen en las Tablas XIII, XXI, XXIX, XXXIV, XL, XLVII, LIX, LXVI, LXXXIV, XCI, XCIX, y CVI, del capítulo 4 de la presente memoria, se ha representado en la Figura 5,1 el rendimiento del proceso de transformación -

del dióxido de carbono en acetileno, para todas las muestras analizadas . Las tres líneas trazadas en dicha figura corresponden a los valores de \bar{r}_1 (línea de trazos) y $\bar{r}_1 \pm \sigma_{r_1}$, siendo :

$$\bar{r}_1 = \frac{\sum r_1}{n}$$

$$\sigma_{r_1} = \sqrt{\frac{\sum (r_1 - \bar{r}_1)^2}{n}}$$

donde : r_1 es el rendimiento en tanto por ciento de la transformación de dióxido de carbono en acetileno para cada muestra, n es el número de muestras estudiadas, que es igual a 56 en nuestro caso y σ_{r_1} es la desviación típica con respecto a \bar{r}_1 .

Como se puede ver, la mayoría de los puntos (43 puntos, es decir el 76.8 % del total) quedan dentro del intervalo $\bar{r}_1 \pm \sigma_{r_1}$.

Hemos establecido además una carta de control (96), que consiste en una representación gráfica de los datos obtenidos, agrupados cronológicamente. Comprende dos gráficas : la superior, en la que se representa la media de los grupos y su límite para una cierta probabilidad y la inferior, en la que se representan las desviaciones de cada grupo y su límite, calculado para la misma probabilidad que la elegida para la media.

Las muestras se ordenaron cronológicamente, según la fecha de su análisis, de forma que cada uno de los grupos de valores está formado por los resultados correspondientes a cinco muestras que se analizaron su-

\bar{r}_1
(Rendimiento % del proceso $\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$)

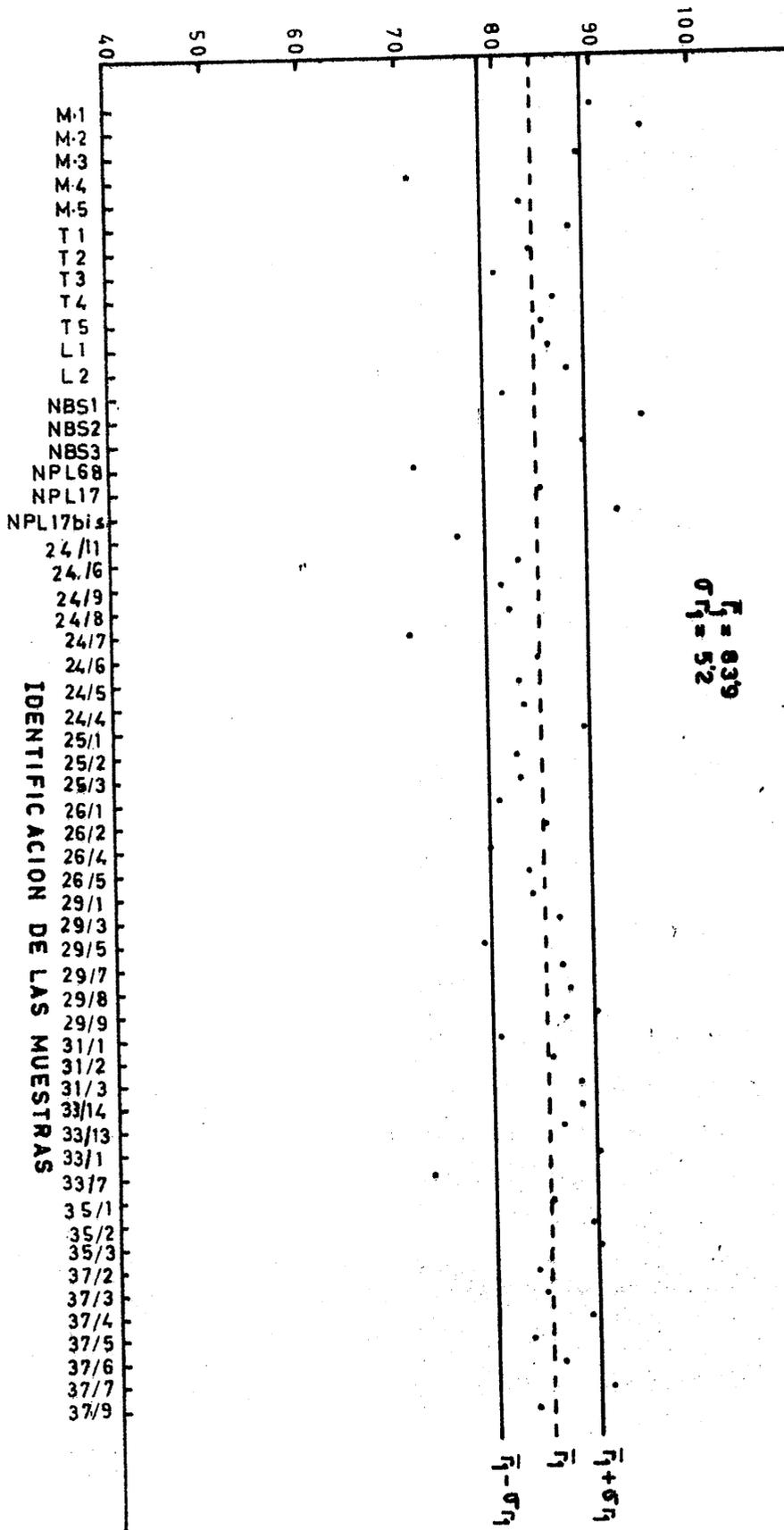


FIGURA 5.1.- Rendimientos del proceso de transformación de CO_2 en C_2H_2 .

cesivamente en el tiempo, siendo las del grupo 1 las primeras muestras analizadas en el laboratorio. Los grupos y los resultados que los integran se detallan en la Tabla CXVI.

Para hacer la citada carta de control hemos representado en ordenadas los valores de las medias, los valores de las desviaciones y sus límites. En el eje de abscisas se representa el número del grupo.

El cálculo de las características de la carta de control se realiza de la siguiente forma :

X_1 = cada uno de los resultados obtenidos.

\bar{X}_1 = media de cada grupo .

σ_1 = desviación de cada grupo de cinco resultados.

$\bar{\sigma}_1$ = media de las σ_1 de todos los grupos.

\bar{X}_1 = media general de todos los resultados.

Los límites de variación de X_1 son : $\bar{X}_1 + A_1 \bar{\sigma}_1$ y $\bar{X}_1 - A_1 \bar{\sigma}_1$

donde A_1 es una constante cuyo valor depende del número de resultados que componen cada grupo de la probabilidad adoptada. Para grupos de cinco resultados y una probabilidad del 99.7 % A_1 vale 1.6 (96).

La desviación oscila entre $B_3 \bar{\sigma}_1$ y $B_4 \bar{\sigma}_1$, siendo B_3 y B_4 constantes que al igual que A_1 , dependen del número de resultados de cada grupo y de la probabilidad adoptada. En nuestro caso los valores de B_3 y B_4 (96) son 0 y 2.13, respectivamente.

TABLA CXVI

RESULTADOS CONSIDERADOS AL ESTABLECER LA CARTA DE CONTROL
 PARA LOS PROCESOS DE TRANSFORMACION DE CO₂ EN C₂H₂ Y DE
 C₂H₂ EN C₆H₆

Grupo	Muestra	X ₁ (*)	X ₂ (**)
1	M-1	90'1	47'8
	M-2	95'2	93'9
	T-1	87'6	61'1
	M-3	88'9	87'4
	M-4	71'3	85'4
2	T-2	83'5	84'4
	T-3	80'0	88'7
	T-4	86'1	76'2
	T-5	84'8	80'8
	M-5	82'6	83'7
3	L-1	85'4	88'7
	L-2	87'3	76'3
	NBS-1	80'7	72'0
	NBS-2	94'9	59'6
	NBS-3	89'0	87'0
4	37/9	82'6	85'5
	37/7	90'0	88'1
	37/6	85'4	76'6
	37/5	82'3	86'4
	37/3	83'5	89'1
5	37/2	82'8	78'6
	33/14	87'7	88'7
	33/13	85'7	80'9
	33/11	89'2	88'2
	33/7	72'6	93'7
6	29/1	82'9	69'9
	29/3	85'6	87'3
	29/5	78'0	77'1
	29/7	86'0	83'1
	29/8	86'4	73'0

TABLA CXVI

(Continuación)

Grupo	Muestra	X_1 (*)	X_2 (**)
7	29/9	89'0	86'3
	35/3	89'0	84'7
	35/2	88'5	84'0
	35/1	84'4	89'0
	26/1	79'6	81'4
8	26/2	84'8	84'7
	26/4	78'5	80'7
	26/5	82'5	78'8
	24/11	75'8	69'1
	24/10	82'0	81'7
9	24/9	80'2	86'4
	24/8	80'8	81'0
	24/7	70'7	50'8
	24/6	83'9	83'3
	24/5	81'7	83'0
10	24/4	82'3	81'2
	NPL-69	71'5	79'2
	25/1	88'3	85'8
	25/2	81'5	88'4
	25/3	81'7	83'0
11	NPL-17	84'3	91'3
	31/3	87'5	89'2
	31/1	79'4	83'3
	31/2	84'6	88'3
	NPL-17-bis	90'2	88'7

(*) X_1 = Rendimiento en % del proceso de transformación de CO_2 en C_2H_2 .

(**) X_2 = Rendimiento en % del proceso de transformación de C_2H_2 en C_6H_6 .

TABLA CXVII

CARACTERISTICAS DE LA CARTA DE CONTROL PARA EL PROCESO
DE TRANSFORMACION DE CO_2 EN C_2H_2

Grupo	\bar{X}_1 (*)	σ_1
1	86'6	4'5
2	83'4	1'2
3	87'5	2'6
4	84'8	1'6
5	83'6	3'3
6	83'8	1'8
7	86'1	2'1
8	80'7	1'8
9	79'5	2'6
10	81'1	3'0
11	85'2	2'0

$$\bar{\bar{X}}_1 = 83'8$$

$$\bar{\sigma}_1 = 2'4$$

Límites de variabilidad de $\bar{X}_1 = (\bar{\bar{X}}_1 \pm A_1 \bar{\sigma}_1) = 87'6$ y $80'0$

Variabilidad de $\bar{\sigma}_1$ entre 0 y 5'1

(*) \bar{X}_1 es la media de cada uno de los grupos de valores de X_1 que aparecen en la Tabla CXVI.

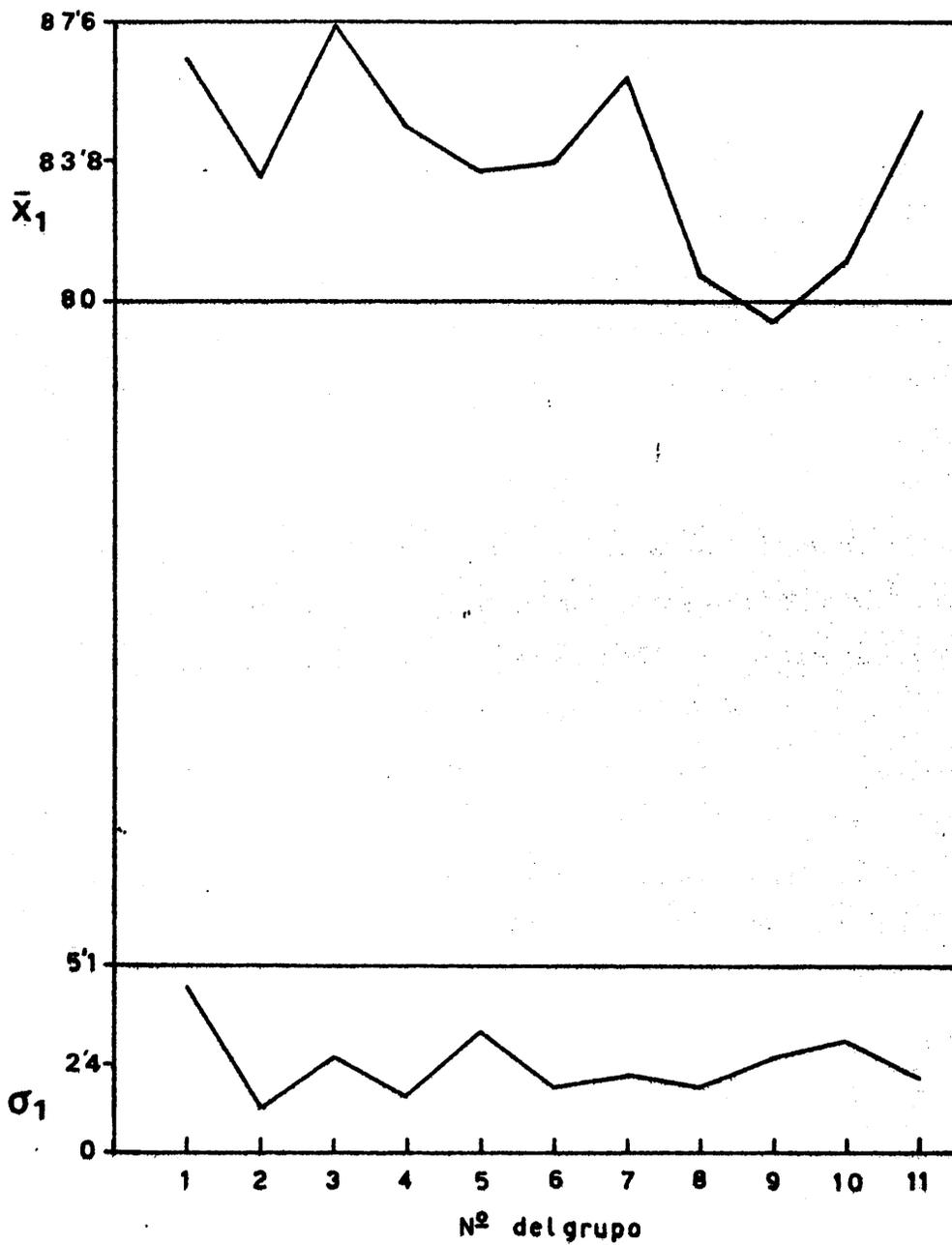


FIGURA 5.2. - Carta de control para el proceso de transformación de CO_2 en C_2H_2 .

Los valores de estas características se encuentran recopilados en la Tabla CXVII y con estos valores se ha trazado la carta de control que aparece en la Figura 5.2. En ella, como ya se indicó anteriormente, se representa en la parte superior el valor de la media y sus límites, así como los valores de las medias de cada grupo. En la parte inferior de la gráfica se trazan primeramente dos líneas que corresponden a los límites de la desviación y luego los puntos correspondientes a las desviaciones de cada uno de los grupos.

Al observar la carta de control, vemos que el valor de \bar{x}_1 del grupo 9 cae fuera de los límites establecidos; esto indica que el control es defectuoso para ese punto. Si consideramos los resultados que integran ese grupo vemos que hay en él un valor, (el correspondiente a la muestra 24/7 en la Tabla CXVI) que es el más bajo de todos los obtenidos; sin embargo no se observó ninguna anomalía en el proceso de preparación y posterior tratamiento de la muestra. En lo que respecta a las desviaciones, no se observa en ellas ninguna irregularidad.

Una vez obtenido el acetileno, el siguiente proceso es la trimerización de este gas a benceno, según el procedimiento que ya se describió en el apartado 3.6. Los resultados de este proceso se han sometido a un tratamiento similar al descrito anteriormente para la transformación del dióxido de carbono en acetileno.

En la Figura 5.3 se ha representado el rendimiento de la transformación de acetileno en benceno, correspondiente a todas las muestras analizadas en el presente trabajo; los datos para la elaboración de la citada

figura se han tomado de las Tablas XIII, XXI, XXXIV, XL, XLVII, LIX, LXVI, LXXXIV, XCI, XCIX y CVI. Las tres líneas trazadas corresponden a los valores de \bar{r}_2 (línea de trazos) y $\bar{r}_2 \pm \sigma_{r_2}$, siendo:

$$\bar{r}_2 = \frac{\sum r_2}{n}$$

$$\sigma_{r_2} = \sqrt{\frac{\sum (r_2 - \bar{r}_2)^2}{n}}$$

donde r_2 es el rendimiento en tanto por ciento de la transformación de acetileno en benceno para cada muestra, n es el número de muestras consideradas, que también ahora es igual a 56 y σ_{r_2} es la desviación típica respecto a la media.

Vemos que, en este caso, es aún menor el número de puntos que caen fuera de los límites establecidos por $\bar{r}_2 \pm \sigma_{r_2}$. Solo diez puntos (17.9 % del total) se salen de estos límites; sin embargo, el intervalo de oscilación es más amplio que en el caso anterior.

Igualmente que en el caso de la transformación del dióxido de carbono en acetileno, hemos establecido una carta de control para la transformación del acetileno en benceno; los grupos de resultados van detallados en la Tabla CXVI y las características calculadas de forma análoga a la descrita anteriormente se encuentran en la Tabla CXVIII. De acuerdo con estas características se ha trazado la carta de control que aparecen en la Figura 5.4.

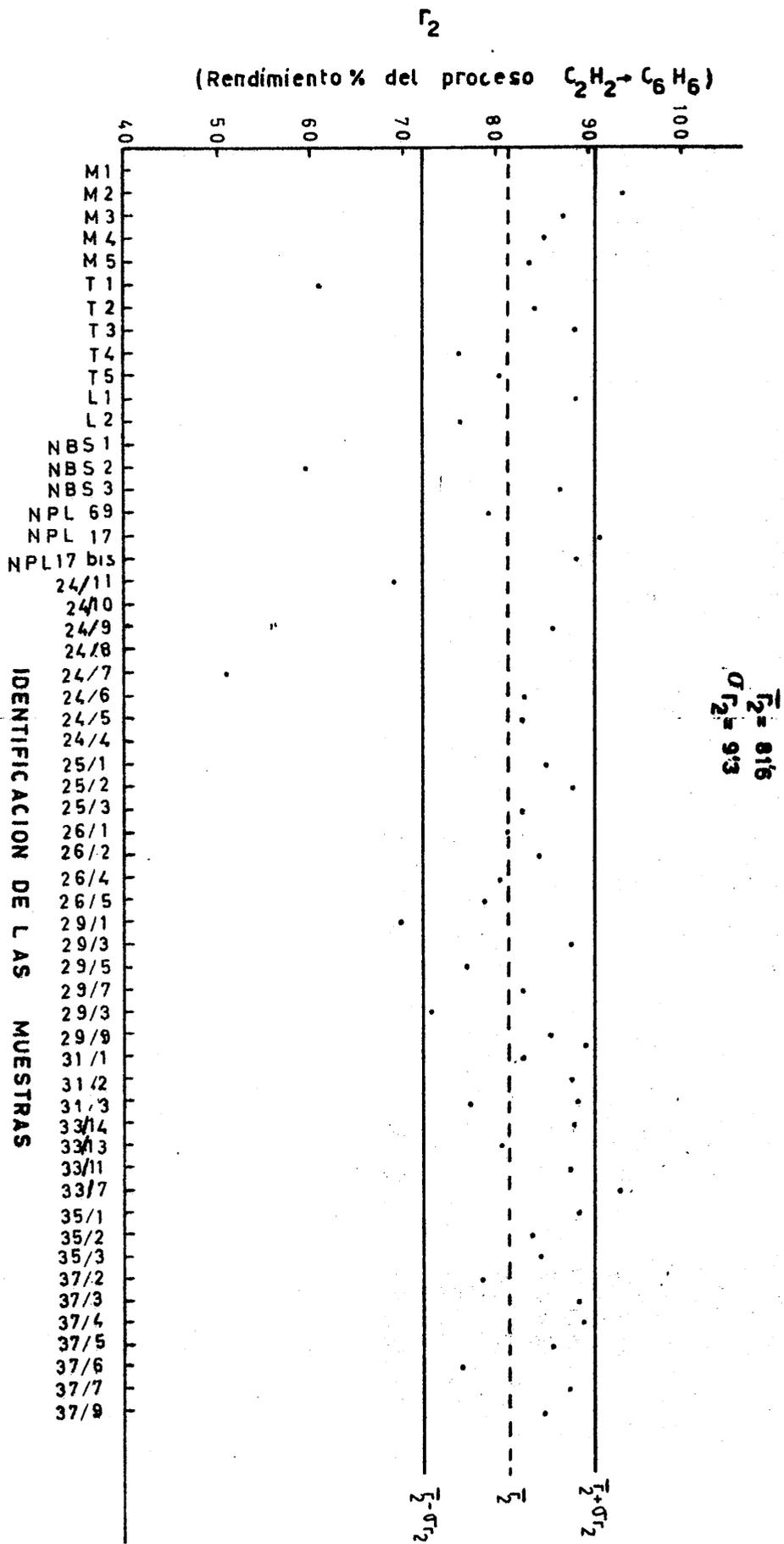


FIGURA 5.3. - Rendimientos del proceso de transformación de C_2H_2 en C_6H_6 .

TABLA CXVIII

CARACTERISTICAS DE LA CARTA CONTROL PARA EL PROCESO DE
TRANSFORMACION DE C_2H_2 EN C_6H_6

Grupo	\bar{X}_2 (*)	σ_2
1	75'1	9'8
2	82'8	2'3
3	76'7	5'9
4	85'1	2'5
5	86'0	3'1
6	78'1	3'6
7	85'1	1'4
8	79'0	3'0
9	76'9	7'4
10	83'5	1'8
11	88'2	1'5

$$\bar{\bar{X}}_2 = 81'5$$

$$\bar{\sigma}_2 = 3'8$$

Límites de variabilidad de $\bar{X}_2 = (\bar{\bar{X}}_2 \pm A_1 \bar{\sigma}_2) = 75'4$ y $87'6$

Variabilidad de $\bar{\sigma}_2$ entre 0 y 8'1

(*) \bar{X}_2 es la media de cada uno de los grupos de valores de X_2 que aparecen en la Tabla CXVI

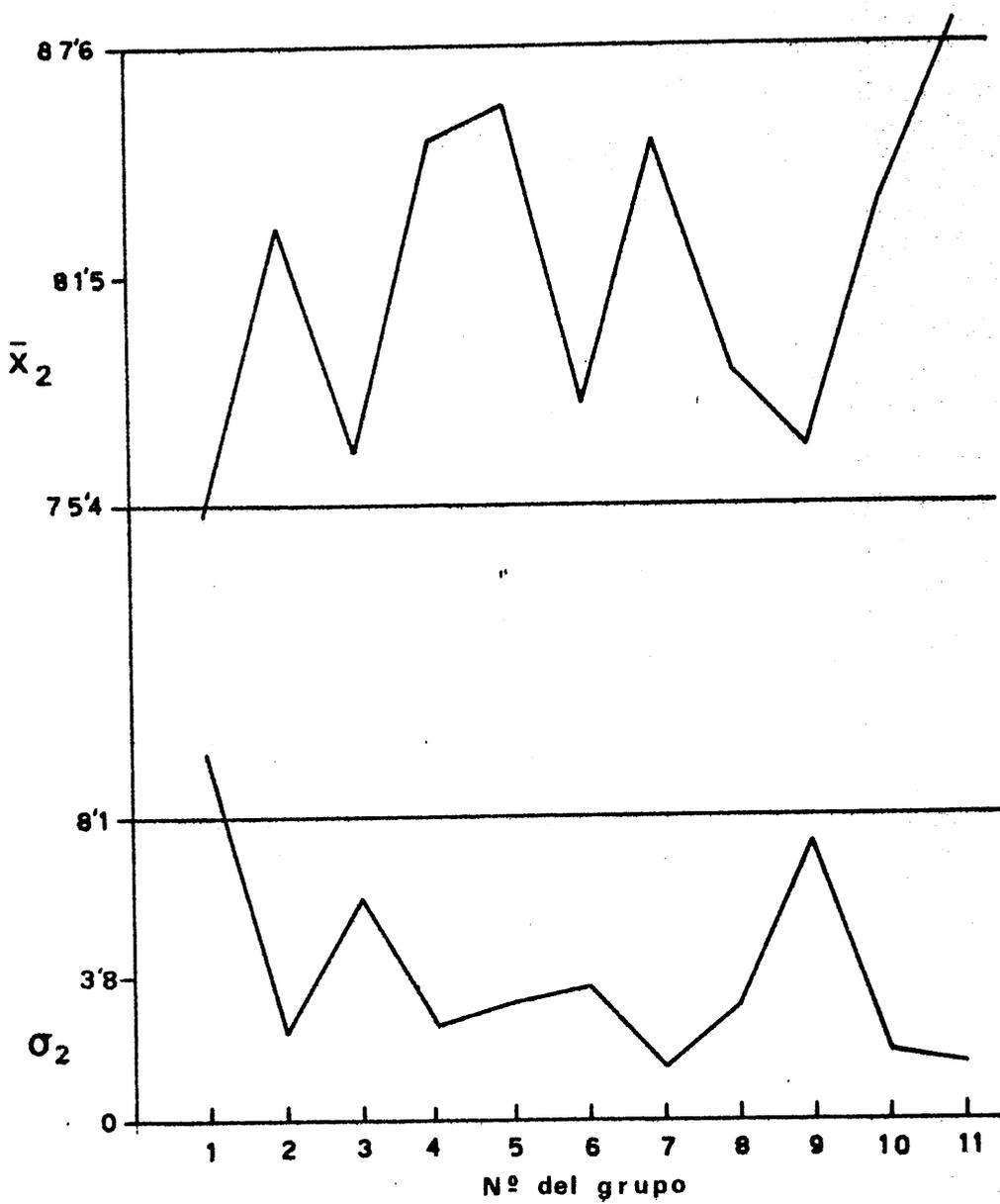
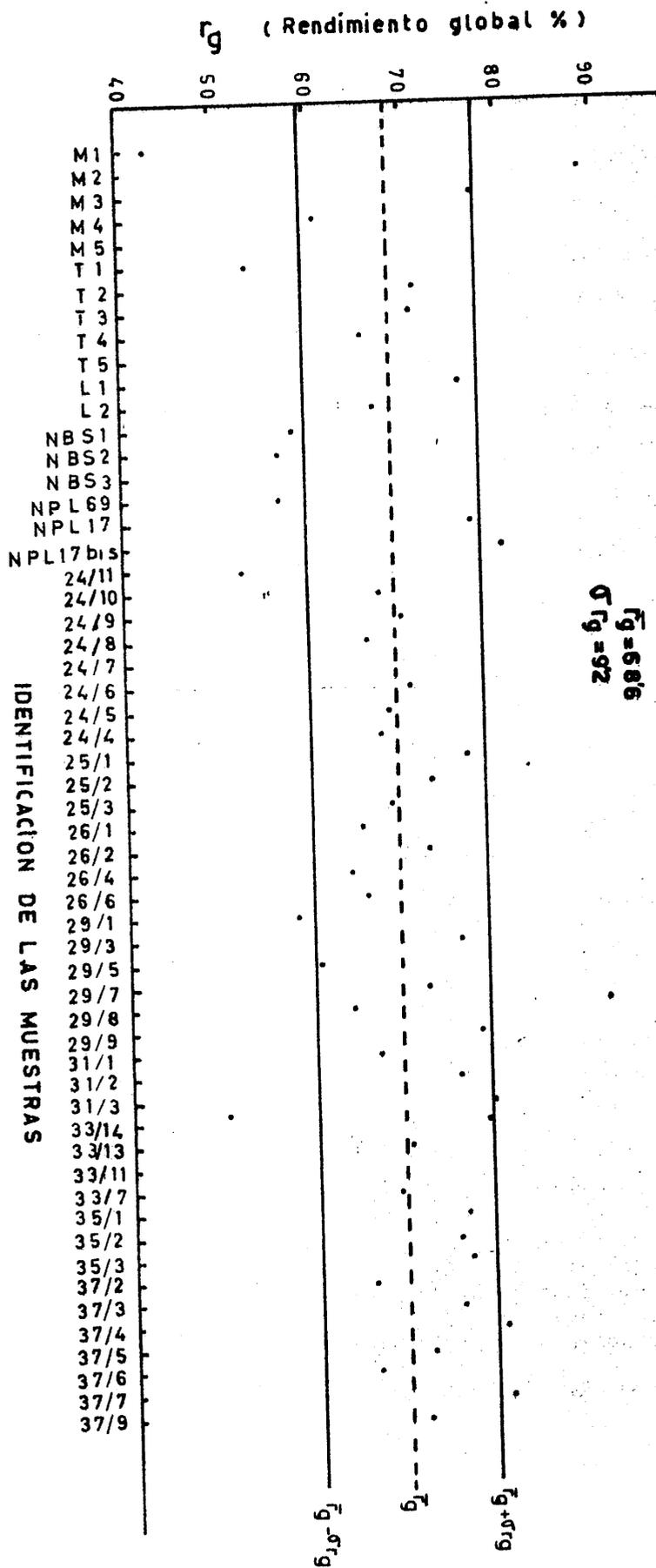


FIGURA 5.4.- Carta de control para el proceso de transformación de C_2H_2 en C_6H_6 .

En este caso, al observar la carta de control, lo primero que vemos es que los intervalos, tanto de las medias como de las desviaciones son más amplios que los registrados en el caso de la transformación de dióxido de carbono en acetileno. Este resultado es justificable si se tiene en cuenta que el número de moles de acetileno de partida es mucho más variable que el número de moles de dióxido de carbono del que se partía inicialmente. Puede observarse que el control resulta defectuoso para los grupos 1 y 11. Si observamos los datos que integran el grupo 1 vemos que efectivamente hay fuertes oscilaciones (Tabla CXVI) registrándose además un valor x_2 realmente muy bajo que es el correspondiente a la muestra M-1. Este resultado puede ser debido a que, por tratarse de las primeras muestras analizadas, no todos los factores (activación del catalizador y posterior recuperación del benceno) estuvieran bien controlados; en el caso del grupo 11 parece haberse dado el fenómeno contrario, es decir, un control más efectivo de todos los factores que intervienen en el proceso, lo cual parece confirmarse con los resultados obtenidos posteriormente en el laboratorio con muestras que formarán parte de posteriores trabajos. De cualquier modo y aunque las experiencias realizadas hasta ahora no permiten ponerlo de manifiesto totalmente, parece ser importante la influencia del número de moles de acetileno inicialmente en el sistema.

En último lugar, y para completar este apartado correspondiente a los resultados del proceso químico, se ha representado en la gráfica de la Figura 5.5, de manera análoga a como se hizo con los rendimientos de las transformaciones de dióxido de carbono en acetileno y posteriormente de acetileno en benceno, el rendimiento global, es decir, el correspondiente al proceso de transformación total de dióxido de carbono, procedente de

FIGURA 5.5. - Rendimiento global de la transformación de CO₂ en C₆H₆.



la combustión de la muestra, en benceno, para cada una de las muestras analizadas. Los datos para la elaboración de la citada figura se han tomado de las Tablas XIII, XXI, XXIX, XXXIV, XL, XLVII, LIX, LXVI, - LXXXIV, XCI, XCIX y CVI. Las tres líneas trazadas corresponden a los valores de \bar{r}_g (línea de trazos) y $\bar{r}_g \pm \sigma_{r_g}$, siendo: $\bar{r}_g = \frac{\sum r_g}{n}$

$$\sigma_{r_g} = \sqrt{\frac{\sum (r_g - \bar{r}_g)^2}{n}}$$

donde r_g es el rendimiento global en tanto por ciento de la transformación de dióxido de carbono en benceno, n es el número de muestras consideradas, y σ_{r_g} es la desviación típica respecto a la media. Como cabía - esperar, la mayoría de los puntos (el 73'24 % del total) queda dentro del intervalo $\bar{r}_g \pm \sigma_{r_g}$.

Considerando lo expuesto anteriormente podemos decir que, en el caso de la transformación de dióxido de carbono en acetileno, las oscilaciones en el rendimiento del proceso caen dentro de los límites estadísticos y además, según la información obtenida de la carta de control, el proceso se ha desarrollado en todos los casos dentro de unas condiciones aceptables. En el caso de la transformación de acetileno en benceno, si bien considerando el conjunto de los resultados, éstos caen dentro de límites estadísticos, la carta de control indica la presencia de control defectuoso en dos grupos, lo que nos ha hecho pensar, como indicábamos anteriormente, en la existencia de factores cuyo control es necesario para obtener rendimientos más altos, similares a los de las muestras que integran el grupo 11 de la carta de control correspondiente.

En lo que respecta a los rendimientos hemos establecido que, en las condiciones de operación expuestas, el rendimiento medio de la transformación de dióxido de carbono en acetileno es del 83'9%, siendo su valor mínimo del 80% aproximadamente; por otro lado, el rendimiento medio de la trimerización del acetileno a benceno y posterior recogida de este benceno es del 81'6%. Este rendimiento, así como el de la transformación total de dióxido de carbono en benceno, que actualmente es del 68'5%, son susceptibles de ser mejorados.

Otro aspecto importante a considerar en la técnica elegida para la datación por ^{14}C es, como ya se ha indicado, la medida de la actividad del ^{14}C contenido en el benceno una vez sintetizado este.

El conteo de las muestras se ha realizado en el canal B del programa 8 del equipo analizador de centelleo líquido utilizado. En este canal el discriminador inferior se encuentra situado a 20 KeV, razón por la que la actividad que pudiera tener el benceno debida al tritio queda totalmente eliminada. La eficiencia de conteo para una muestra de ^{14}C con baja extinción es del 70%, aproximadamente. El factor de mérito, definido como el cociente entre el cuadrado de la eficiencia y la actividad de fondo es, en nuestras condiciones experimentales de medida, mayor de 500.

La eficiencia de conteo de las muestras analizadas estuvo comprendida, en la mayoría de los casos, entre el 50 y el 70%. Como se indicó en los apartados 3.7 y 3.8, la corrección de la extinción se realizó por el método de la relación de canales externos, pasando, de esta forma a actividades absolutas. Este procedimiento de corrección es muy efectivo

y, por tanto, las determinaciones pueden considerarse suficientemente satisfactorias.

Pasamos a considerar a continuación diversos factores que pueden afectar a la datación por ^{14}C , tales como el fraccionamiento isotópico y la contaminación durante el tratamiento de la muestra, los cuales han sido estudiados en el presente trabajo.

Como ya se ha indicado anteriormente, en todo proceso en el que el rendimiento no es del 100%, cabe la posibilidad de fraccionamiento isotópico; en caso de producirse este fraccionamiento, se afectaría la actividad específica de la muestra considerada. Con el fin de comprobar este extremo, y teniendo en cuenta las dificultades para determinar las razones isotópicas, se llevó a cabo el análisis de ^{14}C de las muestras M-1 a M-5 y T-1 a T-5. Los resultados del análisis de estas muestras se encuentran en las Tablas XIII a XXVIII, y en las gráficas de las Figuras 5.6 y 5.7 se han representado las correspondientes actividades específicas frente al rendimiento global del proceso.

Para evaluar los resultados de la medida de actividades y determinar la existencia de resultados aberrantes hemos seguido el método propuesto por Lacroix (96). Se trata de calcular los siguientes valores:

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$$
$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

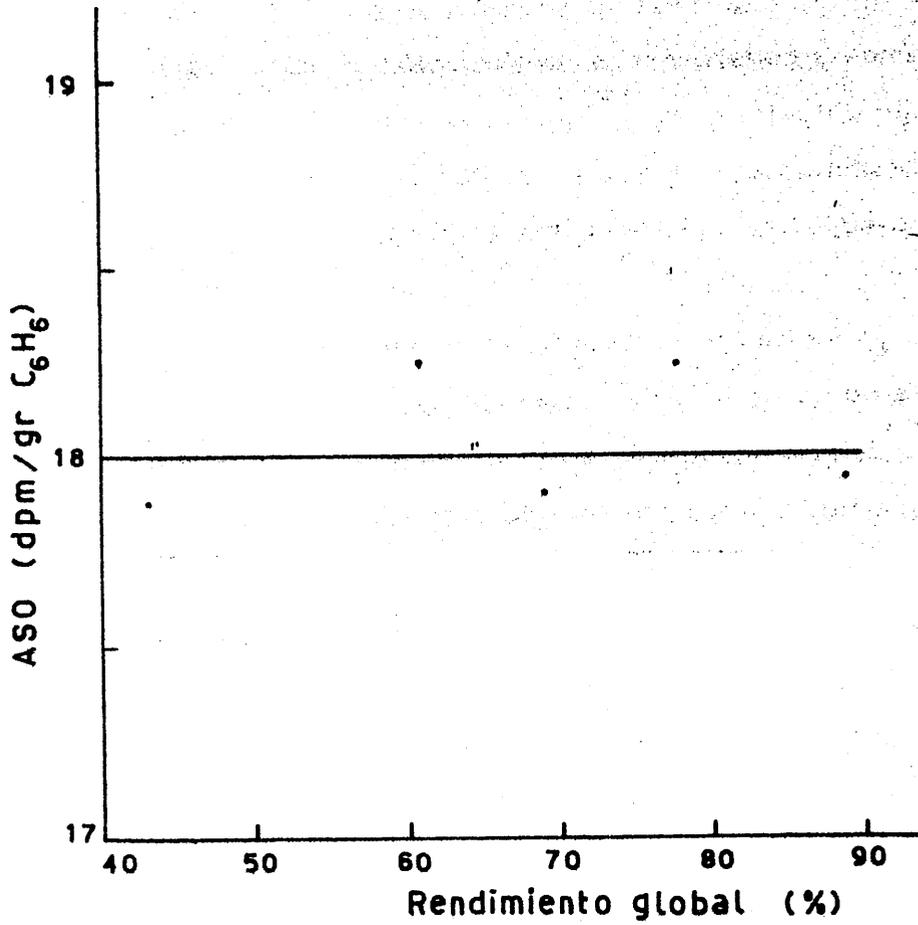


FIGURA 5.6. - Variación de la actividad específica con el rendimiento global de la transformación en C₆H₆ para las muestras M-1 y M-5.

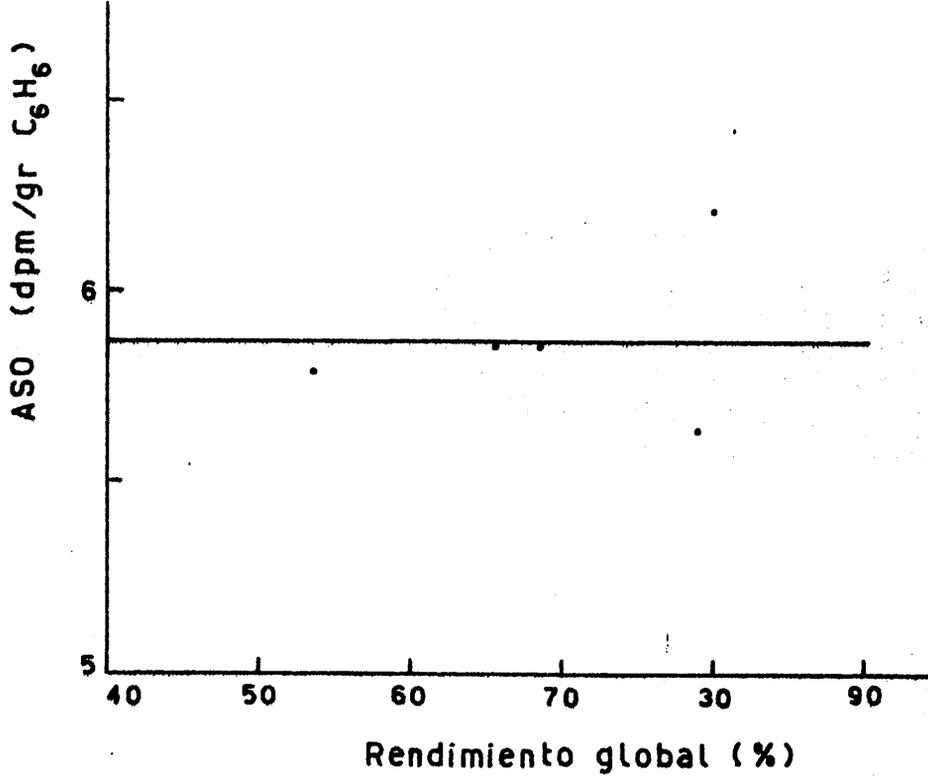


FIGURA 5.7.- Variación de la actividad específica con el rendimiento global de la transformación en C_6H_6 para las muestras T-1 y T-5.

TABLA CXIX

VALORES DE REFERENCIA PARA LA DETERMINACION DE LOS RESULTADOS DEFECTUOSOS

Serie de muestras	\bar{X}	σ	t	$\bar{X} + \sigma t$	$\bar{X} - \sigma t$
M-1 a M-5	18'04	0'19	2'77	18'57	17'51
T-1 a T-5	5'87	0'21	2'77	6'45	5'29

donde : \underline{x}_i es la actividad determinada para cada una de las muestras \underline{n} es el número de muestras (cinco en ambos casos) y $\underline{\sigma}$ es la desviación típica respecto a la media. En la tabla de Fischer (96) se busca el valor de un parámetro, \underline{t} , para $N = (n-1)$ y $P = 0.05$, tal que todo resultado que se encuentre fuera de los límites establecidos por $\bar{x} \pm \sigma t$ debe ser considerado defectuoso o aberrante.

En la Tabla CXIX se encuentran los valores antes citados - para las dos series de muestras que estamos considerando. A la vista - de esta tabla y teniendo en cuenta los valores de las actividades determinadas para ambas series de muestras y que aparecen en las Tablas XX y XXVIII, respectivamente, no hay lugar para considerar defectuoso ninguno de los resultados.

Podemos concluir de lo anterior y teniendo en cuenta las numerosas referencias bibliográficas sobre esta cuestión (29, 71, 83), que no se produce fraccionamiento isotópico apreciable en el tratamiento de las muestras.

Otra cuestión es la que se refiere a la posible contaminación de la muestra durante su tratamiento y preparación previa. Para comprobar este punto se llevó a cabo el análisis de ^{14}C de las muestras L-1 y L-2 . Dada la supuesta antigüedad del lignito, su actividad de ^{14}C debía ser nula; los resultados de las medidas de actividades que se encuentran en la Tabla XXXIV son concluyentes en lo que respecta a estas muestras pues su actividad es efectivamente nula.

Podemos decir, a la vista de los resultados de estos análisis, que no se produce contaminación de la muestra, por carbono moderno, ni durante la preparación previa ni durante el proceso posterior de síntesis de benceno.

Comprobados los puntos que hemos citado anteriormente se pasó a realizar el análisis del patrón contemporáneo (ácido oxálico NBS). Hay que señalar que, en este caso, la oxidación de la muestra a dióxido de carbono se llevó a cabo por vía húmeda, según lo descrito en el apartado 3.4.2. Son abundantes en la bibliografía (97, 98, 99) las referencias al fraccionamiento isotópico de las muestras de ácido oxálico sometidas a este tipo de oxidación; sin embargo, los resultados obtenidos por nosotros y expuestos en las Tablas XXXV a XL no nos permiten detectar que se haya producido fraccionamiento isotópico. Por otro lado, el valor que hemos determinado para A_{ON} (actividad del patrón por gramo de benceno) nos ha conducido a la obtención de edades en concordancia con los valores esperados para las muestras datadas hasta la fecha en este Laboratorio.

Otra cuestión de importancia al poner en funcionamiento un laboratorio de datación es contrastar sus resultados con los obtenidos en otros laboratorios. Este contraste lo hemos realizado datando dos muestras fechadas con anterioridad en el National Physical Laboratory de Teddington, Inglaterra. La concordancia en la fecha dada para la muestra de madera NPL-69 (UGRA-52) es muy buena; sin embargo, en lo que respecta a la muestra de carbón NPL-17 (UGRA-53) no existe coincidencia entre las fechas, razón por la cual se llevó a cabo el análisis de una nueva porción

de muestra, llegándose en esta segunda ocasión a un resultado prácticamente idéntico al encontrado en nuestra primera determinación.

Teniendo en cuenta la concordancia de la fecha para la muestra NPL-69 y la repetitividad de la fecha determinada por nosotros para la muestra NPL-17, consideramos que la comprobación del funcionamiento es positiva; sin embargo, está proyectado realizar más adelante nuevas dataciones de comprobación interlaboratorio, para lo cual se han solicitado muestras a diversos laboratorios extranjeros de datación.

Puesta a punto la técnica de datación por ^{14}C , hemos llevado a cabo la datación concreta de una serie de muestras de turba, procedentes de la Depresión de Padul, y que corresponden a testigos de los sondeos que se especificaron en el apartado 2.12.5 de la presente memoria. Las dataciones obtenidas se encuentran expuestas, como ya se ha indicado anteriormente, en las Tablas LVIII, LXV, LXXIII, LXXXIII, XC, XCVIII, CV y CXV, a partir de las cuales hemos obtenido las gráficas que aparecen en las Figuras 4.1 a 4.8.

A la vista tanto de los datos que aparecen en las Tablas LVII y LXXXIII, como de las representaciones gráficas de los mismos en las Figuras 4.1 y 4.4, hay que señalar el hecho de que los resultados obtenidos para las muestras 24/11, 24/5 y 29/8 son anómalos, por corresponder a sedimentos más profundos edades más recientes que a otros que se encuentran sobre ellos en la misma vertical. Hay que hacer constar también que, ya que en el proceso de preparación y medida de la actividad de dichas muestras no se ha detectado ninguna anomalía, cabe pensar que

probablemente dichos valores anómalos sean debidos a una posible contaminación "in situ" de las mismas, por lo que sería necesario disponer de más cantidad de muestra que permitiera realizar nuevamente su datación. Por todo lo expuesto, se ha considerado oportuno no incluir dichos tres resultados en la presente discusión.

Por otra parte, consideramos interesante poner de relieve el hecho de que los datos obtenidos por nosotros son concordantes con los de estudios realizados anteriormente por otros investigadores (68).

A partir de los datos obtenidos y que se resumen en la Tabla CXX, en el presente estudio se pueden hacer, en primer lugar, una serie de consideraciones de interés que permiten establecer con más precisión la evolución tectónica en el ámbito de la Depresión de Padul en los últimos 30.000 años, es decir en el dominio de la neotectónica.

Con objeto de comparar los resultados obtenidos para los distintos sondeos, en los que se han realizado dataciones, se han representado gráficamente dichos datos en las Figuras 5.8 a 5.11, junto a la localización de los sondeos, dentro de la Turbera. En estas figuras, y sobre las columnas de los sondeos, se han unido los puntos que corresponden a las mismas edades, mediante líneas de distintos trazos para cada edad representada. Los pares de valores de edades y profundidades, a partir de los cuales se han obtenido estas figuras, se han establecido por lectura directa de las gráficas correspondientes a la datación de cada sondeo (Figuras 4.1 a 4.4).

TABLA CXX

RESUMEN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN LA DATACION DE LOS
DISTINTOS SONDEOS ESTUDIADOS

Edad (años BP)	Profundidad (m)							
	GR-24	GR-25	GR-26	GR-29	GR-31	GR-33	GR-35	GR-37
1000	-	-	-	-	-	-	-	-
2000	-	-	-	-	-	-	-	-
3000	-	-	-	-	1'4	-	-	-
4000	2'0	-	3'8	-	2'1	-	-	-
5000	2'8	-	4'7	3'3	2'8	1'8	-	-
6000	4'5	-	5'7	4'1	3'4	2'1	-	-
7000	5'0	-	6'5	5'0	4'1	2'3	-	3'6
8000	5'5	-	11'6	5'8	4'8	2'5	-	3'8
9000	6'1	-	-	6'4	-	2'8	-	3'9
10000	6'3	-	-	6'8	-	-	-	4'0
11000	6'6	-	-	7'1	-	-	-	4'0
12000	6'9	-	-	7'5	-	-	-	4'1
13000	7'2	4'5	-	7'9	-	-	-	4'1
14000	7'4	7'1	-	8'3	-	-	-	4'1
15000	7'7	12'7	-	8'6	-	-	-	4'2
16000	-	14'9	-	9'0	-	-	5'1	4'2
17000	-	17'0	-	9'3	-	-	5'8	4'2
18000	-	19'3	-	9'5	-	-	5'9	4'3
19000	-	-	-	9'7	-	-	6'0	4'3
20000	-	-	-	10'0	-	-	6'1	4'4
21000	-	-	-	10'2	-	-	6'2	4'4
22000	-	-	-	10'4	-	-	6'2	4'4
23000	-	-	-	10'6	-	-	6'3	4'5
24000	-	-	-	10'9	-	-	6'4	4'6
25000	-	-	-	11'1	-	-	6'5	4'9
26000	-	-	-	11'4	-	-	6'6	5'1
27000	-	-	-	11'6	-	-	6'7	5'2
28000	-	-	-	11'8	-	-	6'8	5'2
29000	-	-	-	12'0	-	-	6'9	5'3
30000	-	-	-	12'3	-	-	7'0	5'4

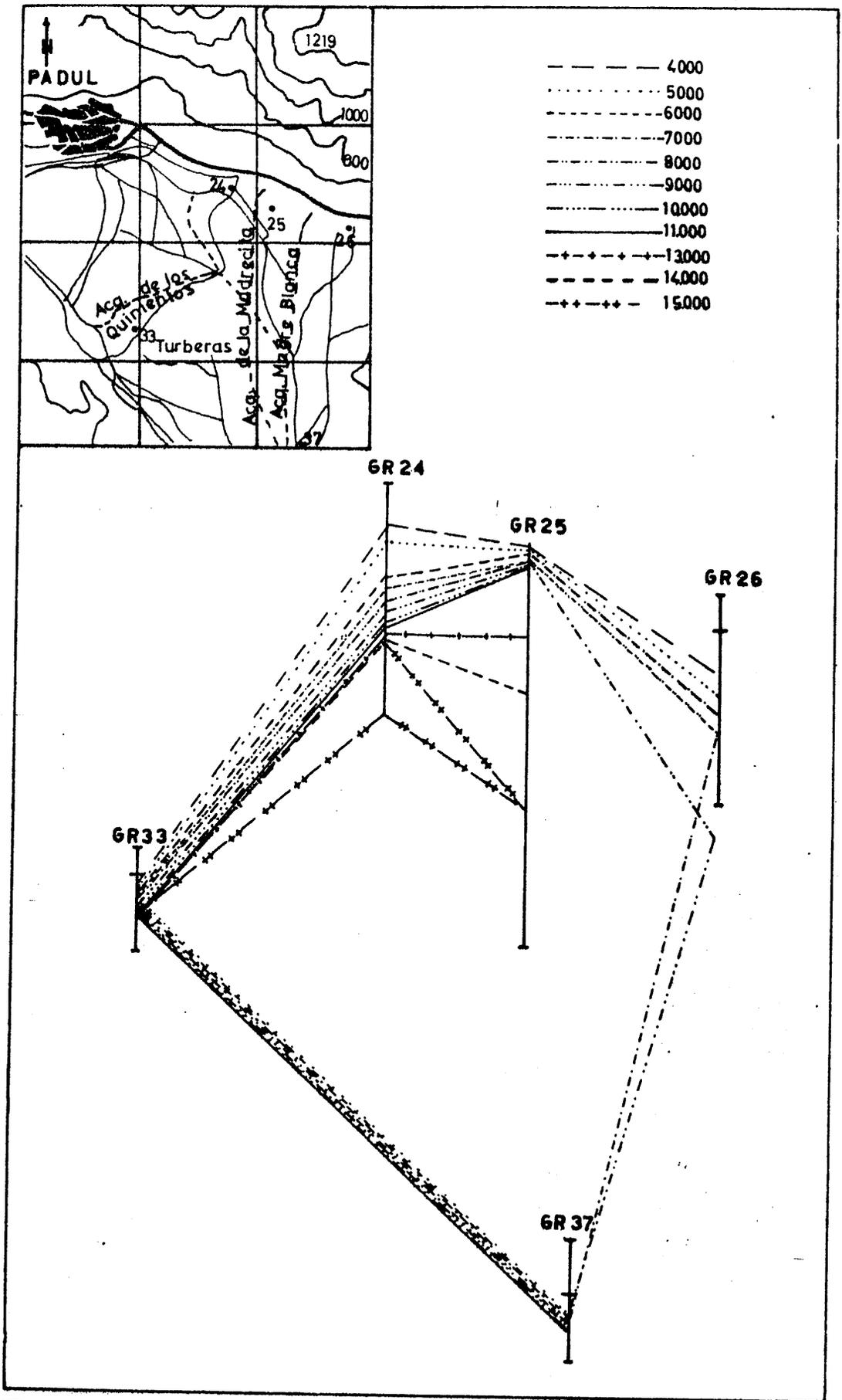


FIGURA 5.8. - Líneas isocronológicas de los sondeos periféricos del área estudiada y mapa de situación.

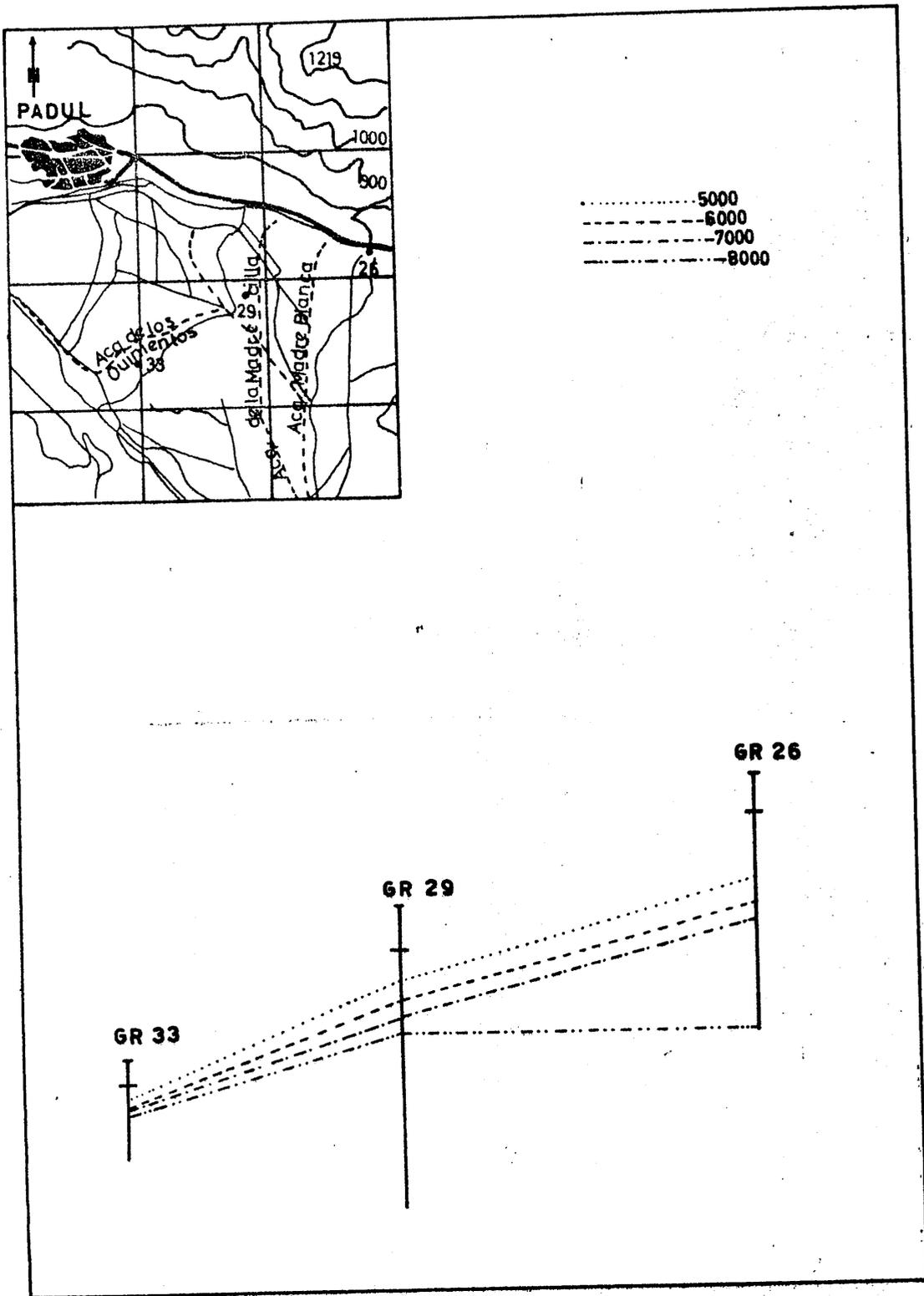


FIGURA 5.9.- Líneas isocronológicas de los sondeos GR-33, Gr-29 y GR-26, y mapa de situación.

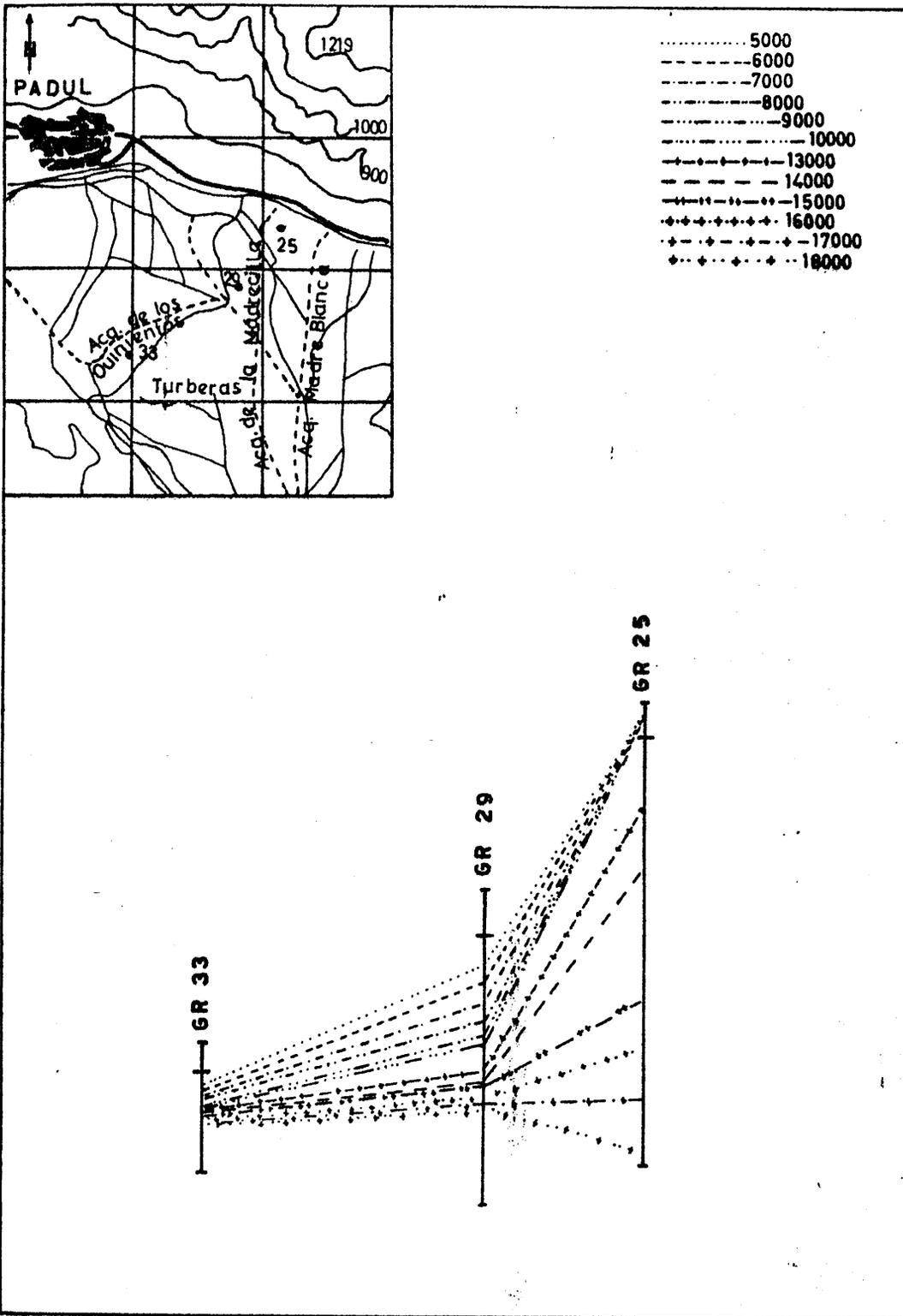


FIGURA 5.10.- Líneas isocronológicas de los sondeos GR-33, GR-29 y GR-25, y mapa de situación.

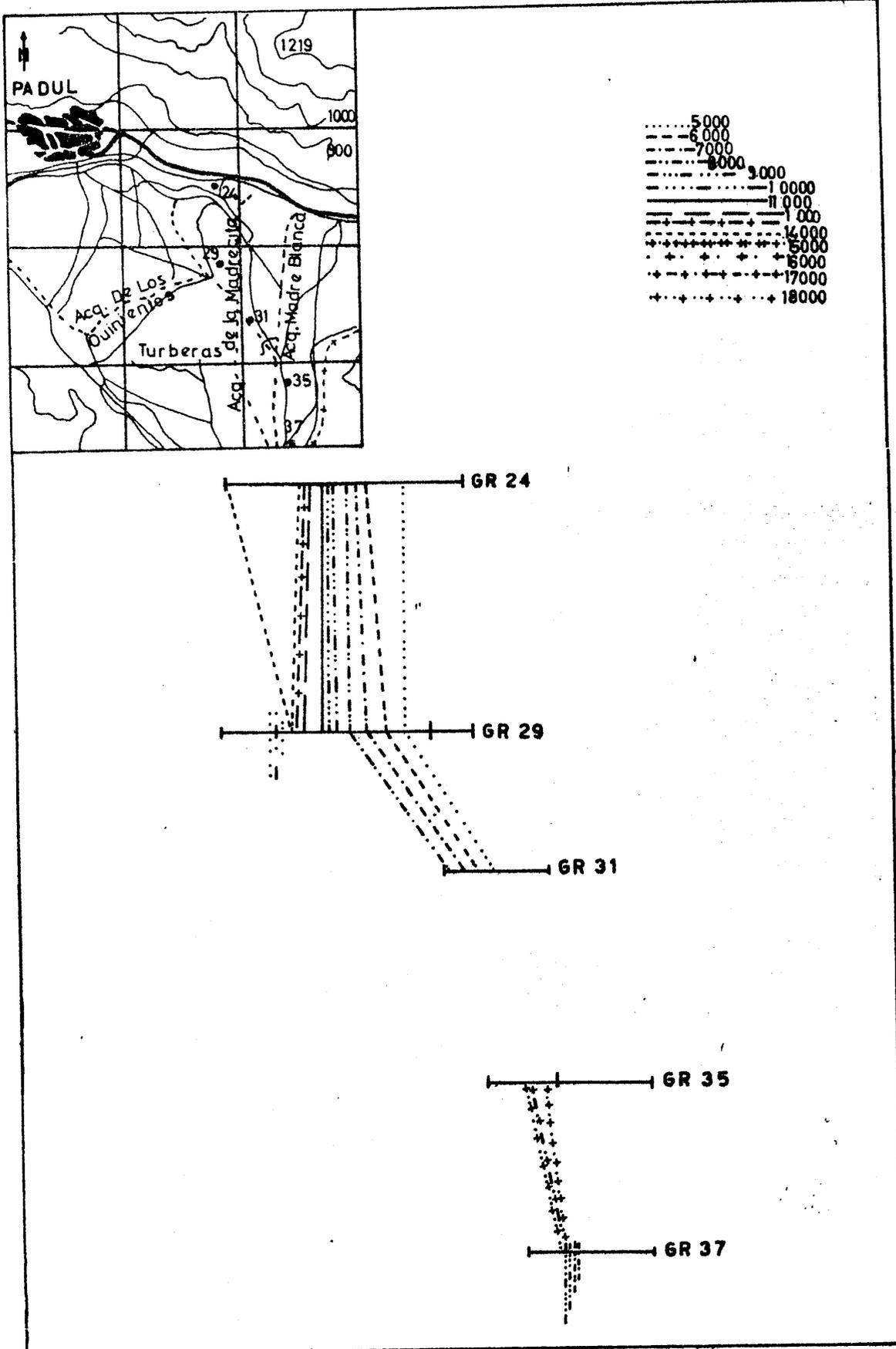


FIGURA 5.11.- Líneas isocronológicas de los sondeos GR-24, GR-29, GR-31 GR-35 y GR-37 y mapa de situación.

A partir de la observación de las citadas Figuras 5.8 y 5.11 pueden establecerse una serie de hechos que vamos a señalar.

En primer lugar se constata que en el sector meridional de la turbera (sondeo GR-37) el espesor de sedimentos depositados es muy reducido en comparación con lo que se observa en el sector más septentrional (sondeos GR-24, GR-25 y GR-26); es decir, la serie sedimentológica está más condensada al Sur que al Norte, lo que pone de manifiesto una subsidencia más acusada en este sector septentrional.

Esto se constata especialmente en los materiales más antiguos, del sector septentrional, con un ritmo acelerado de depósito durante el periodo correspondiente. Hay que destacar que el sondeo GR-25 se localiza en la proximidad del denominado Manantial del Ojo Oscuro, en el cual se encuentra, en el momento actual, la mayor surgencia de agua de toda la Depresión de Padul, surgencia que se justificaría por localizarse sobre un sector de tectónica más activa, posiblemente reflejado por esta mayor subsidencia.

Si consideramos periodos más recientes, se puede observar cómo el ritmo de depósito en el sondeo GR-25 se hace mucho menos intenso, al tiempo que se incrementa en los sondeos GR-24 y GR-26, en los cuales, para el mismo periodo de tiempo, el espesor de sedimentos acumulados es mucho mayor. Esto parece que debe interpretarse como consecuencia de hundimientos diferenciales en los compartimientos en los que se individualiza la fosa (tectónica de bloques).



Si tenemos en cuenta que las condiciones de sedimentación ó de formación de turba tienen lugar para espesores similares de la lámina de agua, es de suponer, en base a los hechos indicados anteriormente, que las variaciones constatadas en el espesor de sedimentos correspondan a anomalías en el hundimiento del bloque correspondiente. En estas condiciones se puede señalar que en la cuenca se produce un hundimiento mucho más acusado de la parte septentrional que de la parte meridional. Este hecho es coherente con la geología estructural de la depresión, ya que en las fallas del borde noreste se observa mucha más actividad que en las del suroeste (100) . Por otra parte, se evidencian hundimientos diferenciales de bloques, dentro de la propia Depresión.

Con objeto de analizar, con más detalle, las secuencias de deposición de sedimentos, anteriormente reseñadas, se llevó a cabo la representación gráfica de las velocidades de sedimentación correspondientes a cada intervalo de 1000 años, para todo el período de tiempo abarcado en el presente estudio que se encuentra en la Figura 5.12. Los datos, que aparecen en la Tabla CXXI, se obtuvieron, también en esta ocasión, por interpolación directa sobre las gráficas de la datación de los sondeos (Figuras 4.1 a 4.8).

A partir de la citada Figura 5.12 pueden hacerse otras consideraciones de interés, con respecto a la evolución geológica de esta fosa tectónica. En efecto, hay un período que abarca hasta los 18.000 años BP, en el que la sedimentación es muy homogénea prácticamente en todo el ámbito estudiado, manteniéndose la velocidad de formación de sedimentos por

TABLA CXXI

VELOCIDADES DE SEDIMENTACION CORRESPONDIENTES A INTERVALOS
DE 1000 AÑOS

Intervalo de tiempo (años BP)	Velocidad de sedimentación (m m/año)							
	GR-24	GR-25	GR-26	GR-29	GR-31	GR-33	GR-35	GR-37
30000-29000	-	-	-	0'20	-	-	0'09	0'03
29000-28000	-	-	-	0'20	-	-	0'09	0'03
28000-27000	-	-	-	0'20	-	-	0'09	0'03
27000-26000	-	-	-	0'20	-	-	0'09	0'03
26000-25000	-	-	-	0'20	-	-	0'09	0'20
25000-24000	-	-	-	0'20	-	-	0'09	0'30
24000-23000	-	-	-	0'20	-	-	0'09	0'10
23000-22000	-	-	-	0'20	-	-	0'09	0'03
22000-21000	-	-	-	0'20	-	-	0'09	0'03
21000-20000	-	-	-	0'20	-	-	0'09	0'03
20000-19000	-	-	-	0'30	-	-	0'10	0'04
19000-18000	-	-	-	0'30	-	-	0'10	0'04
18000-17000	-	2'20	-	0'30	-	-	0'10	0'04
17000-16000	-	2'20	-	0'30	-	-	0'70	0'04
16000-15000	-	2'20	-	0'40	-	-	0'70	0'04
15000-14000	0'30	5'60	-	0'40	-	-	-	0'04
14000-13000	0'30	2'60	-	0'40	-	-	-	0'04
13000-12000	0'30	2'60	-	0'40	-	-	-	0'04
12000-11000	0'30	-	-	0'40	-	-	-	0'04
11000-10000	0'30	-	-	0'40	-	-	-	0'04
10000- 9000	0'20	-	-	0'40	-	-	-	0'10
9000- 8000	0'60	-	-	0'60	-	0'30	-	0'10
8000- 7000	0'50	-	5'10	0'80	0'70	0'30	-	0'10
7000- 6000	0'50	-	0'90	0'80	0'70	0'30	-	0'10
6000- 5000	1'70	-	0'90	0'80	0'70	0'30	-	-
5000- 4000	0'80	-	0'90	-	0'70	0'60	-	-
4000- 3000	-	-	-	-	0'70	-	-	-
3000- 2000	-	-	-	-	0'70	-	-	-
2000- 1000	-	-	-	-	-	-	-	-

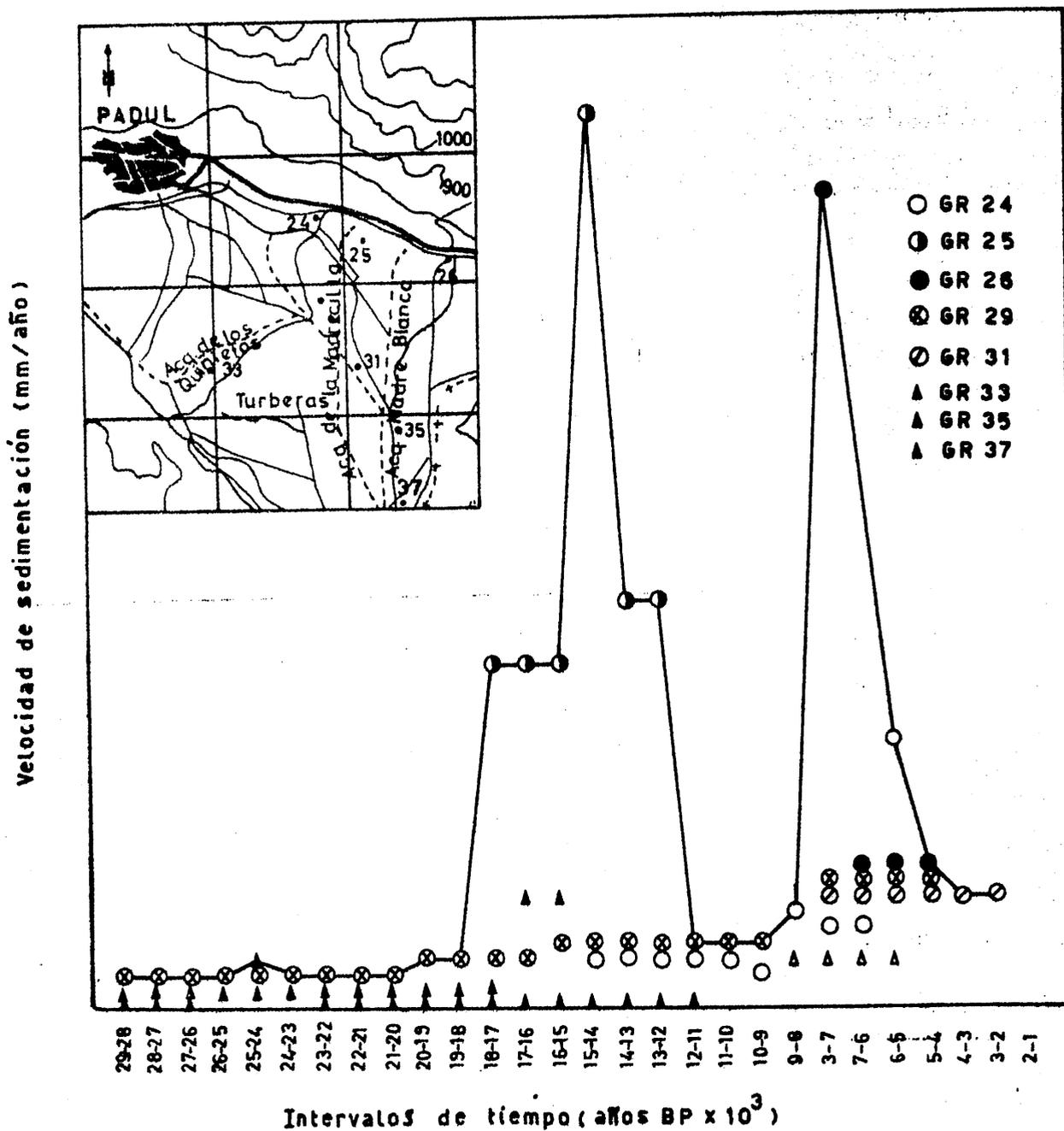


FIGURA 5.12.- Variación de la velocidad de sedimentación a lo largo del tiempo en los distintos sondeos estudiados.

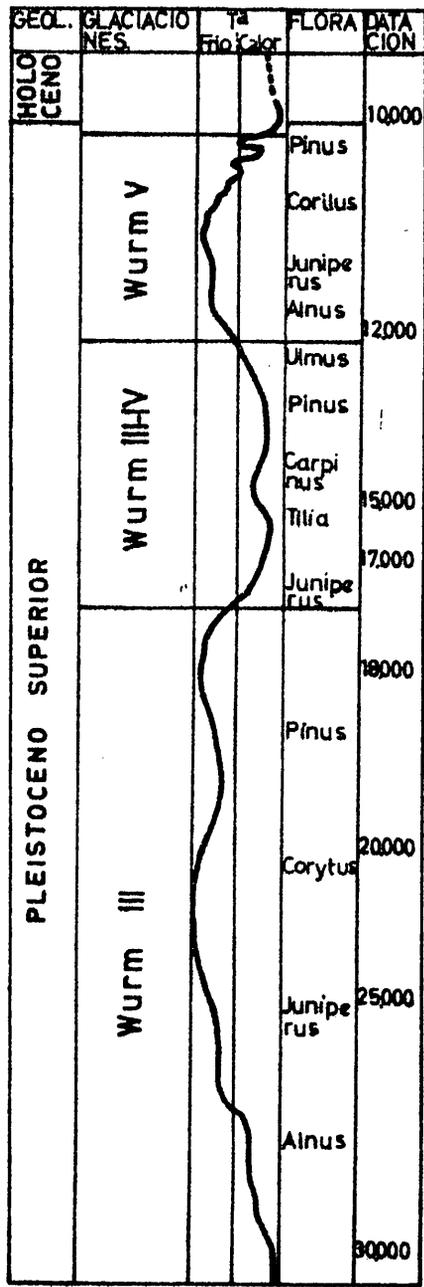


FIGURA 5, 13. - Curva climatológica de Chaline.

debajo de 0'2 mm/año. Este período se corresponde, de acuerdo con la curva climática de Chaline (100) que se presenta en la Figura - 5.13, con el período glacial Würm III .

La coincidencia observada hace pensar que, ó bien las condiciones climáticas registradas durante este período no son favorables - para el depósito ó para la formación de turba, ó bien que en dicho período se encuentra atenuada la actividad tectónica subsidente, sin que se produzca hundimiento de la cuenca. Ambos hechos, es decir, la no deposición y el no hundimiento, pueden también ser simultáneos.

Otro período que queda netamente diferenciado, en cuanto a la formación de sedimentos, es el período comprendido entre los 12000 y los 18000 años BP . En esta etapa se registra, en general, una actividad de depósito más intensa que en la inmediatamente anterior; climáticamente, este período viene a corresponderse con el interglacial Würm - III-IV, según la ya citada curva climática.

Se puede pensar que en este período las condiciones climáticas fueron muy favorables para la formación de turba, ó que durante él se produjo una subsidencia que hizo posible la acumulación de estos carbones, especialmente en el sector septentrional de la depresión.

Se observa, a continuación , en la citada Figura 5.12 , otro período, que se sitúa en antigüedades comprendidas entre los 8000 y los 12000 años BP, en el que se constata de nuevo una reducción en la deposición de materiales, y que coincide con el período glacial Würm IV. Esto haría suponer las mismas condiciones señaladas anteriormente para el - Würm III.

El cuarto período que cabe diferenciar, dentro del período de registro estudiado, es el que se extiende entre los 2000 y los 8000 años BP . En este período hay una deposición más intensa, aunque irregular, de unos puntos a otros, y se corresponde con el actual período interglacial.

Todos los hechos anteriormente observados ponen de manifiesto una serie de circunstancias, que se resumen a continuación.

En primer lugar, la actividad tectónica de este sector, del que se presenta en la Figura 5.14 un esquema estructural (101) y en la Figura 5.15 el corte transversal correspondiente a la Depresión de Padul, no se detiene en el Pleistoceno sino que, según los datos constatados, continúa hasta los tiempos actuales. De acuerdo con los trabajos de Santanach y Sanz de Galdeano (99, 101), hay certeza de movimientos tectónicos verticales en el sector, que se extiende desde el Neógeno hasta el Pleistoceno, con un desplazamiento en la vertical de 800 m.

Es de destacar que si bien se sospechaba que la actividad tectónica de la fosa había continuado, sin embargo, no existía ninguna constatación cuantitativa de dicha actividad, la cual queda puesta de manifiesto en el presente trabajo.

Por otro lado, a la vista del distinto comportamiento reflejado en las verticales de unos sondeos con respecto a otros, se puede evidenciar la estabilidad del sector meridional, respecto a la mayor actividad subsiden

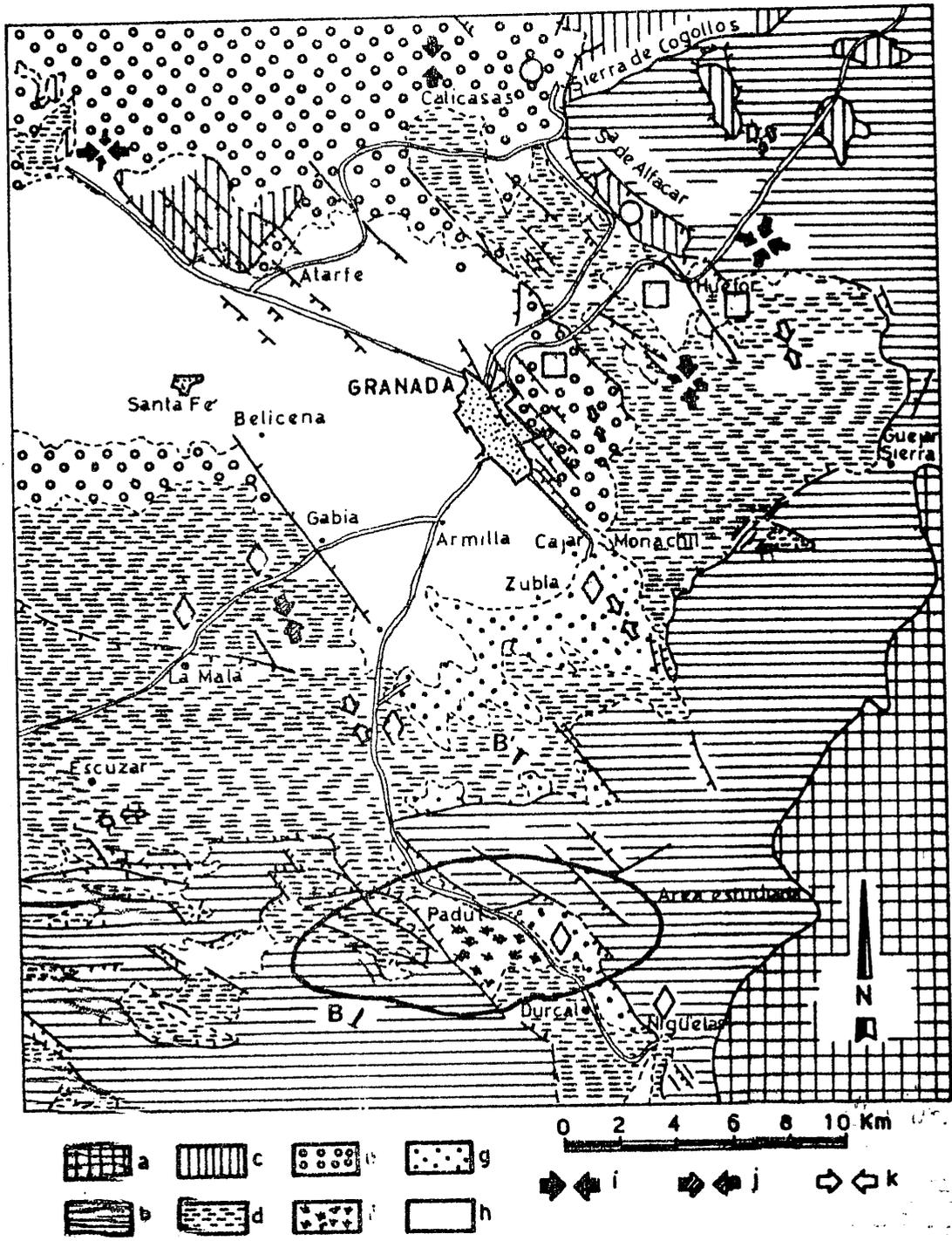


FIGURA 5.14. - Esquema estructural del sector oriental de la Depresión de Granada (según Santanach y col (10)). a) Nevado-filabride. b) Alpujárride y maláquide. c) Subbético y dorsal. d) Mioceno superior. e) Plioceno y cuaternario antiguo. f) Turbera de Padul (plioceno y cuaternario). g) Pleistoceno; superior?. h) Holoceno. i) Direcciones de compresión cuaternarias deducidas en cantos estriados. j) Idem a partir de pliegues en materiales messinenses. k) Idem a partir de fallas en materiales cuaternarios.

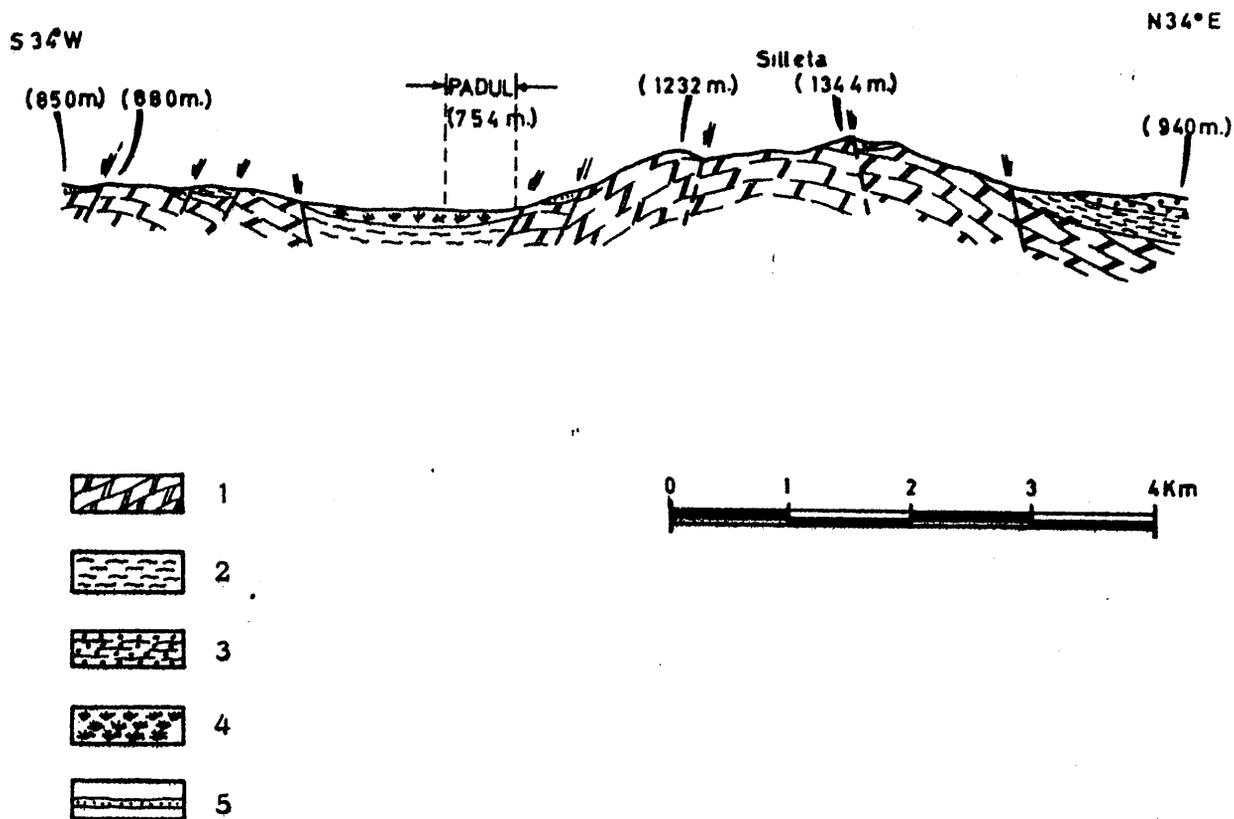


FIGURA 5.15. - Corte transversal en la Depresión de Padul señalado como BB' en la Figura 5.14 (según Santanach y col (10)). 1, Alpujarride. 2, Limos (totornense). 3, Block-formation. 4, Turberas del Padul. 5, Cuaternario.

te del sector septentrional, lo cual , como ya se ha indicado, está de acuerdo con los datos estructurales del sector (100).

Se puede señalar, asimismo, que dadas las diferencias en espesores, en sondeos próximos, es necesario invocar una tectónica - de bloques en los cuales, en el sustrato, hay hundimientos diferenciales de unos sectores respecto de otros, y esta actividad, a lo largo del tiempo, sufre también variaciones, ya que unos bloques se hundan con mayor rapidez en unas etapas que otros.

Finalmente, esta investigación atestigua que, dentro de este área, hay una tectónica activa, la cual debe tenerse en cuenta a la hora de estimar los riesgos sísmicos en ella, máxime si tenemos en cuenta que, para un futuro inmediato, está prevista la realización de una gran explotación minera a cielo abierto.

De todo lo expuesto en el presente capítulo y en los anteriores, podemos considerar que esta metodología de trabajo aporta datos de interés en un estudio geológico estructural regional, y puede ser una técnica valiosa en las investigaciones que se llevan a cabo en el ámbito de la neotectónica.

La técnica de datación, empleada en el presente estudio, sería utilizable, indudablemente, para seguir la evolución de otras áreas que reúnan características semejantes a las del sector estudiado.

VI.- CONCLUSIONES



VI. - CONCLUSIONES

A partir de los resultados que se han expuesto referentes a la instalación y puesta a punto de un sistema de datación por ^{14}C , basado en la medida de actividades por centelleo líquido, y utilizando los datos obtenidos en el estudio del contenido en ^{14}C de los distintos tipos de muestras analizadas (turba, madera, ácido oxálico, etc.), se han coordinado nuestros resultados y observaciones con los datos encontrados en la bibliografía, lo que nos ha permitido llegar, entre otras, a las siguientes conclusiones :

- 1ª. - Se ha conseguido la instalación y puesta a punto de un sistema para datación por ^{14}C , que utiliza la transformación de la muestra problema en benceno, para la posterior medida de la actividad de este benceno mediante un sistema de centelleo líquido.
- 2ª. - Se ha realizado un estudio estadístico de los rendimientos obtenidos para los distintos procesos de transformación, encontrándose que los diversos factores que pueden afectar a dichos procesos están bien controlados, pudiendo establecerse que las oscilaciones observadas en dichos rendimientos caen dentro de límites estadísticos aceptables.
- 3ª. - En nuestras condiciones experimentales hemos obtenido los siguientes rendimientos medios para las diferentes transformaciones :
 - 83'9% para la transformación de dióxido de carbono a acetileno.
 - 81'6% para la trimerización del acetileno a benceno.

El rendimiento global medio del paso de dióxido de carbono a benceno es, por lo tanto del 68'5%. Este rendimiento puede considerarse como muy satisfactorio en este tipo de transformaciones.

- 4ª. - Para la medida de la actividad de las muestras no ha sido preciso - disminuir el voltaje del detector para la eliminación de las interferencias debidas al tritio, lo que ha sido satisfactoriamente resuelto mediante el simple empleo de un discriminador de impulsos situado convenientemente.
- 5ª. - En nuestras condiciones de medida, la eficiencia de contaje óptima para el ^{14}C es del 70%, con un factor de mérito de 500.
- 6ª. - Hemos comprobado que, efectivamente, y según cabía esperar, - durante el proceso de síntesis del benceno no se produce fraccionamiento isotópico que afecte apreciablemente a las medidas de la actividad de las muestras.
- 7ª. - No se ha observado contaminación de las muestras por carbono moderno, ni durante su preparación previa ni durante el proceso posterior de síntesis de benceno.
- 8ª. - Se ha realizado un calibrado de la técnica de datación, utilizando - muestras datadas anteriormente en otro laboratorio, habiéndose - obtenido resultados en concordancia con los valores esperados para las citadas muestras.

- 9ª. - Se ha realizado un estudio geocronológico del ámbito de la Depresión de Padul mediante el análisis de ^{14}C de muestras de turbas, pudiendo establecerse que la técnica de datación empleada por nosotros puede ser utilizada para seguir la evolución de áreas geológicas análogas a los yacimientos de turba estudiados .
- 10ª. - Hemos comprobado que los datos obtenidos son concordantes con los de estudios realizado anteriormente por otros investigadores. Estos datos permiten establecer con más precisión la evolución tectónica en el ámbito de la Depresión de Padul en los últimos 30.000 años.
- 11ª. - Se ha podido constatar que, en el área estudiada, la serie sedimentológica está más condensada al Sur que al Norte, lo que pone de manifiesto una subsidencia más acusada en el Norte (sector septentrional).
- 12ª. - Se ha podido comprobar la existencia de variaciones en el ritmo de depósito de unos sondeos a otros. Esto hace pensar en una tectónica de bloques en cuyo sustrato hay hundimientos diferenciales de unos sectores respecto de otros; esta actividad, a lo largo del tiempo , sufre variaciones, ya que unos bloques se hundan con mayor rapidez en unas etapas que otros.
- 13ª. - Los datos obtenidos nos han permitido establecer la existencia de un período de tiempo que abarca hasta los 18.000 años BP, en el que la sedimentación es muy homogénea prácticamente en todo el ámbito estudiado. Este período de tiempo corresponde con el glaciar Würm III.

Se ha podido establecer asimismo otro período de tiempo - el comprendido entre los 12.000 y los 18.000 años BP- en el que se registra una actividad de depósito más intensa; este período viene a corresponderse con el interglacial Würm III-IV.

Un nuevo período de tiempo, en el que se constata una reducción en la deposición de materiales, es el que se ha podido situar - entre los 8.000 y los 12.000 años BP; este período se corresponde con el glaciar Würm IV.

- 14ª. - Se ha observado igualmente un último intervalo de tiempo en el que se registra una deposición más intensa, aunque irregular de unos puntos a otros, es el período de tiempo situado entre los 2.000 y los 8.000 años BP y que se corresponde con el actual período interglacial.
- 15ª. - De acuerdo con las conclusiones anteriores, la coincidencia observada entre las condiciones climáticas y el ritmo de formación de sedimentos hace pensar que, durante las épocas glaciares, las condiciones no son favorables para el depósito de turba, ó bien que en estos períodos se encuentra atenuada la actividad tectónica subsidente, sin que se produzcan hundimientos en la cuenca mientras que durante los periodos interglaciares (en los que se produjo una mayor sedimentación) las condiciones para la formación ó deposición de la turba fueron muy favorables ó bien que durante ellos se produjo una subsidencia que hizo posible la acumulación de estos carbones, especialmente en el sector septentrional de la Depresión.

16ª.- Se ha podido poner de manifiesto, de forma cuantitativa, la actividad tectónica de la fosa, comprobándose así que según se sospechaba, la actividad de este sector no se detuvo en el Pleistoceno, sino que continúa hasta los tiempos actuales.

17ª.- El distinto comportamiento detectado en las verticales de unos sondeos con respecto a otros, pone en evidencia la estabilidad del sector meridional, respecto a la mayor actividad subsidente del sector septentrional, lo cual está de acuerdo con los datos estructurales del sector.

La tectónica activa de este area, puesta de manifiesto por esta investigación, ha de tenerse en cuenta a la hora de estimar los riesgos sísmicos en ella, máxime si tenemos en cuenta que, para un futuro inmediato, está prevista la realización de una gran explotación minera de la misma a cielo abierto.

18ª.- Finalmente, podemos considerar que esta metodología de trabajo aporta datos de interés en un estudio geológico estructural regional y puede ser una técnica valiosa en las investigaciones que se llevan a cabo en ámbito de la neotectónica.

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

VII. - BIBLIOGRAFIA

VII. - BIBLIOGRAFIA

- (1). - RUTHERFORD, E. ; Radioactive transformations. Charles Senbner's sons, New York (1906)
- (2). - BOLTWOOD, B. ; Am. Jour. Sci. ; ser 4, 23, 77 (1907)
- (3). - WICKMAN, F. E. ; Tek. Tid., 73, 37 (1943)
- (4). - GOODMAN, C., EVANS, R. D. ; Bull. Geol. Soc. Am. ; 52, 491 (1941)
- (5). - HAHN y col. ; Chem. Ztg. ; 67 (5-6), 55 (1943)
- (6). - ALDRICH, L. T., NIER, A. G. ; Phys. Rev. ; 74, 876 (1948)
- (7). - JEFFREY, H. ; Am. Geophys. ; 6, 10 (1950)
- (8). - GOENNENWEIN, F. ; Phys. Unserer Zeit. ; 3 (3), 81 (1972)
- (9). - KURIE, F. N. D. ; Phys. Rev. ; 45, 904 (1934)
- (10). - BONNER, T. W., BRUBAKER, W. M. ; Phys. Rev. ; 48, 469 (1935)
- (11). - BONNER, T. W., BRUBAKER, W. M. ; Phys. Rev. , 49, 223 (1936)
- (12). - BURCHAM, W. E, GOLDHABER, M. ; Proc. Camb. Phil. Soc. ; 32, 632 (1936)

- (13). - YOST, D., RIDENOUR, L., SHINOHARA, K.; J. Chem. Phys.; 3, 133, (1938)
- (14). - JOHNSON, C.H., BARSCHALL, H.H.; Phys. Rev.; 80, 819 (1950)
- (15). - CORNOG, R., LIBBY, W.F.; Phys. Rev.; 59, 1046 (1941)
- (16). - KORFF, S.A.; Terrestrial Magnetism and atmospheric electricity (1940)
- (17). - LIBBY, W.F.; Phys. Rev.; 69, 671 (1946)
- (18). - ANDERSON, E.C. y col.; Science, 105, 576 (1947)
- (19). - ANDERSON, E.C. y col.; Phys. Rev.; 72, 931 (1941)
- (20). - GROSSE, A.V. y col.; Science; 113, 1 (1951)
- (21). - LIBBY, W.F.; Datación Radiocarbónica. Ed. Labor, Barcelona (1970)
- (22). - CRANE, H.R.; Comunicación privada a W.F. Libby (1954)
- (23). - BARKER, H.; Nature, 172, 631 (1953)
- (24). - BURKE, W.H., MEINSHEIN, W.G.; Rev. Scient. Instrum.; 26, 1137 (1955)

- (25). - NYDAL, R.; Rev. Scient. Instrum.; 33, 1313, (1962)
- (26). - KULP, J.L., TRYON, L.E.; Rev. Scient. Instrum.; 23, 296 (1952)
- (27). - PEREZ MODREGO, S., PLATA BEDMAR, A.; Radiaciones Ionizantes. Ed. Artes gráficas. Lang y Co. Madrid (1965)
- (28). - TAMERS, M.A.; Geochim. and Cosmochim. Acta; 24, 266 (1961)
- (29). - TAMERS, M.A.; Molecular Crystals; 4, 261 (1968)
- (30). - HEDGES, R.E.M.; Nature, 281, 19 (1979)
- (31). - STUIVER, M.; Science, 202, 881 (1978)
- (32). - ARNOLD, J.R., LIBBY, W.F.; Science, 110, 678 (1949)
- (33). - DE VRIES, H.C.; Proc. K. Ned. Akad. Wetensch.; B, 61, 94 (1958)
- (34). - BROECKER, W.S., OLSON, E.A., BIRD, J.; Nature, 183, 1582
(1959)
- (35). - WILLIS, E.H., TAUBER, H., MUNICH, K.O.; Radiocarbon, 2, 1 (1960)
- (36). - LIBBY, W.F.; Science; 140, 278 (1963)
- (37). - WOOD, L., LIBBY, W.F.; Isotopic and Cosmic Chemistry, 205 (1963)

- (38). - DAMON, P. E.; Radiocarbon Variations and Absolute Chronology;
571-594, Edited by I. U. Olsson, Wiley Interscience Division,
John Wiley and Sons, New York (1970)
- (39). - STUIVER, M.; Science, 149, 533 (1965)
- (40). - SUESS, H. E.; Radiocarbon Variations and Absolute Chronology ,
303-312, Edited by I. U. Olsson, Wiley Interscience Division,
John Wiley and Sons, New York (1970)
- (41). - STUIVER, M.; Nature, 273, 271 (1978)
- (42). - STUIVER, M.; Jour. Geophys. Res., 66, 273 (1966)
- (43). - SUESS, H. E.; Metereological Monographs (1966)
- (44). - LIBBY, L. M., LUKENS, H. R.; Jour. Geophys. Res., 78, 5902(1973)
- (45). - FLEISCHER, R. L., PLUMER, J. A., CROUCH, K.; Jour. Geophys.
Res., 79, 5013 (1974)
- (46). - OTTAWAY, B., OTTAWAY, J. H.; Nature 250, 407 (1974)
- (47). - BARBETTI, M. F., McELHINNY, M. W.; Nature, 239, 327 (1972)
- (48). - BARBETTI, M. F., McELHINNY, M. W.; Phil. Trans. R. Soc., 281
515 (1976)

- (49). - HUXTABLE, J., AITKEN, M. J.; Nature, 265, 40 (1977)
- (50). - SUESS, H. E.; Proc. Conf. on Nuclear Processes in Geologic Settings, 52 (1953)
- (51). - LABEYRIE, J.; La Recherche, 7, 1036 (1976)
- (52). - NYDAL, R.; Nature, 200, 212 (1963)
- (53). - BROECKER, W. S. y col.; Science, 130, 331 (1959)
- (54). - SUESS, H. E.; Radioactive Dating and Methods of Low-Level Counting. IAEA, Vienna (1967)
- (55). - STUIVER, M., SUESS, H. E.; Radiocarbon, 8, 534 (1966)
- (56). - PEARSON y col.; Nature, 270, 25 (1977)
- (57). - CLARK, M., RENFREW, C.; Nature, 243, 266 (1973)
- (58). - CAIN, W. F., SUESS, H. E.; Jour. Geophys. Res.; 81, 3688 (1976)
- (59). - STUIVER, M.; Nature, 228, 454 (1970)
- (60). - CRAIG, H.; Jour. of Geology, 62, 115 (1954)
- (61). - STUIVER, M., POLACH, H. A.; Radiocarbon, 19, 355 (1977)

- (62). - Fifth Radiocarbon Dating Conference, Cambridge (1962)
- (63). - 9th International Conference on Radiocarbon Dating. Los Angeles.
(1976)
- (64). - GODWIN, H.; Nature, 195, 984 (1962)
- (65). - FERNANDEZ-RUBIO, R., PULIDO BOSCH, A.; Problemas hidrogeológicos que afectan a la explotación de la turbera de Padul. SIAMOS, Granada, 1, 125 (1978)
- (66). - PULIDO BOSCH, A.; Aportación al conocimiento de la hidrogeología de los Alpujarrides y sus bordes en el extremo occidental de Sierra Nevada; Dpto. de Hidrogeología. Facultad de - Ciencias. Granada (1979)
- (67). - MENENDEZ AMOR, J., FLORSCHUTZ, F.; Geol. Mijnbouw, 131
(1962)
- (68). - MENENDEZ AMOR, J., FLORSCHUTZ, F.; Bol. Real Soc. Hist .
Nat., 62, 251 (1964)
- (69). - VILLEGAS MOLINA, F.; El Valle de Lecrín; Instituto de Geografía Aplicada del Patronato "Alonso de Herrera". Granada.
(1972)
- (70). - BURLEIGH, R.; Comunicación personal

- (71). - NOAKES, J. E., KIM, S. M., STIPP, J. J.; Proceeding of the Sixth International Conference Radiocarbon and Tritium Dating; 68 (1965)
- (72). - PIETIG, Von F., SCHARPENSEEL, H. W.; Atompraxis, 12, 95 (1966)
- (73). - CALLOW, W. J., BAKER, M. J., HASSALL, H. I.; Radiocarbon, 7 156 (1965)
- (74). - CALLOW, W. L., BAKER, M. J., PRITCHARD, D. H.; Radiocarbon, 5, 34 (1963)
- (75). - Datos suministrados por ENDESA, Empresa Nacional de Electricidad S. A.
- (76). - SWITSUR, V. R.; 8th International Conference on Radiocarbon Dating; 1, 120 (1972)
- (77). - BARKER, H.; Nature, 221, 49, (1969)
- (78). - SWITSUR, V. R., HALL, M. A. and WEST, R. G.; Radiocarbon, 12 590 (1970)
- (79). - VALASTRO y col.; Radiocarbon, 19, 375 (1977)
- (80). - GREY, D. C. y col.; Radiocarbon, 11, 1 (1969)
- (81). - SUCESS, H. E.; Science, 120, 5, (1954)

- (82). - ARROL, W. J., GLASCOCK, R.; Nature, 159, 810 (1947)
- (83). - POLACH, H. A., STIPP, J. J.; Int. J. Appl. Radiat. Isotopes, 18,
359 (1967)
- (84). - TAMERS, M. A.; Radiocarbon, 11, 396 (1969)
- (85). - WILLIAMS, E. T.; Radiocarbon, 19, 1, (1977)
- (86). - BURLEIGH, R.; Liquid Scintillation Counting, 2, 139 (1971)
- (87). - NOAKES, J. E. y col . ; Geochim. Cosmochim. Acta, 27, 797 (1963)
- (88). - PEARSON, G. W.; Radiocarbon, 21, 1 (1979)
- (89). - BLAS, L.; Agenda del Químico, 3ª Edición, Ed. Aguilar, Madrid
(1963)
- (90). - Dato suministrado por el Observatorio Meteorológico de la Univer-
sidad de Granada.
- (91). - N. B. S. Technical News Bulletin, Octubre (1963)
- (92). - OVERMAN, R. T., CLARK, H. M.; Radioisotope Techniques . -
McGraw-Hill Book Company, Inc. (1960)
- (93). - FAIRES, R. A., PARKS, B. H.; Radioisotope Laboratory Techniques.
Butterworth. London (1973)

- (94). - OLSSON, I. U. y col.; Radiocarbon, 3, 81 (1961)
- (95). - LACROIX, Y.; Analyse chimique. Masson et Cie. Paris (1962)
- (96). - GREY, D. C. y col.; Radiocarbon, 11, 11 (1969)
- (97). - POLACH, H. A., KRUEGER, H. G.; Royal Soc. New Zealand Proc.
2, H 121, (1972)
- (98). - VALASTRO, S., LAND, L. S., VARELA, A. G.; Radiocarbon, 19,
375 (1977)
- (99). - SANZ DE GALDEANO, C.; Reunión sobre la geodinámica de la Cor-
dillera Bética y Mar de Alborán, 197, (1976)
- (100). - CHALINE, J.; Le Quaternaire. Ed. Doin, Paris (1972)
- (101). - SANTANACH, P. F., SANZ DE GALDEANO, C., BOUSQUET, J. C.;
Boletín Geológico y Minero, 417, T. XCI-II, (1980)

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.



Biblioteca Universitaria de Granada



01066941