

Datación mediante radiocarbono de manuscritos medievales de la Universidad de Sevilla

F. Javier Santos, Isabel Gómez-Martínez, Manuel García-León

Centro Nacional de Aceleradores (CNA), Avda. Thomas Alva Edison 7, Isla de la Cartuja, 41092 Sevilla.

1. Introducción

Durante los últimos años se ha estado poniendo a punto en el Centro Nacional de Aceleradores (CNA, ubicado en la Isla de la Cartuja, Sevilla) la instalación SARA (del inglés Spanish Accelerator for Radionuclide Analysis). El CNA es un centro mixto del CSIC, Junta de Andalucía y la Universidad de Sevilla que está declarado como Instalación Científico-Técnica Singular (ICTS) por el Ministerio de Ciencia e Innovación. SARA es un equipo de Espectrometría de Masas con Acelerador (AMS, del inglés Accelerator Mass Spectrometry), diseñado, entre otras posibilidades, para la datación por radiocarbono de muestras de interés histórico. Es la primera instalación de estas características que se pone en marcha en España. Se espera que, entre los servicios que presta el CNA a la sociedad, la datación por ^{14}C y AMS vaya teniendo una importancia creciente.

En este artículo presentamos algunos de los primeros resultados científicos obtenidos por SARA. Se trata de la datación de once muestras de pergamino y papel procedentes de manuscritos medievales pertenecientes al Fondo Antiguo de la Biblioteca de la Universidad de Sevilla. El objetivo del trabajo era doble. Por un lado, se trataba de algunas de las primeras muestras reales y desconocidas tratadas íntegramente en el CNA y datadas por AMS en la instalación SARA. Por otro lado, por supuesto, se trataba de obtener información útil sobre los propios manuscritos, bien para corroborar las fechas manejadas por los estudios paleográficos previos, o –si fuera el caso- añadir nueva información y poder discernir entre varias opciones. Como era de esperar, en general hay un importante acuerdo entre los resultados obtenidos en la datación por radiocarbono y los estimados a través de la paleografía. Sin embargo, también han surgido, a partir de las fechas obtenidas del ^{14}C , algunos datos interesantes.

La Biblioteca General de la Universidad de Sevilla se creó en 1502 y fue abierta al público en 1843. El material que conserva se ha ido obteniendo a lo largo de los años por donaciones, herencias, y también por compra mediante fondos donados. Su actual localización se remonta a los años cincuenta del siglo XX, cuando la Universidad se traslada a la antigua Real Fábrica de Tabacos¹. La sección de Fondo Antiguo de la Biblioteca posee cerca de 800 manuscritos, más de 300 incunables y casi 40000 volúmenes de los siglos XVI-XVIII, que forman parte de la herencia cultural de la Universidad de Sevilla. Todo ello se conserva en una cámara especial de seguridad, bajo condiciones controladas de temperatura y humedad.

Los métodos paleográficos se utilizan frecuentemente para estudiar manuscritos medievales, y uno de los datos estimados es la edad de estos objetos. Los métodos paleográficos están basados en la evolución de la escritura y su caligrafía, así como en los diferentes estilos y métodos decorativos. Están, por tanto, como todo método basado en la evolución de la cultura, sujetos a diferencias geográficas y culturales, y por tanto, limitados en cuanto a la resolución temporal que puede obtenerse en las dataciones. En general, la información obtenida por estos métodos tiene un amplio margen temporal, de modo que salvo casos muy particulares en los que haya referencias directas en el propio manuscrito, las fechas se limitan al siglo de escritura. Utilizar la datación por radiocarbono ofrece a los investigadores una

¹ También famosa por la ópera *Carmen*, de Bizet

herramienta para corroborar los resultados paleográficos, mediante un método de datación absoluto, y gracias a la técnica de AMS, causando un daño mínimo al manuscrito.

En este trabajo presentamos una breve introducción a la técnica de AMS, discutimos el procedimiento para la preparación de las muestras y presentamos los resultados obtenidos, junto con una breve discusión de los mismos.

2. La Espectrometría de Masas con Acelerador.

La técnica de AMS surge hace algo más de 30 años precisamente motivada por la posibilidad de realizar medidas de radiocarbono más rápidas, precisas, y con muestras mucho menores que las necesarias al aplicar técnicas radiométricas clásicas, que miden el decaimiento del ^{14}C . Hoy en día, el AMS se puede considerar una técnica ultrasensible de espectrometría de masas, con aplicaciones en múltiples isótopos, esencial en la determinación de isótopos de periodo de semidesintegración muy largo y escasa concentración en la naturaleza.

En esencia, se trata de un sistema de espectrometría de masas en el que se intercala una fase de aceleración mediante un acelerador de partículas, unido a un proceso de cambio de carga que elimina los interferentes moleculares, y que por tanto permite alcanzar sensibilidades mucho mayores que en los sistemas de espectrometría de masas convencionales. En AMS se determina el cociente isotópico entre el isótopo radiactivo y su análogo estable, como por ejemplo $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$. Aunque la sensibilidad depende del isótopo estudiado, podemos considerar que un número de referencia en los cocientes isotópicos mínimos detectables es 10^{-15} , lo que traducido a niveles de actividad resulta, en general, mucho más sensible que las posibilidades de cualquier método radiométrico.

En el caso de las medidas de ^{14}C , una muestra moderna ambiental presenta una actividad de ^{14}C de unos 0.23 Bq/g de carbono, correspondientes a un cociente isotópico $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ cercano a 10^{-12} . Las muestras más antiguas que pueden datarse de manera efectiva rondan los 45000-50000 años, y se corresponden con cocientes en el orden de 10^{-15} , por lo que estamos hablando de unos 0.23 mBq/g de carbono. Este nivel de actividad permite medir el ^{14}C con relativa comodidad mediante métodos radiométricos, dado que su periodo de semidesintegración es de 5700 años, no demasiado largo. Sin embargo, en un sistema de AMS, el proceso de medida es mucho más corto, unos 30 minutos, y se necesitan apenas unas decenas de miligramos de muestra; lo que comparado con las varias horas de medida y gramos de muestra necesarios en los métodos radiométricos clásicos convierte al AMS en una alternativa muy atractiva.

Si nos referimos a otros isótopos típicos en problemas medioambientales, como el ^{129}I cuyo periodo de semidesintegración es de 15.7 millones de años, la situación es mucho más ventajosa para el AMS. Suponiendo una muestra con 1 mg de yodo por gramo de materia, con un cociente isotópico $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ del orden de 10^{-11} , la actividad de la muestra estará cercana a los 70 nBq/g. Dicho nivel está fuera de las posibilidades radiométricas.

El proceso de AMS se puede describir de forma breve como sigue. En una fuente de iones tipo *sputter* [1] la muestra sólida es bombardeada por iones de Cs^+ , provocando la extracción de iones negativos de la muestra, con carga -1 (en unidades de carga del electrón). Estos iones son analizados por un deflector magnetostático, que separa las masas presentes en el haz, de modo que podemos seleccionar un rango de masas dado. En este punto, encontramos en el haz seleccionado el isótopo de interés, sus isóbaros si los tiene, y otras moléculas de masa parecida. Los iones así seleccionados se inyectan en el acelerador, cuyo terminal tiene un voltaje positivo, y sufren una primera aceleración.

En el terminal del acelerador tiene lugar el proceso clave del AMS, denominado proceso de *stripping* [2]. Este proceso consiste en la colisión de las partículas que conforman el haz con un gas o una lámina sólida, lo que provoca un cambio del estado de carga y, más importante, la ruptura de las moléculas. El cambio del estado de carga, de -1 a un estado +n, produce una nueva aceleración de las partículas, que salen del acelerador hacia la zona de análisis de alta energía. Los fragmentos moleculares, al no tener la masa de la partícula de interés, son eliminados fácilmente.

La zona de alta energía consiste en una serie de elementos de análisis, normalmente un deflector electrostático y un deflector magnetostático, que permiten eliminar los fragmentos moleculares y otras partículas que hayan podido sufrir procesos dispersivos de algún tipo y que simulen la trayectoria de las partículas de interés. Gracias a estos filtros, el haz queda formado esencialmente por la partícula en estudio y, si existe, algún isóbaro. Lógicamente, en el proceso de análisis debe seleccionarse uno de los estados de carga poblados tras el proceso de *stripping*. Esta selección es importante, porque determina la transmisión del haz (no todos los estados de carga están igualmente poblados), y nos permite eliminar, o no, determinados fragmentos moleculares.

Para realizar la detección final se utiliza un detector nuclear, habitualmente una cámara de ionización [3] que permite identificar la partícula de interés entre el resto de partículas que hayan podido llegar hasta él, tales como los mencionados isóbaros, algunos fragmentos moleculares que presentan las mismas condiciones cinemáticas, y algunas partículas que gracias a los procesos dispersivos hayan simulado la trayectoria del ion de interés. Hay que tener en cuenta que, aunque estos procesos dispersivos sean muy raros, se pretende identificar un isótopo muy escaso, y por tanto cualquier fuente de fondo debe ser minimizada al máximo.

Para completar la medida, es necesario obtener información acerca del isótopo estable. Esto se consigue mediante cámaras de Faraday, que es un dispositivo para medir la corriente transportada por el haz. Estas cámaras de Faraday se sitúan en la zona de alta energía, de modo que todos los isótopos se midan en condiciones lo más similares posibles. Para conseguir esto, es necesario un sistema de pulsos acoplado al analizador de la zona de baja energía, que inyecta en el acelerador secuencialmente el isótopo raro y el isótopo estable, en pulsos cortos y con alta frecuencia, permitiendo la inyección del isótopo raro durante la mayor parte del tiempo [4]. Con los valores de todos los isótopos medidos, teniendo en cuenta los tiempos de inyección de cada uno de ellos, se obtiene el cociente isotópico de la muestra.

En un experimento concreto habrán de medirse, además de las muestras desconocidas, muestras blanco, libres del isótopo de interés, para cuantificar el fondo; y muestras patrón, de cociente isotópico conocido, para normalizar los resultados, puesto que la eficiencia de detección de ambos isótopos no tiene por qué ser la misma.

Es interesante señalar que la técnica de AMS ha sufrido una importante evolución desde sus inicios hasta el día de hoy hacia el uso de energías cada vez más bajas; permitiendo el uso de aceleradores mucho más pequeños, fáciles de mantener y utilizar, y baratos. En esta evolución ha jugado un papel fundamental el mejor entendimiento del proceso de *stripping* [5,6], la óptica de iones [7] y nuevos conceptos aplicados a los detectores finales [8,9]. Como resultado, hoy día existen sistemas de AMS compactos con prestaciones muy interesantes [10,11]. Para una información más exhaustiva sobre la técnica de AMS, se pueden consultar las referencias [12] y [13].

3. Preparación de las muestras y medida por AMS

Para el presente estudio se seleccionaron 10 manuscritos de entre los más antiguos del fondo bibliotecario. Según los estudios paleográficos previos, todos ellos procedían de los siglos XIV-XV. Dos de los manuscritos presentaban textos referentes a su finalización, por lo que la edad estimada en ambos era mucho más precisa. Tres de los manuscritos estaban escritos sobre papel, mientras que los otros siete estaban escritos sobre pergamino. En el Apéndice puede consultarse una lista de los manuscritos estudiados, mientras que una descripción más exhaustiva de los mismos se puede consultar en la referencia [14]

Las muestras fueron tomadas directamente en la sala de la Biblioteca General donde se conservan los manuscritos. Se seleccionaron pequeños fragmentos, unos 50 mg, de la esquina de una página que presentara buen aspecto, sin manchas, y evitando zonas gelatinizadas en el caso de los pergaminos. Por supuesto, los fragmentos tomados carecían de escrituras o adornos. El tratamiento químico utilizado para preparar las muestras siguió una rutina habitual descrita en la referencia [15], salvo por pequeños detalles.

A pesar de que aparentemente las muestras no presentaban ningún tipo de conservante ni aditivo, se les aplicó una extracción con solventes orgánicos (hexano, acetona y etanol) en un sistema de extracción soxhlet, aplicando cada disolvente una hora. A continuación, se sometió a las muestras al tratamiento habitual: Ácido-Base-Ácido. Este procedimiento consiste en bañar la muestra en HCl 0.5M y NaOH 0.1M sucesivamente para eliminar carbonatos, ácidos húmicos y fúlvicos, y finalmente el CO₂ que pueda absorberse durante el baño básico. Los tiempos y temperatura de cada baño se controlaron cuidadosamente para evitar pérdidas importantes por disolución del material de la muestra. En general, se usaron tiempos de aproximadamente 15 minutos para cada baño, ya que una primera alícuota dejada por más tiempo desapareció por completo. La muestra CNA205 se preparó una segunda vez, denotada por CNA205b, utilizando simplemente el primer baño ácido para comparar resultados y obtener cierta información sobre la necesidad de utilizar todos los pasos de preparación en este tipo de muestras.

Una vez limpios y secos, se seleccionaron entre 7 y 10 mg de papel y pergamino para combustionarlos en un tubo de cuarzo sellado en vacío, en presencia de óxido de cobre (CuO) y polvo de plata. Los tubos de cuarzo habían sido a su vez previamente combustionados a la misma temperatura (950°C) para eliminar posibles restos orgánicos del propio tubo. El CO₂ resultante de la combustión se redujo a grafito por adición de exceso de H₂ en presencia de cobalto como catalizador. La mezcla resultante de grafito y cobalto fue prensada en un cátodo de aluminio y almacenada en vacío hasta el momento de la medida [16].

Tabla 1: Parámetros de medida para la determinación de ^{14}C en SARA

Estado de carga	Voltaje del terminal	Corriente ^{12}C	Transmisión
2+	1000 kV	20-25 μA	~43%
Sigma para HOxII $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}=1.40\times 10^{-12}$	Sigma $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	Blancos procesados	Tiempo de medida
0.2%	0.3‰	~ $3-7\times 10^{-15}$	20-40 minutos

Las medidas se llevaron a cabo en la instalación de AMS del CNA, SARA [11]. Las medidas tuvieron lugar en dos tandas diferenciadas. Las muestras CNA002-CNA007 se midieron en mayo de 2007, y formaron parte del primer conjunto de muestras desconocidas medidas en la instalación de AMS del CNA. Después de estos prometedores primeros resultados se analizó un segundo conjunto de muestras para dar continuidad al estudio. Las muestras CNA205-CNA209 fueron medidas en julio de 2008. El procedimiento de medida se ha descrito previamente en detalle [11,16]. Aquí, sólo resumimos los parámetros principales en la Tabla 1. Para el primer conjunto de muestras el tiempo total de proceso fueron 30 minutos, divididos en 6 medidas independientes, cada una de ellas dividida en 10 bloques de 30 segundos cada uno. Este método de medida permite eliminar bloques en los que se ha producido una inestabilidad del sistema, sin afectar prácticamente al resultado final, ya que simplemente se eliminan fragmentos de 30 segundos. En el segundo conjunto de muestras cada bloque fue de 40 segundos, para un total de 40 minutos de medida. En ambos casos, las medidas independientes se alternaron con la medida de muestras blanco para el control del fondo, y muestras patrón HOxII (material de referencia habitual en las medidas de radiocarbono) para la normalización de los resultados. Además, de forma habitual, se miden en SARA muestras de referencia pertenecientes a ejercicios de intercomparación con otros laboratorios, para controlar la calidad de los resultados.

4. Resultados

Se ha determinado el cociente isotópico $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ y $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ para cada una de las doce muestras. Los resultados, con su correspondiente error, se muestran en la Tabla 2. La concentración de ^{14}C , como es habitual, se reporta en edad de radiocarbono (BP, del inglés *before present*). Es bien conocido que la edad de radiocarbono no se puede traducir directamente en años de calendario. Es necesaria una calibración porque el nivel de ^{14}C atmosférico no ha permanecido estrictamente constante a lo largo de la historia. A partir de estudios de dendrocronología (anillos de árboles), sedimentos oceánicos profundos, corales, etc., se ha determinado una curva de calibración internacional estándar. En nuestro caso, la calibración en años de calendario (AD, *Anno Domini* o después de Cristo) se ha realizado con el software CALIB 5.0 [17,18], que utiliza la curva de calibración IntCal04 [19]. Recientemente, se ha desarrollado la versión CALIB6.0 [18], que incluye la nueva curva de calibración IntCal09 [20], y que para el caso que nos ocupa es idéntica a la anterior, de modo que no es necesaria una recalibración de los resultados.

Tabla 2: Manuscritos incluidos en el estudio, y resultados obtenidos. La signatura se refiere al código de la Biblioteca General.

Código de laboratorio	Signatura	Material	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$	Edad ^{14}C (BP)	Edad calibrada (2σ)	Edad paleográfica
CNA209	332-155	Pergamino	-23.23±0.32	400±30	1436-1521 AD (0.84) 1575-1582 AD (0.01) 1591-1622 AD (0.15)	1487-1491
CNA208	332-150-4	Pergamino	-29.21±0.28	620±30	1293-1399 AD	Siglo XV
CNA207	331-173	Papel	-27.26±0.29	465±25	1414-1454 AD	Siglo XV, antes de 1465
CNA206	330-155	Papel	-27.15±0.29	460±30	1410-1471 AD	Siglo XV
CNA205b	330-154	Pergamino	-24.40±0.27	375±25	1446-1524 AD (0.65) 1558-1631 AD (0.35)	Siglo XV
CNA205	330-154	Pergamino	-25.21±0.25	370±25	1450-1524 AD (0.60) 1558-1631 AD (0.40)	Siglo XV
CNA007	332-111	Pergamino	-17.5±1.1	420±40	1419-1523 AD (0.81) 1571-1630 AD (0.19)	Siglo XV
CNA006	332-108	Pergamino	-20.4±1.0	410±45	1422-1527 AD (0.72) 1554-1633 AD (0.28)	Siglo XIV-XV
CNA005	331-222 (parte B)	Pergamino	-22.2±1.0	565±45	1299-1370 AD (0.57) 1380-1433 AD (0.43)	Siglo XV
CNA004	331-222 (parte A)	Pergamino	-20.56±0.83	490±60	1301-1367 AD (0.17) 1382-1521 AD (0.79) 1591-1620 AD (0.04)	Siglo XV
CNA003	331-221	Pergamino	-25.09±0.84	760±45	1183-1296 AD	Siglo XIV
CNA002	331-143	Papel	-22.14±0.93	300±40	1477-1660 AD	Siglo XV

La curva de calibración se va desviando progresivamente de la linealidad a medida que avanzamos hacia el pasado. Además, presenta numerosas irregularidades a escalas de decenas de años. Por ese motivo, a una edad de radiocarbono dada (BP) pueden corresponder varios años de calendario (AD) diferentes. En consecuencia, la distribución de probabilidad de edades BP, que se obtiene directamente de las medidas experimentales y que es (o se supone) gaussiana, se transforma por la calibración en un histograma de edades AD irregular, en general multimodal. Un ejemplo, para la muestra CNA004, se muestra en la Fig. 1. Para reportar la edad AD de un objeto el criterio habitual es truncar la distribución gaussiana de edades BP en intervalos de $\pm 1\sigma$ o de $\pm 2\sigma$ (que corresponden, respectivamente, a un 68.2% o a un 95.4% de probabilidad), y calcular la imagen de dichos intervalos según la curva de calibración. Si la imagen en años AD es disjunta (como sucede en el ejemplo de la Fig. 1), se reportan los varios intervalos AD resultantes, asignando a cada uno una probabilidad obtenida por integración de la distribución de probabilidad AD. En la sexta columna de la Tabla 2 mostramos la edad calibrada (AD) de las distintas muestras analizadas en este trabajo, usando intervalos 2σ y prorrateando al 100% en caso de obtener varios intervalos disjuntos de edades calibradas.

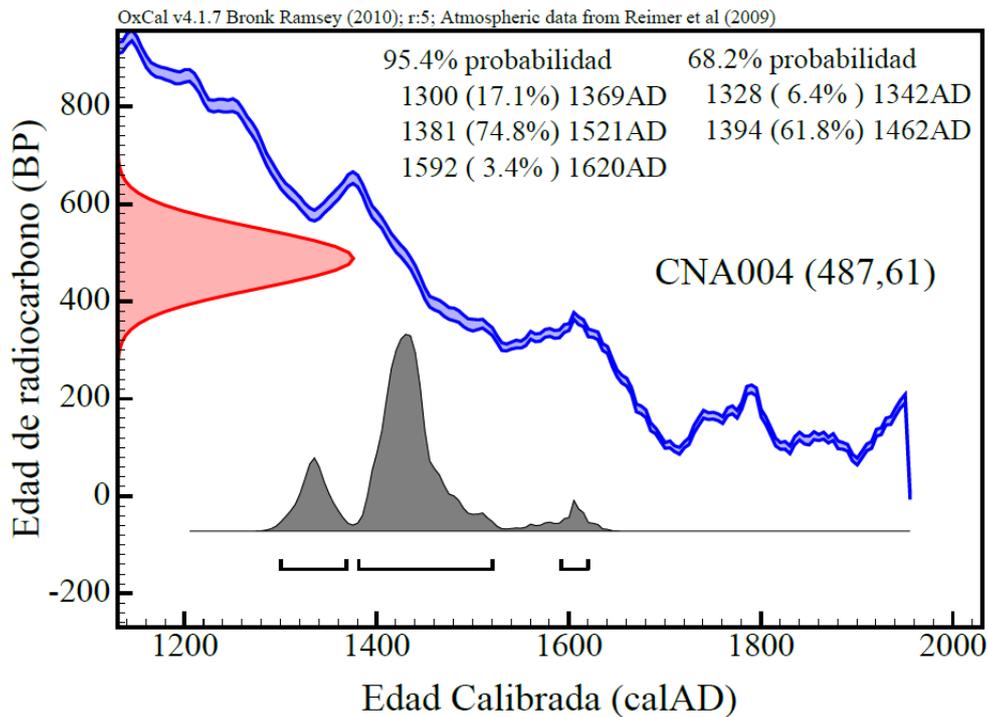


Fig. 1: Calibración de la muestra CNA004. La distribución gaussiana de edades BP (en rojo) se transforma, a través de la curva de calibración internacional estándar IntCal09 (azul), en una distribución irregular de edades AD.

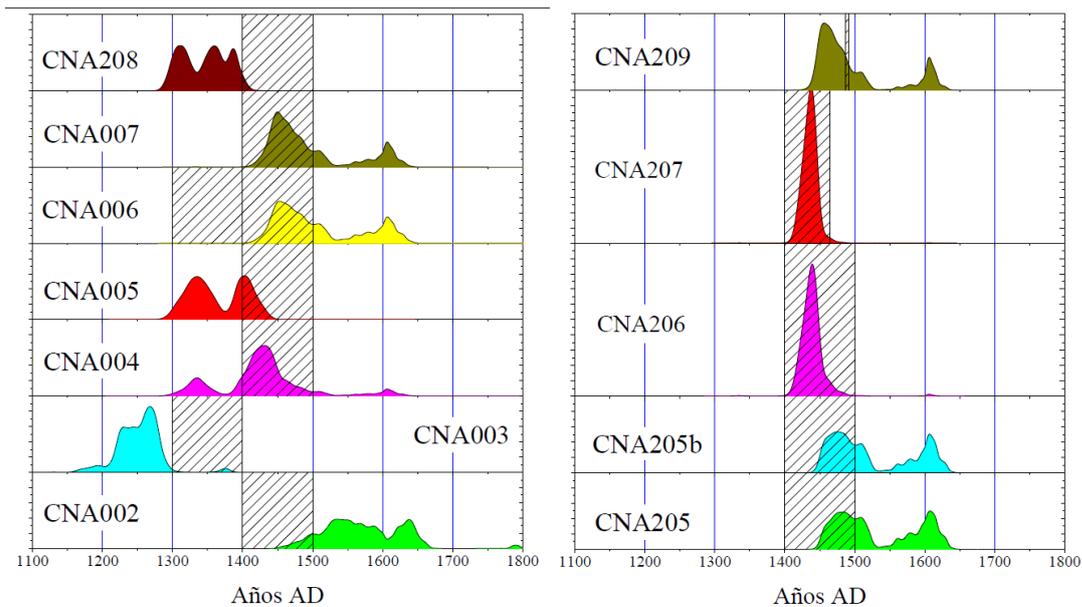


Fig. 2: Comparación entre las edades obtenidas por radiocarbono y las estimaciones paleográficas (zonas rayadas). Para cada muestra se representa el histograma de edades AD obtenido de la calibración. La escala vertical es la misma en todos los casos y va del 0% al 2%, excepto para las muestras CNA207 y CNA208206?? donde llega al 4%.

Para comparar las dataciones por radiocarbono obtenidas en este estudio y las dataciones paleográficas, se muestran en la Fig. 2 los histogramas individuales de edades AD para cada una de las doce muestras, junto con zonas rayadas que representan las estimaciones paleográficas. Una ojeada a los datos representados en la Fig. 2 confirma que en la mayoría de los casos se obtienen histogramas multimodales, excepto para las muestras CNA206 y CNA207 que se encuentran en una zona especialmente favorable de la curva de calibración.

En general, y como era previsible, se puede decir que hay un buen acuerdo entre los resultados obtenidos mediante la datación por radiocarbono y las estimaciones paleográficas. En la mayoría de los casos, las distribuciones de edad se solapan con el rango de edad estimado para el manuscrito. En muestras como la CNA004 o la CNA007 el análisis mediante radiocarbono no aporta realmente una información mejor de la que ya se tenía, porque la distribución de edades obtenidas solapa sobre todo el rango estimado. Sirve, en todo caso, como confirmación. Sin embargo, en otras muestras la distribución de edades obtenidas a partir del análisis por radiocarbono sí delimitan la edad estimada originalmente, y además, abren nuevas posibilidades. CNA005, CNA006 y CNA205 son buenos ejemplos de esto, y es claro que en ellas el análisis por radiocarbono ofrece una información útil.

Dos de las muestras, CNA207 y CNA209 tenían una edad estimada mucho mejor definida por la propia información contenida en el manuscrito. En particular, CNA207 se estimaba del s. XV pero tenía como cota superior el año 1465, y CNA209 fue escrita entre los años 1487 y 1491. En ambos casos el resultado obtenido tiene un acuerdo total.

En dos de las muestras, CNA003 y CNA208, la edad obtenida por radiocarbono ha sido más antigua que la estimada por paleografía. La diferencia en ambos casos es de aproximadamente 100 años. Una posibilidad es que estos manuscritos sean

palimpsestos, es decir, que el pergamino hubiese sido reutilizado después de eliminar la escritura anterior, lo que era una práctica común en la Edad Media debido al alto precio de la materia prima. Sin embargo, esta opción no está contemplada en la bibliografía [14]. Otra posibilidad, aunque no parece muy probable, es que el pergamino permaneciese sin utilizarse durante largo tiempo. Recordemos que la datación por radiocarbono fecha el material, y no su manufactura.

Por otro lado, en la muestra CNA002 se obtuvo un resultado más moderno que el predicho anteriormente. No parece tratarse de un efecto sistemático de las medidas, ya que hemos mencionado que la mayoría de resultados cuadran con las previsiones, ni es explicable fácilmente por algún tipo de contaminación, ya que como dijimos, las muestras aparentemente no contenían ningún tipo de conservante, y además se les aplicó el procedimiento de limpieza completo.

Las muestras CNA004 y CNA005 provienen de dos partes diferenciadas del mismo manuscrito. El pergamino utilizado en ambas partes es claramente diferente, y existían dudas sobre si ambas partes eran coetáneas. Los resultados obtenidos por radiocarbono fueron muy similares, por lo que efectivamente ambas partes podrían ser coetáneas.

CNA205 y CNA205b son alícuotas de la misma muestra, tratadas de forma ligeramente diferente, puesto que en la segunda alícuota sólo se aplicó el primer baño ácido en el procedimiento ABA. El resultado obtenido en ambos casos es casi idéntico. Aunque este único resultado no es una prueba definitiva, parece indicar que en este tipo de muestras delicadas, la limpieza con la base se puede reducir a un mínimo, evitando pérdidas por disolución que pueden ser importantes.

5. Conclusiones

La datación por radiocarbono mediante AMS ha sido aplicada a un conjunto de muestras obtenidas de valiosos manuscritos. Los resultados demuestran que la datación por radiocarbono mediante AMS puede ser una herramienta útil para ayudar a las técnicas paleográficas en el estudio del origen de estos manuscritos. El uso del AMS para la datación minimiza los daños en los manuscritos, y proporciona una herramienta precisa y rápida a los investigadores para confirmar las estimaciones.

Agradecimientos

Los autores quieren expresar su agradecimiento al personal de la Biblioteca de la Universidad de Sevilla por proporcionar las muestras. También a todo el personal del grupo de AMS del ETH de Zurich por toda la ayuda recibida, y al resto de miembros del grupo del CNA, en especial a Elena Chamizo por su revisión del manuscrito, así como a HVEE por su continuo soporte técnico. Por último, agradecer al equipo de la REF por su magnífico trabajo de edición y revisión de este artículo. Este trabajo ha sido financiado parcialmente por el proyecto EXC/2005/RNM-419 de la Junta de Andalucía.

Apéndice

Lista de las muestras incluidas en este estudio.

CNA002 (331-143) – *Crónica de los Reyes de España*, por Rodrigo Ximénez de la Rada, tratado de historia, en castellano.

- CNA003 (331-221) – *Biblia Sacra Vulgata Latina*, Biblia, en latín.
- CNA004 (331-222) – *De lingua latina. De disciplina originum verborum*, por Marco Terencio Varrón, tratado de latín, en latín.
- CNA005 (331-222) – *Stratagemata cum liber*, por Sesto Iulio Frontini, en latín.
- CNA006 (332-108) – *Rubricas morales ex doctrina, Vol I*, Saint Jerome, tratado de teología, en latín.
- CNA007 (332-111) – *Summa collectionum seu communi loquium; Expositio regulae San Agustini; Distinctiones*, de varios autores, tratado sobre la orden Agustina, en latín.
- CNA205 (330-154) – *Otto libri di Fisica*, por Aristóteles, tratado de filosofía natural, en latín.
- CNA206 (330-155) – por Demostenes, en griego.
- CNA207 (331-173) – *De Rethorica*, por Aristóteles, en latín.
- CNA208 (332-150-4) – *Bible*, Biblia, en latín.
- CNA209 (332-155) – *De Animalibus, Questiones naturalis*, por Aristóteles, en latín.

Referencias

- [1] Middleton, R., A review of ion source for Accelerator Mass Spectrometry, Nucl. Instr. and Meth. B5, 193-199 (1983).
- [2] Betz, H.D., Charge states and charge-changing cross sections of fast heavy ions penetrating through gaseous and solid media, Rev. Mod. Phys., 44 N°3, 465-539 (1972)
- [3] Knoll, G.F., Radiation detection and measurement, Ed. Wiley (1989)
- [4] Synal, H.A., Bonani, G., Döbeli, M., Ender, R.M., Gartenmann, P., Kubik, P.W., Schnabel, Ch., Suter, M., Status report of the PSI/ETH AMS facility, Nucl. Instr. and Meth. B123, 62-68 (1997)
- [5] Suter, M., Jacob, S., Synal, H.A., AMS of ^{14}C at low energies, Nucl. Instr. and Meth. B123, 148-152, (1997)
- [6] Schulze-König, T., Seiler, M., Suter, M., Wacker, L., Synal, H.A., The dissociation of ^{13}CH and $^{12}\text{CH}_2$ molecules in He and N_2 at beam energies of 80–250 keV and possible implications for radiocarbon mass spectrometry, Nucl. Instr. and Meth. B269 34-39 (2011)
- [7] Suter, M., Chamizo, E., Müller, A., Synal, H.A., The relevance of ion optics for the development of small AMS facilities, Nucl. Instr. and Meth. B268, 722-725 (2010)
- [8] Döbeli, M., Kottler, C., Stocker, M., Weinmann, S., Synal, H.A., Grajcar, M., Suter, M., Gas ionization chambers with silicon nitride windows for the detection and identification of low energy ions Nucl. Instr. and Meth. B219-220, 415-419, (2004)
- [9] Suter, M., Döbeli, M., Grajcar, M., Müller, A., Stocker, M., Sun, G., Synal, H.A., Wacker, L., Advances in particle identification in AMS at low energies Nucl. Instr. and Meth. B259, Issue 1, June 2007, Pages 165-172
- [10] Schulze-König, T., Dueker, S.R., Giacomo, J., Suter, M., Vogel, J.S., Synal, H.A., BioMICADAS: Compact next generation AMS system for pharmaceutical science

- Nucl. Instr. and Meth. B268, 891-894 (2010)
- [11] Chamizo, E., López-Gutiérrez, J.M., Ruiz-Gómez, A., Santos, F.J., García-León, M., Maden, C., Alifimov, V., Status of the compact 1 MV AMS facility at the Centro Nacional de Aceleradores (Spain), Nucl. Instr. Meth. B266, 2217-2220 (2008)
- [12] Synal, H.A., Wacker, L., AMS measurement technique after 30 years: Possibilities and limitations of low energy systems, Nucl. Instr. and Meth. B268, 701-707, (2010)
- [13] Tuniz, C., Bird, J.R., Fink, D., Herzog, G.F., Accelerator Mass Spectrometry, ultrasensitive análisis for global science, Ed. CRC Press LLC (1998)
- [14] Ángela Núñez Gaitán, Manoscritti anteriori al XVI secolo nella Biblioteca Generale universitaria di Siviglia, (1997) A F.A. 091:017/BUS, Biblioteca General de la Universidad de Sevilla
- [15] Bonani, G., Ivy, S., Wölfli, W., Broshi, M., Carmi, I., Strugnell, J., Radiocarbon dating of fourteen Dead Sea Scrolls, Radiocarbon 34(3) 843-849 (1992)
- [16] F.J. Santos, I. Gómez-Martínez, M. García-León, Radiocarbon measurement programme at the Centro Nacional de Aceleradores (CNA), Spain, Radiocarbon 51 (2) 883-889 (2008).
- [17] Stuiver, M., Reimer, P.J., Extended 14C database and revised CALIB radiocarbon calibration program, Radiocarbon 35(1) 215-230 (1993)
- [18] Stuiver, M., Reimer, P.J., Reimer, R.W., CALIB 5.0 [WWW program and documentation] (2005)
- [19] Reimer P.J., Baillie M.G.L., Bard E., Bayliss A., Beck J.W., Bertrand C.J.H., Blackwell P.G., Buck C.E., Burr G.S., Cutler K.B., Damon P.E., Edwards R.L., Fairbanks R.G., Friedrich M., Guilderson T.P., Hogg A.G., Hughen K.A., Kromer B., McCormac G., Manning S., Ramsey C.B., Reimer R.W., Remmele S., Southon J.R., Stuiver M., Talamo S., Taylor F.W., van der Plicht J., Weyhenmeyer C.E., IntCal04 terrestrial radiocarbon age calibration, 0-26 cal kyr BP. Radiocarbon 46 (3) 1029-1058, (2004)
- [20] Reimer, P.J., Baillie, M.G.L., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J.W., Blackwell, P.G., Bronk Ramsey, C., Buck, C.E., Burr, G.S., Edwards, R.L., Friedrich, M., Grootes, P.M., Guilderson, T.P., Hajdas, I., Heaton, T.J., Hogg, A.G., Hughen, K.A., Kaiser, K.F., Kromer, B., McCormac, F.G., Manning, S.W., Reimer, R.W., Richards, D.A., Southon, J.R., Talamo, S., Turney, C.S.M., van der Plicht, J., Weyhenmeyer, C.E., Intcal09 and Marine 09 Radiocarbon age calibration curves, 0-50000 years cal BP, Radiocarbon 51(4) 1111-1150, (2009)

