

La química i la cronologia: la datació per radiocarboni

Joan Salvador Mestres i Torres

Laboratori de Datació per Radiocarboni, Universitat de Barcelona, a/e: js.mestres@ub.edu

Després d'una breu història del naixement i desenvolupament de la datació per radiocarboni, s'expliquen els fonaments d'aquesta tècnica de datació, s'enuncien les hipòtesis fonamentals que fan viable la tècnica i s'examina la possibilitat de correcció de llurs desviacions. Com que no totes les desviacions de les hipòtesis fonamentals són corregibles, s'originen els conceptes de data radiocarbònica i d'escala cronològica radiocarbònica. Finalment, es revisen les condicions de validesa de la data radiocarbònica.

After a short history of the birth and the development of the radiocarbon dating, the bases of this dating technique are explained. The working hypotheses that make possible its practice are enounced and the correction of their deviations is examined. As a consequence of the impossibility of correcting all the deviations of the basic hypotheses, the concepts of radiocarbon chronological scale and radiocarbon date arise. Finally, the validity conditions of the radiocarbon date are also reviewed.

L'objecte de l'estudi d'algunes ciències s'emmarca en la dimensió temporal i, en conseqüència, és necessari el coneixement de la cronologia dels fenòmens examinats; és a dir, cal establir la seqüència dels fenòmens ordenats temporalment segons l'ordre de llur ocurrència. Així, la història estudia els esdeveniments humans i llurs relacions en el transcurs del temps, però l'establiment de la cronologia dels esdeveniments no és un problema greu, perquè les dates es troben registrades, explícitament o implícitament, en els textos. Tanmateix, hi ha altres ciències, com ara la prehistòria, en què l'establiment de la cronologia dels fenòmens estudiats constitueix un problema ardu. L'objecte de la prehistòria és l'estudi dels esdeveniments humans abans del descobriment de textos escrits comprensibles. Per aquest motiu, la prehistòria, per aconseguir els seus objectius, recorre al mètode arqueològic, que consisteix en l'estudi dels vestigis materials d'origen humà. Com que l'evolució humana només pot comprendre's plenament si s'enquadra en la dimensió temporal, s'entén que l'establiment de la cronologia —la datació— dels fenòmens arqueològics i del passat prehistòric hagi estat sempre un motiu de preocupació per als arqueòlegs i els prehistoriadors.

Els esdeveniments poden situar-se en la dimensió temporal de dues maneres diferents, que originen sengles sistemes cronològics distints: de manera relativa, quan els esdeveniments s'arrangen uns en relació amb els altres segons l'ordre d'ocurrència en el temps; i de manera absoluta, quan es coneix l'espai de temps transcorregut entre l'ocurrència de l'esdeveniment i el present. Evidentment, el sistema cronològic més desitjable és l'absolut, perquè permet quantificar la dimensió temporal i, a més, facilita l'establiment de relacions de sincronia o asincronia entre esdeveniments geogràficament distants.

En arqueologia l'eina fonamental per a l'establiment de la cronologia ha estat l'estratigrafia. Si no hi ha hagut cap pertorbació durant o després de la formació dels dipòsits, pot establir-se una seqüència cronològica dels objectes i dels contextos basada en el principi de la superposició dels estrats més joves sobre els més antics; d'aquesta manera s'obté una satisfactòria escala temporal relativa. Quan no existeix estratigrafia, pot establir-se l'escala temporal mitjançant la seriació: una vegada determinada la variació tipològica, en el transcurs del temps, d'una classe d'objectes o d'estructures, la classificació tipològica d'un objecte o d'una estructura permet la seva adscripció cronològica dintre l'escala temporal relativa corresponent.

Les ciències experimentals, i en particular la química, des dels seus vessants de coneixement de la composició dels materials, preparatiu i analític, proporcionen una altra aproximació a l'establiment de la cronologia, que és la datació fisicoquímica, la qual es basa en la mesura d'alguna magnitud química o física pròpia dels mateixos objectes o dels materials arqueològics associats a un context estratigràfic o arqueològic. Hom pot distingir quatre grups de tècniques de datació fisicoquímica:

- Tècniques basades en la mesura del contingut d'elements o compostos estables o virtualment estables: datació d'ossos basada en el contingut de fluor, nitrogen o urani, o bé basada en la mesura del grau de racemització dels aminoàcids.
- Tècniques basades en la mesura del contingut d'un isòtop inestable: datació per radiocarboni.
- Tècniques basades en la mesura de la relació existent entre un isòtop radioactiu progenitor i el seu descendent, estable o inestable: datació per potassi/argó o datació per urani/tori.
- Tècniques basades en la mesura de l'efecte causat per la ra-

dioactivitat natural sobre els materials que hi són exposats: datació per termoluminescència, per ressonància de spin electrònic i per traces de fissió.

Cadascuna d'aquestes tècniques de datació pot aplicar-se només a un nombre limitat de materials, i algunes proporcionen datacions absolutes.

Entre totes les tècniques de datació fisicoquímica, la datació per radiocarboni és, sens dubte, la més difosa i la que ha estat objecte de més esforços per a perfeccionar-la. La datació per radiocarboni proporciona una escala cronològica absoluta de validesa universal i, conseqüentment, un marc comú de referència temporal que abasta des del plistocè tardà fins a l'època subactual; l'assoliment de dates tan remotes ha fet possible una prehistòria d'abast mundial, ja que ha permès als prehistoriadors establir la sincronia o asincronia —i en aquest cas, l'ordre cronològic— de fenòmens arqueològics del món sencer.

Perspectiva històrica de la datació per radiocarboni

Com tot descobriment científic, la datació per radiocarboni és el resultat d'un seguit de descobriments anteriors, aparentment inconnexos, producte de la inquietud científica d'una època concreta, i l'aparició d'una ment clarivent amb suficient capacitat de síntesi per organitzar els nous coneixements vers una finalitat determinada. A continuació s'exposa breument l'ambient científic en l'època immediatament anterior a la invenció de la datació per radiocarboni i les fites més importants del seu desenvolupament. La història primerenca de la datació per radiocarboni és la història del descobriment de l'isòtop de massa 14 del carboni, representat per ^{14}C : la intuïció de la seva producció al laboratori, la demostració de la seva existència, la prova de la seva presència a la natura i la comprovació de la seva longevitat.

EL CONTEXT HISTÒRIC

L'any 1932, els físics americans Ernest O. Lawrence i M. S. Livingston, del Laboratori de Radiacions de la Universitat de Berkeley (Califòrnia), van idear un accelerador de partícules

que anomenaren ciclotró, que va suposar un gran avenç per a les tècniques de la recerca nuclear. Un any més tard, a la mateixa universitat i en el curs dels treballs de la seva tesi doctoral, el químic Willard F. Libby va construir un detector de radioactivitat basat en una modificació del detector de Geiger-Müller, en què les funcions de càtode les exercia una reixeta metàl·lica en comptes de les parets del tub. Aquesta disposició permetia introduir la mostra dins del mateix detector, i eliminar així la finestra i el seu indesitjable efecte d'absorció de la radiació, que constituïa un detriment per a la detecció de la radioactivitat de baixa energia i de baixa intensitat. El mèrit d'aquest detector consistia, doncs, a permetre la detecció i la mesura de la intensitat de les radiacions d'energia més feble.

L'any 1934, Franz Kurie,¹ també a la Universitat de Berkeley, llançà la hipòtesi de l'existència d'un isòtop de massa 14 del carboni, ^{14}C , com una, aleshores inversemblant, explicació dels efectes produïts pel bombardeig amb neutrons del nitrogen contingut en una cambra de boira. Seguint aquest suggeriment, Samuel Ruben intentà la producció de ^{14}C bombardejant una sal nitrogenada, nitràt amònic, amb neutrons, suposant que aquest isòtop posseïa un període de desintegració curt. Sota aquesta hipòtesi, l'experiment fracassà i les temptatives de la seva producció artificial es van abandonar momentàniament, perquè la seva suposadament breu vida el feien poc interessant per a la recerca mèdica i biològica. Uns quants anys més tard —1939— amb motiu del valor concedit aleshores als isòtops radioactius per a la seva aplicació a la recerca biomèdica, el Laboratori de Radiacions dedicà els seus esforços a determinar d'una manera definitiva la possible existència d'isòtops radioactius de vida llarga dels elements biològicament importants, particularment hidrogen, nitrogen, oxigen i carboni. El mateix Ruben, juntament amb Martin Kamen, va reprendre els treballs relatius al carboni, bombardejant grafit amb deuterons accelerats mitjançant un ciclotró. Utilitzant el detector de Libby, fou detectat ^{14}C d'origen artificial en el grafit; així es confirmà l'existència d'aquest isòtop, la predicció teòrica del qual havia estat feta cinc anys abans. Els seus descobridors observaren estranyats que el seu període de desintegració era de diversos ordres de magnitud més gran que el que havien suposat. Davant d'aquesta nova dada, es va tornar a assajar la producció ^{14}C mitjançant el bombardeig de

1. Els antropònims i altres mots escrits entre parèntesis són objecte de referència bibliogràfica.

sals nitrogenades amb neutrons, i sorprenentment s'observà que els neutrons lents eren altament eficients per produir ^{14}C a partir del nitrogen.

En la dècada dels anys trenta, la possibilitat d'existència de radionúclids i partícules subatòmiques naturals era un tema d'interès en els ambients científics, físics i químics. S'havia aconseguit de demostrar l'existència de l'isòtop de massa 14 del carboni a través de la seva producció artificial, però encara no se'n sabia res de la possibilitat de la seva presència a la naturalesa. L'any 1934, Aristide von Grosse havia suggerit l'existència d'isòtops radioactius d'origen natural com a resultat de la incidència de la radiació còsmica sobre la terra i els va assignar el nom de radioelements còsmics. Cinc anys més tard, també al 1939, Serge Korff, físic dedicat a l'estudi de la radiació còsmica i aleshores interessat en la detecció de neutrons d'origen natural, construïa detectors de neutrons que enviava a l'alta atmosfera amb l'ajut de globus aerostàtics. Efectivament, detectà la presència de neutrons a l'atmosfera i per la distribució de llur densitat, en funció de l'altura, va deduir que aquestes partícules eren el producte de la interacció de la radiació còsmica primària d'alta energia amb els elements atmosfèrics. Korff (1940) assenyalà també que els neutrons serien frenats per successives col·lisions i que els neutrons lents acabarien llur vida capturats pel nitrogen atmosfèric, per formar ^{14}C . El treball de Korff va constituir la primera predicció que el ^{14}C podria trobar-se a la naturalesa.

EL NAIXEMENT DE LA DATACIÓ PER RADIOCARBONI

Al principi de la dècada dels anys quaranta tots els ingredients que constituïen la base conceptual de la datació per ^{14}C ja es coneixien, només mancava la seva organització per aconseguir tal finalitat. En aquesta època els Estats Units d'Amèrica van entrar a la Segona Guerra Mundial i molts dels membres del Laboratori de Radiacions de la Universitat de Berkeley es van adherir al Projecte Manhattan, entre els quals, també Libby. Coneixedor de tots els descobriments relatius al ^{14}C , Libby, presumiblement, va madurar la idea de la datació mitjançant el ^{14}C en el si del Projecte Manhattan. Acabada la guerra, Libby es va traslladar a Chicago com a professor de química del Departament de Química i de l'Institut d'Estudis Nuclears de la Universitat d'aquesta ciutat. En el seu nou lloc va tenir notícies de mesures més exactes del

període de semidesintegració del ^{14}C , que xifraven el seu valor a l'entorn dels cinc mil anys. Davant d'aquesta nova dada, Libby (1946) va enunciar que si el període de semidesintegració del ^{14}C era molt més gran que mil anys, hi hauria d'haver un equilibri entre la seva producció, a través de la radiació còsmica, i la seva desaparició per decaïment radioactiu. En conseqüència, va predir que també hi hauria d'haver significatives diferències d'activitat de ^{14}C entre el carboni pertanyent a organismes vius i el carboni fòssil. A l'article on publicà aquestes idees, emprà per primera vegada el terme *radiocarboni* per designar el ^{14}C . L'any següent, Libby realitzà l'experiment que demostrà aquestes prediccions, amb l'ajut dels seus col·laboradors, Ernest C. Anderson i Aristide von Grosse (1947). L'experiment (Anderson *et al.*, 1947a) va consistir en l'enriquiment isotòpic en ^{13}C d'una mostra de metà procedent de les aigües residuals de la ciutat de Baltimore i una mostra de metà de petroli proporcionada per una refinaria de la companyia petrolera Sun Oil. Després de l'enriquiment, Libby va mesurar l'activitat de ^{14}C en ambdues mostres i observà que en el metà d'origen biològic l'activitat creixia proporcionalment a l'enriquiment, mentre que en el metà d'origen mineral no s'observà cap activitat. Aquest experiment demostrà rotundament l'existència de ^{14}C d'origen natural, la seva distribució a la biosfera i el seu decaïment en materials fòssils, i va permetre anunciar la possibilitat del seu ús per a la mesura de les edats dels materials que continguessin carboni en l'interval de mil a quaranta mil anys (Anderson *et al.*, 1947b).

A mesura que les bases del mètode de datació s'anaven consolidant, sorgí la necessitat de millorar la instrumentació per a la mesura de l'activitat del ^{14}C . El detector de Libby, tot i que sensible a las radiacions de baixa energia, era massa rudimentari per mesurar baixes activitats, perquè produïa un fons molt alt que afectava negativament la precisió de les mesures; E. C. Anderson i J. R. Arnold aconseguiren reduir-lo a un valor pròxim a la centèsima part del valor original, introduint successives millores en els materials i en el blindatge, per aplicació del principi d'anticoincidència. La mesura de l'activitat del ^{14}C es realitzava transformant el carboni de la mostra en diòxid de carboni que, amb magnesi, es reduïa a carboni elemental, el qual s'introduïa en el tub del detector, i en recobria la paret interna.

Una vegada es disposava de la instrumentació de mesura adequada, el següent pas per a l'aplicació del mètode de datació

per radiocarboni era comprovar la hipòtesi que el ^{14}C es trobava uniformement distribuït en la biosfera i que, consegüentment, l'activitat del carboni contemporani era independent a la del seu origen geogràfic. Efectivament, en mesurar l'activitat del carboni, en una àmplia varietat de fustes contemporànies i en closques de mol·luscs, es comprovà la constància d'aquesta magnitud dintre de l'error experimental (Libby *et al.*, 1949), i es va establir el valor de 12,5 desintegracions per minut i per gram, per a l'activitat específica del carboni contemporani. Simultàniament, Libby encapçalà un grup de treball per obtenir una mesura precisa per al període de desintegració del ^{14}C . El seu valor es xifrà en 5720 ± 47 anys (Engelkemeir *et al.*, 1949).

Disposant ja de tots els elements necessaris per a l'aplicació del mètode, el requisit necessari per a la seva acceptació era la seva validació. Amb aquesta finalitat es va mesurar l'activitat específica de sis mostres datades històricament, que cobrien un interval comprès entre els anys 600 i 2700 aC, i es comparà l'activitat específica mesurada per a cadascuna, amb l'activitat específica calculada segons la seva edat històrica.

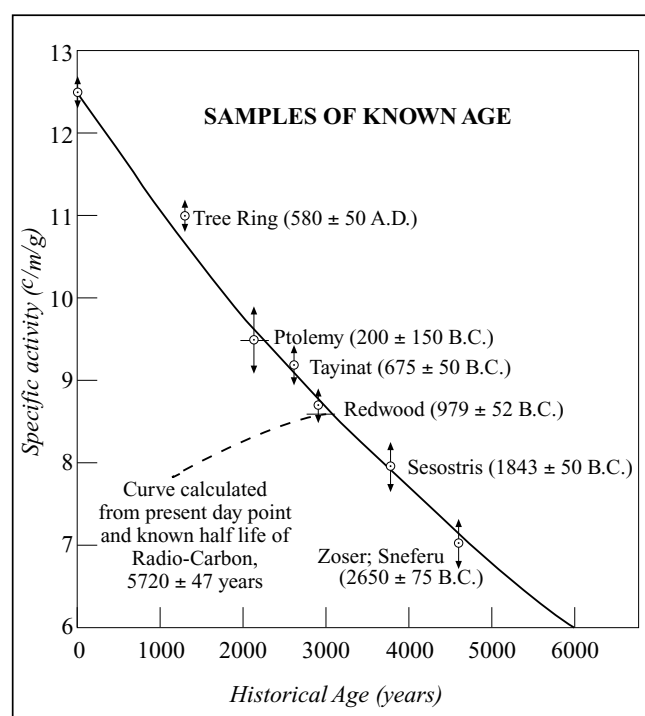


FIGURA 1. Gràfica extreta de la publicació original que mostra la validació experimental del mètode de datació per radiocarboni. La línia contínua representa el decaïment teòric de l'activitat del ^{14}C i els punts representen l'activitat experimental del ^{14}C en els materials datats en funció de llur edat coneguda històricament.

Tal com pot veure's a la gràfica (figura 1), extreta de la publicació original dels resultats (Arnold i Libby, 1949), hi ha una correspondència excel·lent entre la corba teòrica de decaïment de l'activitat específica contemporània (12,5 dpm/g) i els punts que representen les activitats específiques experimentals de les diferents mostres en funció de l'edat històrica. Com que les primeres datacions obtingudes pel mètode de datació per radiocarboni es referien a l'any 1949, posteriorment, es va arrodonir aquesta data a 1950 i es va prendre aquest any com a punt de referència de l'edat radiocarbònica; és a dir, l'any zero de l'escala de dates radiocarbòniques.

EL DESENVOLUPAMENT DE LA DATACIÓ PER RADIOCARBONI

Els resultats de l'estudi de validació van confirmar plenament la validesa del mètode de datació per radiocarboni, almenys per a l'interval de temps estudiat. Tanmateix, a causa de la manca de materials més antics d'edat històrica coneguda, la validació en èpoques més antigues havia de basar-se en la coherència interna dels resultats obtinguts en una gran varietat de mostres i en una àmplia diversitat de problemes (Arnold i Libby, 1949: 680). En aquest sentit treballà el laboratori de Chicago, dirigit per Libby. La primera llista de resultats d'aquest laboratori es va publicar l'any 1951 (Arnold i Libby), i així es va iniciar el costum, dels laboratoris de datació per radiocarboni, de publicar els seus resultats en aquest format. Per a la primera llista de resultats el valor utilitzat per al període de semidesintegració del ^{14}C va ser 5568 ± 30 anys (conegut com el valor de Libby), producte de tres determinacions independents i aparentment més dignes de confiança que la primitiva determinació. Tanmateix, el valor acceptat actualment és 5730 ± 40 anys, més a prop del primitiu valor utilitzat per Libby. Malgrat això, el valor de Libby, de 5.568 anys, continua utilitzant-se per al càlcul de les dates radiocarbòniques, a fi d'evitar la confusió que hauria suposat el canvi de totes les datacions ja publicades (Godwin, 1962).

L'acceptació per part de la majoria dels científics de les diverses disciplines de la validesa general de la datació per radiocarboni es reflectí en el ràpid establiment de laboratoris a Amèrica, Europa i Oceania. A mitjan dècada dels anys cinquanta ja funcionaven fent ús del comptador de Libby per a la

mesura de l'activitat, a més del laboratori del mateix Libby a Chicago, uns altres cinc laboratoris als Estats Units, un al Canadà, un a Dinamarca i un altre a Nova Zelanda.

La mesura de l'activitat utilitzant la tècnica de Libby resultava penosa perquè requeria una atenció extraordinària en els detalls experimentals i alguns laboratoris patien serioses dificultats per obtenir valors reproduïbles. El problema s'agreuja quan va sorgir la necessitat d'evitar la contaminació del carboni sòlid causada per les proves d'armes termonuclears a l'atmosfera. La resolució d'aquest problema decantà els laboratoris, al final de la dècada dels anys cinquanta, a fer ús de comptadors proporcionals de gas (de Vries i Barendsen, 1954). La major eficiència de tal sistema de mesura va permetre expandir l'interval d'edat assolible, des dels vint-i-cinc mil fins als quaranta mil anys.

A part de la pròpia concepció i de la introducció dels comptadors proporcionals de gas, altres fites han estat decisives per al desenvolupament de la datació per radiocarboni, perquè van contribuir a facilitar-ne la difusió, a acostar els re-

sultats als usuaris arqueòlegs i a millorar-ne els requisits. Així, a la dècada dels anys seixanta, es van introduir els comptadors de centelleig líquid per a la mesura de l'activitat del ^{14}C (Noakes *et al.*, 1965) i el calibratge dendrocronològic de les dates radiocarbòniques (Suess, 1967). A finals de la dècada següent, Muller (1977) proposà la mesura del contingut de radiocarboni per espectrometria de masses utilitzant un ciclotró com a accelerador de partícules. Tots els pilars en què se sosté l'evolució de la datació per radiocarboni s'examinaran amb més deteniment als apartats successius. És curiós destacar el caràcter circular de la història de la datació per radiocarboni. En efecte, aquesta comença a la Universitat de Berkeley, l'any 1932, amb el adveniment del ciclotró com a instrument per a la recerca nuclear que va contribuir al descobriment del ^{14}C i acaba, l'any 1977, a la mateixa universitat, amb el ciclotró com a instrument de mesura del contingut de ^{14}C .

Quan s'inaugurà la revista *Radiocarbon* (aleshores com a suplement de l'*American Journal of Sciences*), l'any 1959, hi havia trenta-sis laboratoris de datació per radiocarboni que ope-

TAULA 1. Cronologia dels esdeveniments més importants en el desenvolupament de la datació per radiocarboni.

Any	Lloc	Autor	Esdeveniment
1932	Berkeley	Lawrence i Livingston	Ciclotró
1933	Berkeley	Libby	Detector de reixeta
1934	Berkeley	Kurie	Suggereix la formació de ^{14}C per acció dels neutrons sobre el N
1936	Berkeley	Ruben	Fracassa l'obtenció de ^{14}C pel mètode suggerit per Kurie
1939	Berkeley	Ruben i Kamen	Obté ^{14}C irradiant grafit amb deuterons. Comproven que el període de semidesintegració és més llarg que no s'esperava. Obtenen ^{14}C per irradiació de N amb neutrons
1939	Pennsilvània	Korff	Detecta neutrons a l'alta atmosfera i suggereix que reaccionen amb el N atmosfèric per produir ^{14}C
1946			Estimació del període de semidesintegració del ^{14}C en uns 5.000 anys
1946	Chicago	Libby	Enuncia que ha d'existir un equilibri entre la producció de ^{14}C i la seva desaparició per decaïment
1947	Chicago	Libby i von Grosse	Proven l'existència de ^{14}C natural en el metà, producte de la depuració de les aigües residuals de Baltimore
1949	Chicago	Libby <i>et al.</i>	Comproven que l'activitat del carboni contemporani és independent del seu origen geogràfic
1949	Chicago	Arnold i Libby	Validació del mètode amb mostres datades històricament
1954	Groningen	de Vries i Barendsen	Utilitzen el comptador proporcional de gas per a la mesura de l'activitat
1960	Estocolm		Concessió del Premi Nobel de Química a Libby
1965		Noakes, Kim i Stipp	Utilitzen un comptador de centelleig líquid per a la mesura de l'activitat
1967		Suess	Publicació de la primera corba de calibratge dendrocronològica per a l'interval 4100-1500 aC
1977	Berkeley	Muller	Utilització del ciclotró per a la mesura del contingut de ^{14}C
1998		Stuiver <i>et al.</i>	Possibilitat de calibratge de les dates radiocarbòniques en l'interval 1950 dC-22000 aC

raven a tot el món; el cens de laboratoris publicat per la mateixa revista, l'any 2002, assoleix la xifra de cent quinze laboratoris radiomètrics i divuit laboratoris que fan ús de l'espectrometria de masses, amb accelerador de partícules per a la mesura del contingut de radiocarboni.

La labor de Libby en la concepció, posada en pràctica, defensa i divulgació del mètode de datació per radiocarboni, li va valer la concessió, per part de l'Acadèmia Sueca de Ciències, del Premi Nobel de Química, l'any 1960, «pel seu mètode, per usar el ^{14}C , per la determinació de l'edat en arqueologia, geologia, geofísica i altres ciències».

La taula 1 mostra la cronologia i els esdeveniments més rellevants del desenvolupament de la datació per radiocarboni.

Els fonaments de la datació per radiocarboni

La datació per radiocarboni és possible gràcies a les característiques químiques singulars del carboni, que li confereixen la condició d'element clau de la bioquímica i també la condició d'element geoquímicament particular, a causa de la seva ubiqüitat a l'escorça terrestre; aquestes particularitats asseguren la presència del carboni en una àmplia varietat de materials d'interès arqueològic i geològic. El carboni a la Terra està constituït bàsicament per dos isòtops estables, en les següents proporcions:

$^{12}_6\text{C}$	98,9 %
$^{13}_6\text{C}$	1,1 %

Aquest element, a l'escorça terrestre, es troba en dos possibles estats: en un estat d'*equilibri estàtic* i en un estat d'*equilibri dinàmic*. El carboni que es troba en equilibri estàtic està reclòs en compartiments aïllats, com ara els dipòsits de petroli, de carbons minerals i de roques sedimentàries. El carboni que es troba en estat d'equilibri dinàmic constitueix l'anomenat *dipòsit de bescanvi del carboni* (DBC), el qual està format per un conjunt de compartiments no aïllats que es troben en equilibri dinàmic entre si pel que fa al bescanvi de carboni. Els compartiments que integren el DBC es mostren a la figura 2 en forma de diagrama de blocs i són els següents:

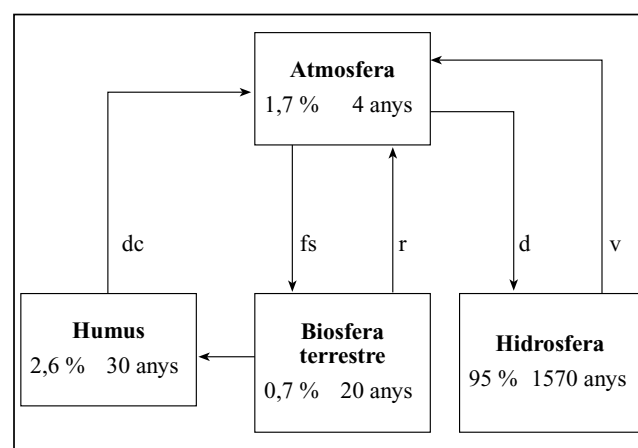


FIGURA 2. Representació esquemàtica dels compartiments que integren el dipòsit de bescanvi del carboni i les vies de transferència del carboni entre els diversos compartiments: fs, fotosíntesi; r, respiració; dc, descomposició; ds, dissolució; v, volatilització. Sota el nom de cada compartiment s'indica, expressada percentualment, la fracció total del carboni que conté cadascun i el període de residència, expressat en anys.

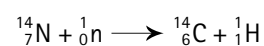
- L'atmosfera, on el carboni es troba en estat químic de diòxid de carboni.
- La biosfera, on el carboni adopta la forma de matèria orgànica vivent.
- L'humus, on el carboni es troba en forma de matèria orgànica en descomposició.
- La hidrosfera, on el carboni adopta la forma química de diòxid de carboni i d'ió hidrogencarbonat dissolt a l'aigua.

Que aquests compartiments estiguin en equilibri dinàmic entre si respecte al bescanvi de carboni significa que aquest element continuament transita dels uns cap als altres i que la quantitat total de carboni continguda en cadascun es manté sensiblement constant en el transcurs del temps. El trànsit continu de carboni, entre els distints compartiments que integren el DBC, comporta l'existència d'unes vies de transferència que el fan possible. Així, el bescanvi de carboni entre l'atmosfera i la biosfera s'esdevé a través de la fotosíntesi i de la respiració: els vegetals —organismes autòtrofs— assimilen i incorporen el carboni atmosfèric als seus teixits a través de la fotosíntesi; dels vegetals, el carboni passa als animals —organismes heteròtrofs— per ingestió. Una part del carboni assimilat pels éssers vivents és restituïda a l'atmosfera com a diòxid de carboni a través de la respiració. Les excrecions dels organismes vivents i llur descomposició, un cop morts, porten el carboni a l'humus i d'aquest, a través d'una contínua degradació dels compostos que l'integren, torna a l'atmosfera com

a diòxid de carboni. El bescanvi de carboni entre l'atmosfera i la biosfera s'esdevé per dissolució del diòxid de carboni atmosfèric a les aigües oceàniques: intercanvi de carboni entre aquest i l'ió hidrogencarbonat dissolt, i retorn a l'atmosfera com a diòxid de carboni.

Cadascun dels compartiments que integren el DBC està caracteritzat per un *període de residència* del carboni en el seu si; aquest paràmetre representa el temps necessari perquè en un compartiment hi entri i en surti una quantitat de carboni igual a la que conté. Pot interpretar-se com el temps que ha de transcórrer per a la renovació de tot el carboni que hi ha en el compartiment. La figura 2 mostra esquemàticament els diferents compartiments que integren el DBC, les vies de transferència del carboni entre els diferents compartiments, la fracció del carboni total continguda en cada compartiment i els respectius períodes de residència expressats en anys. Pot observar-se que la reserva de carboni més gran del DBC es troba a la hidrosfera i, consegüentment, el període de residència del carboni en aquest compartiment és el més gran de tots els compartiments. Això, com es veurà més endavant, té implicacions molt importants en la datació per radiocarboni.

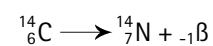
Fins al moment no s'ha tractat en absolut el radiocarboni, sinó només el carboni, però s'ha descrit el medi en què es desenvolupa. El carboni que es troba al DBC conté, a més dels dos isòtops esmentats, tot i que en proporcions ínfimes, un altre isòtop, el ^{14}C . L'origen d'aquest isòtop del carboni és el següent: la Terra es troba immersa en un camp de radiació còsmica i els protons d'elevada energia, que en formen part, reaccionen amb els constituents de l'atmosfera per produir neutrons d'alta energia. Aquests neutrons dissipen la seva energia mitjançant successives col·lisions amb els elements de l'aire, fins arribar a un nivell d'energia adequat; aleshores reaccionen amb el nitrogen atmosfèric, a l'alta atmosfera, per produir ^{14}C segons la reacció nuclear següent:



La taxa de formació del ^{14}C depèn de la intensitat de la radiació còsmica que incideix sobre la Terra, la qual, al seu torn, depèn de la intensitat de la radiació còsmica que incideix sobre tot el sistema solar i de les alteracions locals produïdes per les variacions del camp magnètic solar i del camp geomagnètic. Com que el ^{14}C es comporta químicament igual que els altres dos isòtops, ^{12}C i ^{13}C , immediatament després de la seva formació

s'oxida amb l'oxigen de l'aire a diòxid de carboni; com a tal es difon per l'atmosfera i, des d'aquesta, participant de la mateixa manera que els seus isòtops en totes les vies de transferència del carboni, es dispersa homogèniament per tot el DBC.

El ^{14}C , a diferència dels altres dos isòtops del carboni, posseeix un nucli inestable que es transforma espontàniament en nitrogen per emissió d'una partícula β (per aquest motiu s'anomena *radiocarboni*) d'acord amb la següent reacció nuclear:



La desintegració del ^{14}C segueix la llei del decaïment radioactiu, que és una llei general aplicable a tots els nuclis radioactius. La llei del decaïment radioactiu té una expressió molt simple, és la següent: la probabilitat de desintegració d'un nucli inestable només depèn de la seva pròpia naturalesa. L'expressió matemàtica de la llei de decaïment radioactiu és també molt senzilla. En efecte, si N representa el nombre de nuclis d'una població d'àtoms radioactius, el seu valor depèn del temps; aleshores, la seva derivada respecte al temps dN/dt significa el nombre de nuclis desintegrats en la unitat de temps, i el quocient entre aquesta magnitud i el nombre de nuclis que integren la població és la freqüència de la desintegració en la unitat de temps o bé la probabilitat de desintegració d'un nucli en la unitat de temps, que, segons la llei del decaïment radioactiu, és constant i depèn només del nucli considerat. L'expressió matemàtica de la llei del decaïment radioactiu és, doncs:

$$-\frac{1}{N} \cdot \frac{dN}{dt} = \lambda$$

La probabilitat de desintegració λ rep el nom de constant de desintegració. Per al radiocarboni, considerant l'any com a unitat de temps, val:

$$\lambda = 1,21 \times 10^{-4}$$

El valor d'aquesta constant permet adquirir una idea intuïtiva de la magnitud de la inestabilitat del ^{14}C : per poder esperar una única desintegració en un interval de temps d'un any cal una població constituïda per 8.260 àtoms.

Una conseqüència immediata de la llei del decaïment radioactiu és que la taxa o velocitat de desintegració d'una població de nuclis inestables és proporcional al seu nombre:

$$V_d = - \frac{dN}{dt} = \lambda N$$

L'equació que representa la llei del decaïment radioactiu pot adquirir una expressió més útil, si s'integra entre dos moments concrets: un moment considerat inicial i un moment considerat final, després d'haver transcorregut un temps t . L'expressió de l'equació integrada és la següent:

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

N_0 representa el nombre d'àtoms radioactius que integren la població en el moment considerat inicial i N representa el nombre residual d'àtoms radioactius després d'haver transcorregut el temps t .

Hi ha un altre paràmetre que descriu d'una manera més intuïtiva la inestabilitat d'un isòtop radioactiu que la constant de desintegració: s'anomena *període de semidesintegració* $T_{1/2}$. El període de desintegració d'un isòtop inestable es defineix com el temps que triga una població d'àtoms a reduir el seu nombre a la meitat. La substitució de N per $N_0/2$ i t per $T_{1/2}$ a la forma integrada de l'equació de la llei del decaïment radioactiu permet establir la relació existent entre la constant de desintegració λ i el període de semidesintegració $T_{1/2}$:

$$\lambda T_{1/2} = \ln 2$$

El valor del període de desintegració trobat experimentalment per al ^{14}C és:

$$T_{1/2}(^{14}\text{C}) = 5.730 \text{ anys}$$

La inestabilitat del ^{14}C és el motiu pel qual la quantitat d'aquest isòtop continguda al DBC, considerat globalment, no augmenti indefinidament, malgrat la seva contínua formació. En efecte, si N és el nombre d'àtoms de ^{14}C , presents al DBC, per a la seva taxa de descomposició (nombre de nuclis desintegrats per unitat de temps), s'ha vist que es compleix la relació següent:

$$V_d = \lambda N$$

Per altra banda, si V_f representa la taxa de formació del ^{14}C (nombre de nuclis formats per unitat de temps) en un moment qualsevol al DBC pot produir-se una d'aquestes dues situacions diferents:

- $V_f > V_d$: aleshores, com es formen més àtoms de ^{14}C que no pas en desapareixen per decaïment, el nombre d'àtoms N de ^{14}C presents al DBC augmenta i, per tant, també augmenta V_d fins que es compleixi $V_f = V_d$.
- $V_f < V_d$: aleshores com que desapareixen més àtoms de ^{14}C per decaïment que no pas se'n formen, el nombre d'àtoms N de ^{14}C presents al DBC disminueix i, per tant, també disminueix V_d fins que es compleixi $V_f = V_d$.

En conseqüència, sigui quina sigui la situació considerada, la condició a la qual tendeix el DBC és que:

$$V_f = V_d$$

És a dir, que la desintegració del ^{14}C tendeix a compensar exactament la seva formació. Tenint en compte la proporcionalitat entre la velocitat de formació i la quantitat de ^{14}C present al DBC pot escriure's:

$$N = \frac{V_f}{\lambda}$$

En resum, es pot afirmar, doncs, que la quantitat de ^{14}C present en el DBC tendeix a seguir les variacions de la taxa de formació de ^{14}C , que, al seu torn, segueix la intensitat de la radiació còsmica incident sobre la Terra.

A conseqüència de tot el que s'ha exposat fins ara, poden enunciar-se els dos casos següents:

- 1) Qualsevol material que hagi pertangut al DBC, és a dir, que hagi assimilat carboni procedent del medi circumdant i l'hagi bescanviat —si es tractava d'un ésser animat— o bé que l'hagi incorporat —si es tractava d'un ésser inanimat— contenia ^{14}C en la proporció pròpia del moment i del compartiment en què es trobava.
- 2) Si per qualsevol circumstància —per exemple, mort d'un organisme vivent o aïllament físic o químic d'un ésser inanimat— un material abandona el DBC, és a dir, deixa d'incorporar carboni procedent del seu medi exterior, aleshores també cessa l'aportació de ^{14}C procedent del medi exterior, i en aquest moment s'inicia la disminució del seu contingut de ^{14}C d'acord amb la llei del decaïment radioactiu.

L'aplicació de l'equació integrada de la llei del decaïment radioactiu al radiocarboni mostra que, si d'un material es coneix el nombre inicial d'àtoms de ^{14}C , N_0 , que contenia quan for-

mava part del DBC i el nombre residual d'àtoms de ^{14}C , N , que conté en l'actualitat, el càlcul del temps t transcorregut, des que el material abandonà el DBC fins al present, és immediat i respon a l'equació:

$$t = \frac{T_{1/2}}{\ln 2} \cdot \ln \frac{N_0}{N}$$

la qual s'obté en aïllar la variable t en l'equació integrada de la llei del decaïment radioactiu i expressant la constant de desintegració en funció del període de desintegració. La datació per radiocarboni d'un material és, doncs, la determinació experimental del temps transcorregut entre el moment que un material va abandonar el DBC i el present. La darrera equació no permet un ús immediat per al càlcul del temps, perquè la variable utilitzada, el nombre d'àtoms de ^{14}C presents en un material, és una magnitud ambigua. Per desfer l'ambigüïtat, el nombre d'àtoms de ^{14}C s'expressa en relació amb un sistema de referència concret, que normalment és 1 g de carboni. Per aquest motiu, a partir d'aquest moment, el nombre d'àtoms de ^{14}C es referirà al «contingut específic de ^{14}C » o, més simplement, al «contingut de ^{14}C » i es representarà per D . Substituint en l'equació anterior el nombre d'àtoms de ^{14}C pel seu contingut específic i representant per D_0 el contingut específic inicial de ^{14}C del material, quan formava part del DBC, i per D_S el contingut específic residual de ^{14}C del material datat en l'actualitat, l'equació que permet el càlcul del temps transcorregut des que el material abandonà el DBC adopta l'expressió següent:

$$t = \frac{T_{1/2}}{\ln 2} \cdot \ln \frac{D_0}{D_S}$$

Aquesta equació i la determinació experimental del valor de les variables i de les constants físiques constitueixen la pedra angular de la datació per radiocarboni.

Hipòtesis fonamentals de la datació per radiocarboni

L'equació que permet calcular el temps transcorregut entre el moment que un material va abandonar el DBC i el present —això és el que s'anomena edat o data del material—, indica que l'aplicació de la datació per radiocarboni exigeix dos requisits experimentals: el coneixement del contingut específic actual o residual del ^{14}C del material, D_S , i el coneixement del

contingut específic inicial de ^{14}C D_0 , del material en el moment que va abandonar el compartiment del DBC d'on procedeix. El primer dels requisits no suposa altra dificultat experimental que la purament analítica, és a dir, mesurar amb la màxima exactitud i precisió possibles aquesta variable química; el segon requisit, tanmateix, comporta seriosos problemes teòrics, ja que, tal com s'ha vist, el contingut específic inicial de ^{14}C depèn de la intensitat de la radiació còsmica en el moment que el material va abandonar el DBC i no hi ha cap raó, *a priori*, per pensar que s'hagi mantingut rigorosament constant en el transcurs del temps. S'arriba, doncs, a una situació paradoxal en què per calcular el temps transcorregut des que un material abandonà el DBC fins al present cal conèixer prèviament el valor d'aquesta variable, que és la incògnita que precisament es vol determinar:

$$t = \frac{T_{1/2}}{\ln 2} \cdot \ln \frac{D_0}{D_m}$$

$$D_0 = D_0(t)$$

Amb la finalitat de resoldre aquesta paradoxa i fer el mètode viable, la datació per radiocarboni recorre a dues hipòtesis fonamentals:

- El contingut específic de ^{14}C és el mateix en tots els compartiments del DBC; és a dir, no depèn del compartiment ni del material.
- El contingut específic de ^{14}C en cadascun dels compartiments del DBC s'ha mantingut constant en el transcurs del temps.

L'adopció d'aquestes hipòtesis fonamentals constitueix una simplificació notable, perquè permet considerar un únic valor independent del compartiment i del temps com a contingut inicial de ^{14}C , D_0 , és a dir:

$$D_0 = \text{Constant}$$

Les hipòtesis fonamentals s'apliquen conscientment acceptant el risc que no es compleixin amb total exactitud, ja que és l'única solució possible si es vol dur a la pràctica la datació per radiocarboni; el sistema de treball que s'adopta es basa en estudiar el compliment d'aquestes hipòtesis fonamentals i corregir les eventuais desviacions de les hipòtesis, en la mesura que sigui possible. Plantejada d'aquesta manera, la datació per radiocarboni només proporcionarà resultats fidels en la

mesura que les hipòtesis fonamentals, en què es basa la seva aplicació, siguin exactes o les seves desviacions es puguin corregir. Per fidelitat dels resultats s'entén que la datació per radiocarboni proporcioni el temps transcorregut des que un material abandonà el DBC fins al present, expressat en l'escala cronològica habitual; és a dir, l'escala cronològica solar, que adopta com a unitat cronomètrica l'any solar o el període de temps emprat per la Terra en dur a terme una revolució completa al voltant del Sol.

Com a contingut específic inicial de ^{14}C , D_0 , es pren, per definició, el corresponent a la biosfera terrestre, l'any 1950 dC.

EXAMEN DEL COMPLIMENT DE LES HIPÒTESIS FONAMENTALS

Cap de les dues hipòtesis fonamentals són rigorosament exactes, sinó que estan subjectes a desviacions que a continuació s'examinaran breument. En particular, en el compliment de la primera de les hipòtesis fonamentals, s'oposen dos fenòmens: un de naturalesa química, el *fraccionament isotòpic*, i un altre de naturalesa geoquímica, l'*efecte compartiment*.

El fraccionament isotòpic consisteix en el fet que en tot canvi químic o físic en què participin els distints isòtops d'un mateix element es produeix un enriquiment o un empobriment en un dels isòtops, que depèn de la naturalesa del canvi. En el cas del carboni, per exemple, la fotosíntesi es realitza preferentment sobre els isòtops més lleugers del carboni i per aquest motiu, el contingut de ^{13}C i ^{14}C dels vegetals és lleugerament més petit que el de l'atmosfera d'on procedeix el carboni; inversament, la dissolució del diòxid de carboni en aigua es realitza preferentment sobre els isòtops més pesants i per aquest motiu el contingut de ^{13}C i ^{14}C en la hidrosfera és lleugerament més gran que a l'atmosfera. Si aquest fenomen no es corregís, s'arribaria a la situació paradoxal que materials contemporanis originats a distints compartiments presentarien edats diferents. Així, en el cas dels dos exemples citats, materials contemporanis formats a la biosfera i als oceans, serien, respectivament, més vells o més joves que la mateixa atmosfera, no per decaïment, sinó per fraccionament. Per tal de corregir la desviació que el fraccionament isotòpic causa sobre l'edat d'un material, cal conèixer la magnitud d'aquest

fenomen referida al ^{14}C , en el moment que el material objecte de datació va abandonar el DBC. La composició isotòpica del material en aquell moment no es pot conèixer a través de mesures fetes avui, perquè no és constant, sinó que varia en el transcurs del temps per decaïment. Afortunadament, el fraccionament isotòpic del ^{14}C , tot i que no és mesurable directament, pot estimar-se a partir del fraccionament isotòpic del ^{13}C , el qual sí que és permanent.

La causa de l'efecte compartiment és la diferencia notable del període de residència del carboni en determinats compartiments del DBC. Els diferents períodes de residència del carboni en els distints compartiments poden originar diferències en llur contingut específic de ^{14}C , a causa del decaïment i a què se superposen a l'efecte causat pel fraccionament isotòpic. A causa dels curts períodes de residència del carboni a l'atmosfera, a la biosfera i a l'humus (figura 2), el contingut específic de ^{14}C , en aquests medis, és pràcticament idèntic. Tanmateix, el llarg període de residència del carboni en la massa oceànica origina un contingut específic de ^{14}C deficitari respecte als altres compartiments.

Respecte a la segona hipòtesi, que el contingut de ^{14}C s'ha mantingut constant en el transcurs del temps a tot el DBC, s'han trobat evidències experimentals que la hipòtesi no es compleix rigorosament, sinó que hi ha hagut fluctuacions del contingut de ^{14}C . Aquestes evidències les ha proporcionades la dendrocronologia: els arbres que viuen en regions temperades experimenten cada primavera i estiu un procés de creixement i produeixen una nova capa de teixit que es manifesta en forma d'un anell concèntric superposat als anells produïts els anys anteriors; per aquest motiu, el contingut de ^{14}C de cadascun d'aquests anells és un fidel reflex del contingut de ^{14}C atmosfèric durant aquell any i en els nous materials formats a partir del ^{14}C atmosfèric. L'estudi minuciós de successions d'anells d'arbres vius i fòssils proporciona un llarg registre cronològic de fusta d'edat exactament coneguda i la mesura del contingut actual de ^{14}C de la cel·lulosa d'aquests anells permet calcular el seu contingut inicial, amb la qual cosa s'ha pogut comprovar que aquest no és constant en el transcurs del temps.

L'ESCALA CRONOLÒGICA RADIOCARBÒNICA

La pràctica de la datació per radiocarboni exigeix l'adopció d'unes hipòtesis fonamentals que estan afectades per unes

desviacions que no sempre són corregibles. Conseqüentment, les edats calculades mitjançant aquest mètode també estan afectades per desviacions respecte a les edats reals, expressades en l'escala cronològica solar. L'única de les desviacions de les hipòtesis fonamentals que és corregible en tota la seva extensió, mitjançant l'espectrometria de masses, és el fraccionament isotòpic. En conseqüència, la utilització del mètode de datació per radiocarboni, en aplicar la correcció per fraccionament isotòpic, origina una escala cronològica convencional pròpia de la datació per radiocarboni anomenada escala cronològica radiocarbònica i que discrepa de l'escala cronològica solar. La datació per radiocarboni origina, doncs, la seva pròpia escala cronològica absoluta, fruit de les hipòtesis que cal adoptar per fer el mètode practicable. L'equació que defineix l'escala cronològica radiocarbònica, tenint en compte la correcció de l'efecte del fraccionament isotòpic, és:

$$R = \frac{T_{1/2}}{\ln 2} \cdot \ln \frac{D_0}{D_{SN}}$$

On D_{SN} representa el contingut específic residual de radiocarboni corregit per l'efecte del fraccionament isotòpic i per denotar el caràcter convencional de la data radiocarbònica s'utilitza el símbol R en lloc del símbol t emprat anteriorment. En resum, el resultat d'una datació per radiocarboni és una magnitud cronomètrica anomenada *data* o *edat radiocarbònica*, la unitat en què s'expressen les dates radiocarbòniques es denomina «any BP» i l'origen de l'escala cronològica radiocarbònica és, per definició, l'any 1950 dC.

CARACTERÍSTIQUES DE L'ESCALA CRONOLÒGICA RADIOCARBÒNICA

Conseqüència immediata de la relació existent entre els continguts específic de ^{14}C dels diversos compartiments que integren el DBC:

$$D_A \approx D_B \approx D_H > D_M$$

i de la primera hipòtesi fonamental, que considera un mateix contingut inicial de ^{14}C per a tots els compartiments; és a dir:

$$D_0, \text{ independent del compartiment}$$

és la discordança entre les dates radiocarbòniques de materials contemporanis formats a l'atmosfera, biosfera i humus, i els formats en el medi marí. Així, per a un conjunt de materials contemporanis formats en aquest quatre medis, és a dir, amb la mateixa edat expressada en l'escala cronològica solar, es compleix la relació següent:

$$R_A \approx R_B \approx R_H < R_M$$

És a dir, la datació per radiocarboni proporciona un sistema dual de dates que depèn de l'origen del material datat.

L'excés d'edat radiocarbònica d'un material originat en un compartiment deficitari en ^{14}C , respecte d'un material originari d'un altre compartiment, on aquest defecte no existeixi, s'anomena *edat aparent* del compartiment. L'edat aparent dels materials originats a la hidrosfera oceànica referida a una data solar x, $C(x)$, es calcula de la manera següent:

$$C(x) = R_{Mx} - R_{Tx}$$

On R representa la data radiocarbònica de dos materials coetanis formats en una data x de l'escala cronològica solar i els subíndexs M i T representen els materials d'origen marí i terrestre, respectivament.

Si l'edat aparent d'un compartiment marí fos constant en el temps i en l'espai, fóra possible la comparació de les dates radiocarbòniques de materials d'origen marí amb les dates radiocarbòniques de materials d'origen terrestre, perquè l'edat aparent permetria el càlcul de la data radiocarbònica equivalent d'un material contemporani d'origen terrestre:

$$R_{Tx} = R_{Mx} - C(x)$$

Aleshores, la subtracció de l'edat aparent a les dates radiocarbòniques dels materials d'origen marí permetria reduir els dos sistemes de dates radiocarbòniques a un de sol.

Desafortunadament, l'edat aparent depèn de la situació geogràfica on s'ha originat el material. Per aquest motiu, la utilització de l'edat aparent per corregir la data radiocarbònica dels materials originats als oceans ha de prendre's com una primera aproximació. La taula 2 constitueix una il·lustració de la dependència de l'edat aparent de l'origen geogràfic (Delibrias, 1985).

La validesa de les dates radiocarbòniques

La data radiocarbònica és una realitat complexa que inclou una gran varietat d'aspectes i només el coneixement de tots ells permet extreure'n tota la informació que conté. Les característiques d'una data radiocarbònica obeeixen a la pròpia naturalesa de la datació per radiocarboni, a la naturalesa del material datat, a la naturalesa del fenomen físic en què es basa la datació per radiocarboni —la desintegració radioactiva— i a les tècniques químiques i analítiques emprades per obtenir la data radiocarbònica.

La data radiocarbònica experimental es refereix primàriament al material que ha estat objecte de datació, però que transcendeix el mateix material datat, ja que se n'extreuen conclusions cronològiques que s'extrapolen a àmbits d'abast molt més extensos. Així, quan un arqueòleg proporciona al laboratori de datació una mostra de material carbonós trobat en un context habitacional amb presència de ceràmica i altres materials arqueològics que permeten una atribució cronocultural precisa al context, de fet, no li interessa la data radiocarbònica del material, sinó que li interessa la data d'un esdeveniment arqueològic que fou l'ocupació d'un espai físic per una comunitat humana associada a una determinat període cronocultural i a un estil de vida. D'aquesta data, posteriorment, se n'extreuen conclusions com ara les dates d'inici i final del període cronocultural o les dates d'inici o final de la utilització d'un determinat estil de ceràmica, o bé la duració del

període cronocultural o el període de vigència de l'estil ceràmic.

Per la seva pròpia naturalesa, la datació per radiocarboni data el moment que el material objecte de datació va abandonar el dipòsit de bescanvi de carboni i no pas l'esdeveniment arqueològic en què participà el material datat. Aquesta característica particular dóna origen a dos conceptes clarament diferents: la data radiocarbònica, pròpia del material datat i la data pròpia de l'esdeveniment arqueològic que es pretén datar, que és la que realment interessa a l'arqueòleg. Aquestes dues dates s'anomenen, respectivament, *data física* i *data arqueològica* (Mestres, 2000a). En l'exemple citat anteriorment, la data arqueològica correspon al moment de l'ocupació del context habitacional per part de la comunitat humana i la data física es refereix al moment que el material que compon els teixits vegetals i que, posteriorment, va originar el carbó, va abandonar el dipòsit de bescanvi de carboni. La data física del material és una característica física pròpia del material. La data física i la data arqueològica poden ser diferents.

Una data radiocarbònica, com tota mesura analítica, no és més que una aproximació al valor veritable de la magnitud que es pretén mesurar. Una altra vegada apareixen dos conceptes clarament diferenciats: la veritable data radiocarbònica, que es correspon a la data física del material datat, i la data radiocarbònica experimental trobada pel laboratori de datació (Mestres, 2000a, b).

La data radiocarbònica, perquè sigui vàlida, ha de complir una condició ineludible, que és la seva utilitat per al propòsit a què es destina. La condició necessària i suficient que ha de complir una data radiocarbònica, perquè sigui vàlida, és que el seu valor experimental sigui igual a la data arqueològica de l'esdeveniment que es pretén datar. Per aquest motiu, perquè una data radiocarbònica sigui vàlida, la data i el material que la facilita cal que compleixin tres categories de requisits: requisits d'ordre químic, que fan referència a l'origen i a la naturalesa química del material objecte de datació, requisits d'ordre analític, relatius a la mesura del contingut de ^{14}C del material datat i requisits d'ordre arqueològics, que fan referència a la relació entre el material datat i l'esdeveniment arqueològic que es pretén datar.

TAULA 2. Edat aparent de closques marines segons l'origen geogràfic

Codi	Origen geogràfic	Any de recol·lecció	Edat aparent (anys)
GIF-4064	Illa de Maurici	1914	399 ± 35
GIF-4065	Madagascar	1853	350 ± 35
GIF-4066	Congo	1891	290 ± 35
GIF-4067	Algèria	1905	357 ± 35
GIF-4068	Toló	1837	335 ± 35
GIF-3314	Beaulieu	1907	630 ± 60
GIF-4069	St. Vaast	1900	282 ± 35
GIF-4070	La Rochelle	1889	426 ± 35
GIF-3315	Nord de Bretanya	1844	320 ± 60

REQUISITS D'ORDRE QUÍMIC

Perquè una data radiocarbònica pugui ser vàlida primer que res cal qüestionar-se la capacitat del material datat per produir una data radiocarbònica vàlida. Per a l'acompliment d'aquest requisit s'han de respectar dues condicions necessàries:

- 1) Compliment de la primera hipòtesis fonamental en què es basa la datació per radiocarboni: el contingut específic de ^{14}C és el mateix en tot el DBC i és independent del material.
- 2) Possibilitat d'una eliminació eficaç de la contaminació.

L'atmosfera, la biosfera i l'humus compleixen la primera hipòtesi. Per tant, els materials procedents d'aquests compartiments són, almenys teòricament, excel·lents materials per a la datació per radiocarboni. La hidrosfera presenta un contingut de ^{14}C més baix que el dels altres compartiments; per aquest motiu els materials que en procedeixen proporcionen dates més altes que el materials contemporanis originats als altres compartiments. Que la hidrosfera no compleixi la segona hipòtesi, no vol dir que els materials que en procedeixen no puguin ser objecte de datació, ja que per a algunes finalitats l'edat aparent és intranscendent, o poden proporcionar se-

TAULA 3. Materials aptes per a la datació, classificats en funció del seu origen

Atmosfera	Biosfera	Humus	Hidrosfera
Morter	Fusta	Torba	Closques
	Carbó		Coralls
	Llavors carbonitzades		
	Pol·len		
	Espart		
	Vímet		
	Paper		
	Papir		
	Teixits		
	Ossos		
	Banyes		
	Cabells		
	Closques d'ou		
	Cera		
	Cuir		
	Pergami		

qüències cronològiques regionals. Per corregir l'excés d'edat radiocarbònica que afecta els materials d'origen marí es pot fer servir l'edat aparent, amb les limitacions que ja s'han vist abans. La taula 3 mostra una relació de materials que poden ser objecte de datació per radiocarboni. Evidentment, una condició necessària que ha de complir un material perquè pugui ser objecte de datació, és que sigui imperible o que almenys tingui una durabilitat més gran que la seva edat.

El morter constitueix un exemple excel·lent per il·lustrar la importància dels requisits que ha de complir un material per proporcionar una data radiocarbònica vàlida. En efecte, el procés de preparació del morter i el seu enduriment és el següent:

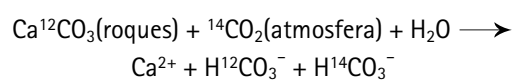
- 1) Coccio de la pedra calcària: $\text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$
- 2) Hidratació de la calç (conglomerant): $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca(OH)}_2$
- 3) Enduriment: $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2(\text{atmosfera}) \longrightarrow \text{CaCO}_3$

Consegüentment, el contingut inicial de ^{14}C en el morter hauria de ser el mateix que el de l'atmosfera, però hi ha dos factors que s'oposen a aquesta equivalència:

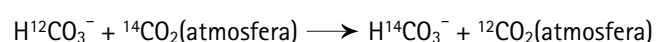
- 1) Possibilitat de coccio imperfecta de la pedra calcària que pot deixar restes de carbonat càlcic original al conglomerant.
- 2) Possibilitat d'addició d'àrids que continguin materials calcàris.

Aquests dos factors, junts o cadascun per separat, provoquen una disminució del contingut inicial de ^{14}C ; és a dir, falla la primera condició. A més, la contaminació causada pel carbonat antic d'origen geològic no es pot eliminar per mitjans químics, perquè és de la mateixa naturalesa química que el que s'ha format en el procés de l'enduriment; és a dir, pot fallar la segona condició. En qualsevol cas, la data radiocarbònica procedent d'un morter pot estar afectada per un error d'excés i s'ha de considerar com un *terminus post quem*.

Els materials biogènics formats en aigües continentals de regions calcàries tenen un contingut específic de ^{14}C deficitari a causa de la dissolució de les roques calcàries. En efecte, les aigües de pluja contenen diòxid de carboni i per aquest motiu exerceixen una acció dissolvent sobre la roca calcària, exempta ja de ^{14}C per la seva antiguitat, segons la reacció química següent:



Les aigües que contenen la roca calcària dissolta continuen bescanviant diòxid de carboni amb l'atmosfera, segons l'equilibri químic següent:



La primera reacció produeix un efecte empobridor del contingut de ^{14}C , al 50 %, mentre que la segona reacció exerceix un efecte enriquidor del contingut de ^{14}C , en una proporció que depèn de les circumstàncies hidrogeològiques particulars. En definitiva, les aigües continentals de les regions calcàries contenen carboni en forma de diòxid de carboni i d'ió hidrogencarbonat empobrit en ^{14}C , i en conseqüència també la matèria orgànica procedent dels éssers vivents formats en aquest medi tindrà un contingut de ^{14}C deficitari i proporcionarà edats radiocarbòniques més altes. Aquest fet constitueix un altre exemple de contravençió de la segona hipòtesi fonamental per part d'un material que pot ser objecte de datació.

Es coneixen també materials biogènics terrestres que contravenen la segona hipòtesi fonamental de la datació per radiocarboni. Aquest és el cas de les closques de gastròpodes terrestres (Evin, 1983), en què el carboni assimilat per la síntesi del carbonat càlcic procedeix en part del sòl; per aquest motiu, el contingut inicial de ^{14}C és més baix que el de la biosfera i proporcionen, també, dates radiocarbòniques altes.

REQUISITS D'ORDRE ANALÍTIC

Els requisits d'ordre analític que ha de respectar una data radiocarbònica són que compleixi les condicions d'exactitud i precisió. La precisió fa referència a l'amplitud de l'espai de temps en què es pot trobar la veritable data radiocarbònica. Una data radiocarbònica s'expressa mitjançant una distribució de probabilitat de Gauss, centrada en el valor experimental mitjançant el format $R \pm \sigma(R)$, on R representa la data radiocarbònica experimental i $\sigma(R)$ la desviació típica de la distribució de probabilitat. Per tant, com més petita és la desviació típica, més estreta és la distribució de Gauss associada a una data radiocarbònica. És evident, doncs, que com més estreta sigui la distribució de probabilitat, més limitat és l'interval de temps capaç de contenir la veritable data i més pre-

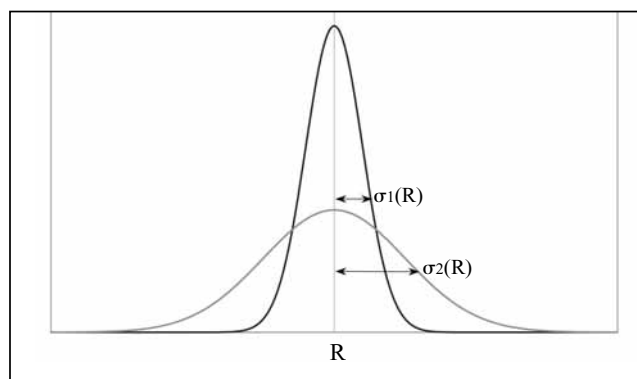


FIGURA 3. Representació gràfica de dues dates radiocarbòniques $R \pm \sigma_1(R)$ i $R \pm \sigma_2(R)$, essent la primera més precisa que la segona.

cisa resulta la data radiocarbònica (figura 3). En conseqüència, el requisit que ha de complir una data radiocarbònica perquè sigui precisa, és que la seva desviació típica $\sigma(R)$ sigui petita. La precisió d'una data radiocarbònica depèn de la quantitat de material que se'n disposa, de l'antiguitat del material i del temps invertit en la mesura de l'activitat del ^{14}C .

Per exactitud d'una data radiocarbònica s'entén la bona correspondència entre la veritable data radiocarbònica del material datat i la data radiocarbònica trobada experimentalment pel laboratori de datació. Com que la data física ha de ser igual a la data veritable, dit amb altres termes, l'exactitud garanteix la bona correspondència entre la data radiocarbònica experimental i la data física del material objecte de datació. L'exactitud d'una data radiocarbònica depèn de tres factors: de la idoneïtat i la qualitat del procediment aplicat per eliminar la contaminació —l'elecció encertada del qual depèn de la informació subministrada per l'arqueòleg al laboratori—, de la bondat del procediment químic tendent a la mesura del contingut de ^{14}C i de la qualitat de la mateixa mesura del contingut de radiocarboni. Una deficiència en qualsevol d'aquests factors causaria un error sistemàtic, que es manifestaria en un desplaçament de la data experimental tal que la data física ja no cauria a l'interior de l'espai de temps definit per la distribució de probabilitat de Gauss associada a la data experimental. La figura 4 mostra una data exacta i una data afectada d'un error sistemàtic i, per tant, inexacta.

El compliment del requisit d'exactitud no implica la igualtat rigorosa entre la data física i la data experimental, sinó que només és necessari que la data veritable es trobi dintre de la distribució de probabilitat en una zona de densitat de probabilitat raonablement alta. En aquest sentit, una data imprecisi-

sa pot ser també exacta (figura 4). El grau de validesa d'una data radiocarbònica respecte a la seva precisió no és un concepte absolut, sinó que depèn de la disponibilitat i precisió d'altres dates relacionades amb aquesta.

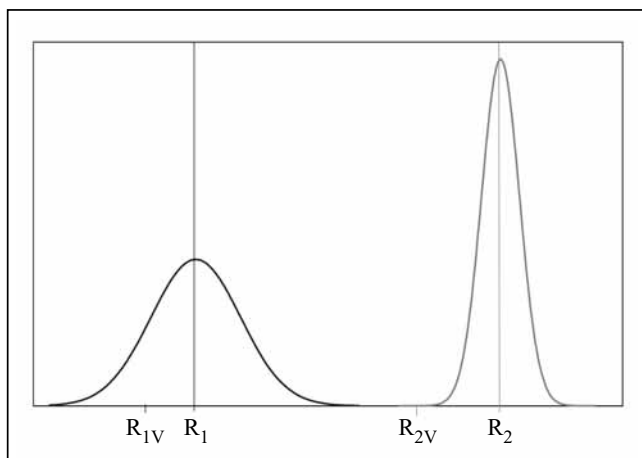


FIGURA 4. Representació gràfica de dues dates radiocarbòniques experimentals: $R_1 \pm \sigma(R_1)$ i $R_2 \pm \sigma(R_2)$ i els seus valors veritables respectius R_{1V} i R_{2V} . La primera és una data exacta, perquè la seva distribució de probabilitat inclou la data veritable amb una probabilitat raonable; la segona és una data inexacta. En aquest cas particular, la data menys precisa, és a dir, $R_1 \pm \sigma(R_1)$, és la més exacta.

En resum, el compliment dels requisits d'ordre analític garanteix que, amb un nivell baix d'incertesa, la data radiocarbònica experimental es correspongui amb la data física del material.

REQUISITS D'ORDRE ARQUEOLÒGIC

El compliment dels requisits químics i analítics és una condició necessària, però no suficient per a la validesa d'una data radiocarbònica; s'ha de complir una altra condició necessària, la data radiocarbònica ha de ser representativa de l'esdeveniment o context arqueològic que es pretén datar. Per representativitat d'una data radiocarbònica s'entén la bona correspondència entre la data física del material datat i la data arqueològica del context o esdeveniment arqueològic que es pretén datar. Perquè una data radiocarbònica sigui representativa, el material datat ha de complir dues condicions necessàries: en primer lloc, que el material o la seva presència en el context arqueològic ha de ser producte de l'activitat biològica, social o tècnica del grup humà que creà el context o protagonitzà l'esdeveniment arqueològic i, en segon lloc, que en el moment que el material datat va abandonar el dipòsit de bes-

canvi de carboni, és a dir, la seva data física, sigui igual a la de l'esdeveniment o al context arqueològic que hom pretén datar. Aquestes dues condicions del material datat s'anomenaran associació i sincronia, respectivament, i juntes conformen la representativitat de la data radiocarbònica. L'associació no comporta necessàriament la sincronia, ja que hi pot haver associació sense sincronia en aquells casos que la formació del material datat és anterior a l'existència del grup humà que creà el context. Així, els elements constructius de fusta d'un edifici estan, evidentment, associats a l'edifici, però si la fusta hagués estat reutilitzada, procedent d'una construcció més antiga o bé procedent d'arbres ja morts en el moment de llur utilització, mancaria el requisit de la sincronia i la fusta no representaria l'esdeveniment arqueològic que fóra la construcció de l'edifici. Un altre exemple de manca de sincronia el constitueix la datació d'un artefacte d'os perfectament associat al seu context arqueològic, però elaborat sobre una peça d'os ja antiga en el moment de la seva talla; la data trobada correspondria al moment de la formació de l'os i no al moment de l'elaboració de l'artefacte, que és la representativa del context. En general, el material objecte de datació té una edat més antiga que la del moment que es va dipositar i va quedar associat al context arqueològic que es pretén datar; és a dir, que els defectes de sincronia produeixen dates radiocarbòniques més altes. Per altra banda, l'associació d'un material a un context arqueològic és més probable com més massiva és la seva presència, ja que, aleshores, és poc probable que la seva presència sigui fruit de la casualitat; inversament, la presència en un context arqueològic d'un únic element material, tal com un únic fragment de carbó o una única llavor carbonitzada, pot ser producte d'un incident casual (infiltració, bioturbació) i per tant, la probabilitat de l'associació és més baixa.

La figura 5 mostra un resum de les relacions establertes entre les distintes classes de dates definides. El procés de datació consisteix en el fet que l'arqueòleg aporta al laboratori un material objecte de datació caracteritzat per una data física i el laboratori retorna a l'arqueòleg una data radiocarbònica experimental, que és una aproximació de la data física del material. És competència del laboratori que hi hagi una bona correspondència entre la data radiocarbònica experimental i la data física del material (exactitud) amb un baix nivell d'incertesa (precisió), però és competència de l'arqueòleg que hi hagi una bona correspondència entre la data física del material datat i la data arqueològica per la qual està interessat (representativitat).

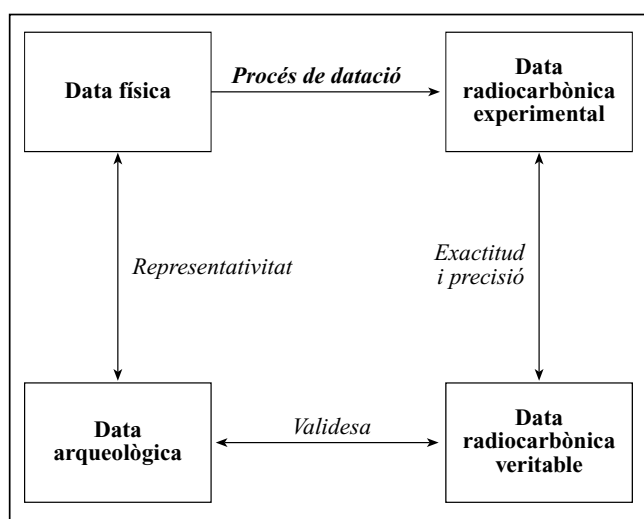


FIGURA 5. Relació entre les diferents dades conceptuals implicades en el procés de la datació per radiocarboni i els requisits de validesa d'una data radiocarbònica.

Bibliografia

- American Journal of Sciences. Radiocarbon Supplement*, núm. 1 (1959): «List of laboratories», p. 215-217.
- ANDERSON, E. C.; LIBBY, W. F.; WEINHOUSE, S.; REID, A. F.; KIRSHENBAUM A. D.; GROSSE, A. V. «Natural Radiocarbon from Cosmic Radiation». *Physical Review*, núm. 72 (1947a), p. 931-936. — «Radiocarbon from Cosmic Radiation». *Science*, núm. 106 (1947b), p. 576-577.
- ARNOLD, J. R.; LIBBY, W. F. «Age Determinations by Radiocarbon Content: Checks with Samples of Known Age». *Science*, núm. 110 (1949), p. 678-680.
- ARNOLD, J. R.; LIBBY, W. F. «Radiocarbon Dates». *Science*, núm. 113 (1951), p. 111-120.
- DELIBRIAS, G. «Le Carbone-14». *Méthodes de datation par le phénomènes nucléaires naturels. Applications*. Masson (1985), p.421-457.
- ENGELKEMEIR, A. G.; HAMILL, W. H.; INGHAM, M. G.; LIBBY, W. F. «The Half-life of Radiocarbon». *Physical Review*, núm. 75 (1949), p. 1825-1833.
- EVIN, J. «Les matériaux d'origine terrestre utilisés pour les datations par le radiocarbone/Materials of terrestrial origin used for radiocarbon dating». *PACT* [Estrasburg: Conseil de l'Europe], núm. 8 (1983), p. 252.
- GARCÍA, J. F.; MESTRES, J. S.; RAURET, G. «Comparing Continental Carbonates with Other Materials in Dating a Paleolake». *Radiocarbon*, 34(3) (1992), p. 619-625.
- GODWIN, H. «Half-life of Radiocarbon». *Nature*, núm. 195 (1962), p. 984.

- GROSSE, A. von. «An Unknown Radioactivity». *Journal of the American Chemical Society*, núm. 56 (1934), p. 1922-1924.
- KORFF, S. A.; DANFORTH, W. E. «Neutron Measurements With Boron-Trifluoride Counters». *Physical Review*, núm. 55 (1939), p. 980.
- KORFF, S. A. «On The Contribution To The Ionization At Sea-Level Produced By The Neutrons In The Cosmic Radiation». *Terrestrial Magnetism and Atmospheric Electricity*, núm. 45 (1940), p. 133-134.
- KURIE, F. N. D. «A New Mode of Disintegration Induced by Neutrons». *Physical Review*, núm. 45 (1934), p. 904-905.
- LIBBY, W. A. «Atmospheric Helium Three and Radiocarbon from Cosmic Radiation». *Physical Review*, núm. 69 (1946), p. 671-672.
- LIBBY, W. F.; ANDERSON, E. C.; ARNOLD, J. R. «Age Determination by Radiocarbon Content: World-Wide Assay of Natural Radiocarbon». *Science*, núm. 109 (1949), p. 227-228.
- MESTRES, J. S. (2000a). «Utilización inductiva y deductiva de las fechas radiocarbónicas. Ejemplo de aplicación a la prehistoria de la isla de Menorca (Balears)». A: *Contributos das Ciências e das Tecnologias para a Arqueologia da Península Ibérica*. Actas do 3º Congresso de Arqueologia Peninsular. Porto: ADECAP, vol. 9, p. 117-139.
- MESTRES, J. S. (2000b). «La datació per Radiocarboni. Una visió actual». *Tribuna de Arqueologia 1997-1998* [Barcelona: Generalitat de Catalunya. Departament de Cultura], p. 195-239.
- MULLER, R. A. «Radioisotope Dating with a Cyclotron», *Science*, núm. 196 (1977), p. 489-494.
- NOAKES, J. E.; KIM, S. M.; STIPP, J. J. «Chemical and Counting Advances in Liquid Scintillation Age Dating». A: CHATTERS, R. M.; OLSON, E. A. [ed.]. *Proceedings of the Sixth International Conference in Radiocarbon and Tritium Dating*. Virgínia: Springfield, 1965, p. 68-92.
- VRIES, H. de; BARENSEN, G. W. «Measurements of Age by the Carbon-14 Technique (Groningen I)». *Nature*, núm. 174 (1954), p. 1138-1141.

Autor

Joan S. Mestres és doctor en química (1984) per la Universitat de Barcelona en l'especialitat de química analítica. Abans de procedir al muntatge del Laboratori de Datació per Radiocarboni, del qual és actualment responsable, va realitzar una estada (1983) al Centre de Datation par le Radiocarbone a la Université Claude Bernard Lyon I.