

# CUARTA INTERCOMPARACION RADIOCARBÓNICA INTERNACIONAL

JORGE E. CARBONARI, ANÍBAL J. FIGINI Y ROBERTO A. HUARTE\*

## Introducción

Desde los inicios de la datación radiocarbónica por Libby, Anderson y Arnold (1949) hasta la actualidad, los laboratorios de  $^{14}\text{C}$  han llevado a cabo diferentes procedimientos con el objeto de comparar las edades  $^{14}\text{C}$  obtenidas a partir de materiales naturales con respecto a sus edades verdaderas (edades de muerte en años calendarios), y edades  $^{14}\text{C}$  de restos arqueológicos e históricos con respecto a sus edades verdaderas en años calendarios. Un aspecto asociado a estos procedimientos fue la comparación entre laboratorios de las edades  $^{14}\text{C}$  obtenidas intercambiando fracciones de muestras.

La metodología de datación radiocarbónica cuenta en la actualidad, con un sistema internacional de control de calidad analítica, que posibilita el mantenimiento y/o mejoramiento de los procedimientos llevados a cabo por los laboratorios de la especialidad, como un medio independiente, objetivo y de rápida evaluación. En esta oportunidad daremos a conocer información referente al programa denominado Fourth International Radiocarbon Intercomparison, conocido como FIRI.

## Antecedentes

En general, los estudios cronológicos comparativos que se desarrollaron en los últimos 50 años adquirieron paulatinamente mayor complejidad, brindándole al método mismo bases más sólidas en su ámbito teórico y aplicado. Podemos sintetizar en etapas estos avances de los estudios de comparación.

- Una etapa inicial, desde 1949 y durante los primeros años de la década del 50, en donde el único laboratorio existente (primero en la Univ. de Chicago, luego en la Univ. de California, USA) conducido por Libby (Arnold and Libby, 1949, Arnold and Libby 1951, Libby 1951), testeaba el método mismo, comenzando a datar materiales de edades históricas (calendarias) conocidas del Egipto dinástico, de los rollos bíblicos del Libro de Isaías provenientes de Palestina, de tumbas de Alemania e Inglaterra y anillos de árboles (estudiados dendrocronológicamente) provenientes de Nuevo Méjico, entre otros.
- Durante las décadas del 60, 70 y parte del 80, una práctica común consistía en intercambiar muestras entre laboratorios y comparar las edades obtenidas. (Figini, Gómez, Carbonari, Huarte y Zubiaga 1984).
- El primer estudio sistemático de comparación de edades  $^{14}\text{C}$  se debió a Clark (1975) con mediciones de anillos de árboles (Bristlecone pine) datados dendrocronológicamente, con el propósito de elaborar procedimientos de calibración radiocarbónica. Introduce la replicación, que consiste en enviar la misma muestra de anillos de un árbol a diferentes laboratorios, e incluso la misma muestra al

\* Laboratorio de Tritio y Radiocarbono (LATYR,CIG), Facultad de Ciencias Naturales y Museo, UNLP, Paseo del Bosque s/n, (1900) La Plata, Argentina. jcarbona@museo.fcnym.unlp.edu.ar

mismo laboratorio en diferentes oportunidades. Clark concluyó que la variabilidad observada en los resultados era mayor que la esperada de acuerdo al error informado con cada datación (Edad  $^{14}\text{C}$  = Edad convencional  $\pm$  error convencional, en años  $^{14}\text{C}$  antes del presente), recomendando como más “real” la cuantificación de esta discrepancia multiplicando el error informado por un factor de 2.

Posteriormente, Pardi y Marcus (1977) investigando muestras replicadas, con preparaciones y análisis repetitivos en un mismo laboratorio, observaron que las edades  $^{14}\text{C}$  resultaban con errores del orden del doble de los informados, sugiriendo que para diferentes materiales datados en distintos laboratorios el error “verdadero” debía ser cuatro veces superior al informado rutinariamente.

- Una etapa superior de análisis, más refinada en organización y metodología, se inicia cuando un Laboratorio de Estadística (Univ de Glasgow (Escocia) invita a 30 laboratorios, principalmente europeos a participar de un programa de dataciones radiocarbónicas denominado International Tree Ring Replicate Study (ITRRS), en 1979 finalizando en 1981. (Baxter 1983, Scott, Baxter y Aitchison 1983). En este estudio que finalizaron en realidad 20 laboratorios, se comprobó la existencia de bias sistemáticos en la mayoría de ellos en un rango mayor de 200 años y variabilidad en exceso del error informado, siendo en la mayoría de los casos una subestimación del error “verdadero”. Excepto en tres laboratorios de alta precisión, en términos generales el error informado se aproximaba más al error “real” cuando se incrementaba en magnitud (ejemplo:  $1740 \pm 80$  a  $1740 \pm 40$  años  $^{14}\text{C}$  AP). Los resultados de este estudio evidenciaron claramente que errores informados muy pequeños en magnitud basados solo en la estadística de conteo de la muestra (denominado “error de conteo”), eran inadecuados para expresar el error “real”.
- Posteriormente, los estudios sucesivos adquieren un contexto internacional. El laboratorio de estadística al que hicimos referencia invita a todos los laboratorios existentes en el mundo a participar de un programa internacional de intercomparación denominado International Collaborative Study (ICS) que duraría desde 1985 hasta 1990 (Scott, Aitchison, Baxter, Cook and Harkness 1990).

De esta manera se sucedieron varios programas más, con la misma coordinación, denominados Third International Radiocarbon Intercomparison (TIRI) desde 1992 hasta 1997 (Scott, Harkness y Cook 1997) y el Fourth International Radiocarbon Intercomparison (FIRI) desde 1998 a la actualidad.

Un programa paralelo fue desarrollado por la International Atomic Energy Agency (IAEA) desde 1987 a 1991, denominado  $^{14}\text{C}$  Quality Assurance Programme. Ver Tabla I.

Programas	Duración	Lab.invitados	Lab. que finalizaron
ITRRS	1979-1981	30	20
ICS	1985-1990	47	38
IAEA	1987-1991	137	69
TIRI	1992-1997	93	67
FIRI	1998-actual	92	83

▲ **Tabla I:** programas de intercalibración radiocarbónica.

El Laboratorio de Tritio y Radiocarbono, LATYR, participó activamente de todos los programas de intercomparación, excepto del ITRR con participación de laboratorios mayoritariamente europeos. (Huarte y Figini 1988; Figini, Huarte y Carbonari 1990; Figini 1994; Figini, Carbonari y Huarte 1999).

## Objetivos de los estudios internacionales e intercomparación

Los objetivos perseguidos en estos estudios han sido los siguientes:

1. Definir y cuantificar la variabilidad de los resultados obtenidos por un mismo laboratorio. Esto se llevó a cabo suministrando muestras duplicadas (la misma muestra en diferentes recipientes con códigos de identificación distintos). Cada laboratorio ignoraba la edad  $^{14}\text{C}$  y la existencia de duplicación.
2. Definir y cuantificar la variabilidad en los resultados entre laboratorios de una misma muestra homogeneizada, fraccionada y suministrada (una porción de la misma) a cada laboratorio participante, con el mismo código de identificación (por ejemplo: madera 9 L), ignorándose la edad.
3. Definir si el error convencional (Edad  $\pm$  error convencional; ejemplo:  $1250 \pm 50$ ) informado rutinariamente estima la variabilidad real de los resultados de los laboratorios para esa muestra.

- Definir y cuantificar la contribución de cada etapa del procedimiento analítico de cada laboratorio (pretratamiento, síntesis y medición) en el error total.

### Cuarta intercomparación radiocarbónica internacional

Para este Programa Internacional conocido como FIRI, el Laboratorio de Estadística de Glasgow, distribuyó 10 muestras (con códigos de A a J inclusive), de las cuales se ignoraba las respectivas edades  $^{14}\text{C}$  y la existencia de duplicados entre ellas. Ver Tabla II.

Los principales objetivos del FIRI son:

- Efectuar nuevamente análisis estadísticos comparativos con los resultados provistos por los laboratorios.
- Dado el crecimiento internacional en suministrar para datación muestras de pequeño peso, efectuar una exploración y cuantificar las variaciones que puedan ocurrir con muestras de contextos que deben estar necesariamente muy bien definidos, y la importancia de seleccionar adecuadamente sub-muestras muy representativas, partiendo de una muestra de carbón, estándar, de 1 a 5 gr.
- Incorporar dos ejercicios adicionales, no contemplados en anteriores programas. A) Precisión del laboratorio: la muestra con código D debe ser datada con la más alta precisión posible. B) Tamaño de la muestra: la muestra con código E debe ser datada de dos maneras: 1) con la cantidad rutinaria de muestra empleada por el laboratorio; 2) con la cantidad lo más reducida posible para suministrar un resultado confiable.

Muestras	Código	Número análisis	Opción técnica	Pretratamiento	Material
Kauri	A y B	2	----	Sí, rutinario.	Madera
Turbidita	C	1	----	No.	Carbonato
Belfast	D y F	2	Alta precisión	Sí, rutinario ó extracción.celulosa	Madera
Acido húmico	E	1	Tamaño M.	No.	Ac. Húmico
Cebada	Gy J	2	----	No.	Cáscara
Hohenheim	H	1	----	Sí, rutinario	Madera
Belfast	I	1	----	No.	Celulosa

▲ Tabla II: muestras suministradas para el FIRI.

### Metodología Estadística

La metodología estadística empleada en estos estudios internacionales la esbozaremos a continuación:

- La primera etapa consiste en definir el denominado “valor de consenso” para cada muestra (no importando la edad verdadera de ella), calculando el valor medio general de todos los resultados obtenidos para cada muestra.
- Luego se omiten los resultados cuya variabilidad entre el resultado del laboratorio y el valor medio general es mayor que dos errores informados por ese laboratorio con la edad  $^{14}\text{C}$  de la muestra.
- Se calcula la mediana de los resultados restantes y se usa como valor de consenso de la muestra. Ese valor de consenso es utilizado para evaluar la variabilidad de cada resultado obtenido y la precisión del laboratorio que efectuó el análisis.
- La variabilidad de los resultados  $^{14}\text{C}$  (offset = azarosos; bias = sistemáticos) para las diferentes muestras se estudió determinando la desviación (sd):  $(sd) = [(valor\ de\ lab. - valor\ de\ consenso) / error\ informado]$

### Conclusiones

El FIRI (Fourth International Radiocarbon Intercomparison) fue el programa de intercomparación en el que más laboratorios participaron, evidenciando la necesidad de proseguir estos esfuerzos que

redunda en dataciones radiocarbónicas más precisas y más confiables. La información que suministramos, es preliminar, y surge de los primeros reportes internos suministrados por los coordinadores.

Participaron laboratorios de todo el mundo. Ver Tabla III.

Ubicación geográfica general	Número de laboratorios
Europa (Euro)	35
Europa (no Euro)	15
América del Norte y Canadá	13
Sudamérica	2
Asia y el Lejano Este	15
Australia y Nueva Zelanda	4

▲ Tabla III: distribución geográfica de los laboratorios  $^{14}\text{C}$  participantes del FIRI.

Además intervinieron los tres tipos de laboratorios de acuerdo al sistema de detección empleado: GPC (contadores proporcionales gaseosos = gas proportional counters), LSC (espectrometría de centelleo líquido = liquid scintillation counters) y AMS (accelerator mass spectrometry = aceleradores de partículas ó espectrometría de masas). Ver Tabla IV.

Tipo de laboratorio	Número de participantes
LSC	42
GPC	19
AMS	25
Absorción directa y LSC	4

▲ Tabla IV: tipos de laboratorio que participaron en el FIRI.

En todo estudio de intercomparación interesa analizar la existencia de variaciones en los resultados obtenidos. Las causas potenciales de variación que podrían provocar alteraciones en los resultados radiocarbónicos son: tipo de laboratorio, incorrecta determinación de la actividad  $^{14}\text{C}$  del estándar moderno de referencia y del fondo (conocido como background), y pretratamiento utilizado (es decir, la etapa de laboratorio que mediante procesos químicos se separan contaminantes de la muestra y se aíslan fracciones constitutivas de las mismas).

- Respecto del tipo de laboratorio, no se han encontrado evidencias estadísticamente significativas de variaciones ocasionadas por el uso de sistemas de detección diferentes (LSC, GPC y AMS).
- Se observa que la elección del estándar moderno de referencia (sacarosa ANU, ácido oxálico NBS I y II, benceno, etc) es un factor de significación estadística en las variaciones obtenidas. Esto tiene mucha importancia en Arqueología: porque su efecto de ocasionar variación es mayor cuan más cercanas, desde el punto de vista cronológico, se encuentren las muestras respecto de la actualidad. Así, una muestra de 5000 años se verá mucho menos afectada, que una muestra de 500 ó 1000 años atrás.
- El pretratamiento podría ser causa de variaciones en los resultados radiocarbónicos, pero se ha visto que solo en casos excepcionales se ha presentado así. En general se observa que el método de pretratamiento rutinario (denominado ácido, álcali, ácido ó AAA) no ha tenido incidencia en las variaciones.

Precisión y exactitud (accuracy) son dos términos de gran significación en datación radiocarbónica. Precisión significa fineza, seguridad en la medición. Exactitud refiere a la relación entre el resultado y la edad verdadera o real de la muestra. El mayor éxito de un laboratorio es cuando obtiene ambas, o sea, precisión y exactitud.

El programa FIRI introdujo muestras duplicadas (A y B; D y F; G y J), para intentar explorar más analíticamente estos dos factores, aunque la exactitud no fue estudiada porque se presupone que cada par de muestras duplicadas tienen la misma edad. Respecto de la precisión, solo puede considerarse el

estudio como exploratorio, porque la cantidad de muestras suministradas (3 pares duplicados) están sujetos a una variación estadística considerable.

Como expresáramos previamente, el error de conteo (que consiste solo en el error estadístico de medición de la muestra) subestima el error total, puesto que en realidad se debería expresar una sumatoria de errores parciales que surgen de cada uno de las etapas de procesamiento de las muestras en un laboratorio de datación (error de pretratamiento + error en la síntesis química + error de conteo). Para corregir esta situación se determina para cada laboratorio un "factor multiplicador" que opera sobre el error convencional informado y cuyo valor oscila entre 0.5 y 3. Este es un gran logro solo posible de alcanzar a través de este sistema internacional de intercalibración.

Los resultados correspondientes a los pares duplicados de muestras permite establecer que no existe incertidumbre estadística en los resultados de estas mediciones y que las diferencias en el 50% de los laboratorios están adecuadamente expresadas en el error convencional.

Las edades  $^{14}\text{C}$  de las muestras provenientes de anillos de árboles datados dendrocronológicamente permiten a cada laboratorio estimar, de existir el caso, desviaciones sistemáticas del valor considerado como verdadero (que es el de consenso).

La incorrecta estimación del fondo (background) y de la calibración del estándar moderno ha provocado en algunos laboratorios la presencia de componentes sistemáticos de variación (bias) que provocan corrimientos en los valores informados.

Los arqueólogos, que en general son los grandes usuarios de la metodología de datación radiocarbónica deben comprender que estos grandes avances deben tener su correlato en mayores requerimientos, en procedimientos más precisos, en cuanto a cuestiones tales como rigurosidad en la asociación muestra-evento, meticulosidad en los relevamientos estratigráficos, análisis exhaustivo de pertenencia de la muestra a contextos arqueológicos bien definidos y evaluación de la naturaleza de las mismas, porque en caso contrario se inutiliza un avance metodológico porque se cometen serios errores de aplicación.

La información volcada aquí debe ser también analizada por el usuario en términos de comprender claramente cuales son las limitaciones del método de datación radiocarbónica, de tal manera que no le exijan lo que no pueda brindar.

Debemos enfatizar la necesidad de incrementar la comunicación entre el isotopista y el usuario, para poder analizar en común conocimientos que abarcan varias disciplinas científicas, vinculando a las Ciencias Naturales, Sociales y Exactas.

## Agradecimientos

*Los autores agradecen a las instituciones patrocinantes del LATYR (CIG): CONICET y Facultad de Ciencias Naturales y Museo, UNLP. Al apoyo económico brindado por la Universidad Nacional de La Plata (proyecto N322) y por el CONICET (PIP 4697/96) y el apoyo de la CICPBA.*

*Agradecemos especialmente a Marian Scott, del Departamento de Estadística de la Universidad de Glasgow (Escocia) su invitación para participar en el programa de intercalibración internacional FIRI.*

## Notas

Calibración en términos de la metodología radiocarbónica significa aproximar a la edad radiocarbónica obtenida la edad calendario correspondiente (calendario Gregoriano), considerada como edad verdadera. Bias = corrimientos o desplazamientos sistemáticos de los valores.

## Bibliografía

- ARNOLD, J., and W. LIBBY. 1949. Age Determinations by Radiocarbon Content: Checks with Samples of Known Age. *Science*, 110, (2869):678-680.  
1951. Radiocarbon Dates. *Science*, 113,(2927):111-120.  
BAXTER, M.S. 1983. An International Tree Ring Replicate Study. In  *$^{14}\text{C}$  and Archaeology, Proceedings Groningen*, PACT 8:123-132.  
CLARK, M. 1975. A calibration curve for radiocarbon dates. *Antiquity*, 49:251-266.

- FIGINI, A., G. GÓMEZ, J. CARBONARI, R. HUARTE y A. ZUBIAGA. 1984. Museo de La Plata Radiocarbon Measurements I. *Radiocarbon*, 26:127-134.
- FIGINI, A, R. HUARTE y J. CARBONARI. 1990. Radiocarbon Dating Reproducibility at the Museo de La Plata Radiocarbon Laboratory. *Radiocarbon*, 32, (3):301-305.
- FIGINI, A.J. 1994. Reproducibilidad de edades radiocarbónicas. Programa Internacional de Intercomparación. *Jornadas de Arqueología e Interdisciplinas*, PREP- CONICET:87-93.
- FIGINI, A., J. CARBONARI y R. HUARTE. 1999. Intercomparación radiocarbónica internacional (TIRI). Calidad analítica de las mediciones en el LATYR. En *XII Congreso Nacional de Arqueología Argentina*, Editado por C. Diez Marín, II:357-361.
- HUARTE, R. and A. FIGINI. 1988. La Plata radiocarbon laboratory liquid scintillation counting and interlaboratory check samples. *Radiocarbon*, 30, (3):347-350.
- INTERNATIONAL STUDY GROUP. 1982. An inter-laboratory comparison of radiocarbon measurements in tree rings. *Nature*, 298:619-623.
- LIBBY, W., E. ANDERSON and J. ARNOLD. 1949. Age Determination by Radiocarbon Content: World-Wide Assay of Natural Radiocarbon. *Science*, 109, (2827):227-228.
- LIBBY, W. 1951. Radiocarbon Dates II. *Science*, 114, (2960):291-296.
- PARDI, R. and M. MARCUS. 1977. Non-counting Errors in C-14 dating. *Annals New York Academy of Sciences*, 288: 174-180.
- SCOTT, M., M. BAXTER and T. AITCHISON. 1983. <sup>14</sup>C dating reproducibility: evidence from combined experimental and statistical programme. In *<sup>14</sup>C and Archaeology, Proceedings Groningen*, PACT 8:133-145.
- SCOTT, E.M., T.C. AITCHISON, M.S. BAXTER, G.T. COOK and D.D. HARKNESS. 1990. Cross Check <sup>14</sup>C. International Collaborative Study Report. Department of Statistics, Glasgow University, Glasgow G128QQ. Scotland.
- SCOTT, M., D. HARKNESS and G.COOK. 1997. TIRI. Report on Third International Radiocarbon Intercomparison. Department of Statistics, Glasgow University, Glasgow G128QQ. Scotland.