

Síntesis de Benceno para la
Determinación de C^{14} y Evaluación
de su Incertidumbre en Conchas
de Moluscos

M. Romero del Hombrebueno
M. A. Simón
P. Larena

Toda correspondencia en relación con este trabajo debe dirigirse al Servicio de Información y Documentación, Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, Ciudad Universitaria, 28040-MADRID, ESPAÑA.

Las solicitudes de ejemplares deben dirigirse a este mismo Servicio.

Los descriptores se han seleccionado del Thesaurus del DOE para describir las materias que contiene este informe con vistas a su recuperación. La catalogación se ha hecho utilizando el documento DOE/TIC-4602 (Rev. 1) Descriptive Cataloguing On-Line, y la clasificación de acuerdo con el documento DOE/TIC.4584-R7 Subject Categories and Scope publicados por el Office of Scientific and Technical Information del Departamento de Energía de los Estados Unidos.

Se autoriza la reproducción de los resúmenes analíticos que aparecen en esta publicación.

Depósito Legal: M -14226-1995

ISSN: 1135 - 9420

NIPO: 402-02-001-x

CLASIFICACIÓN DOE Y DESCRIPTORES

S54

CARBON 14; BENZENE; SYNTHESIS; SCINTILLATION COUNTING; MOLLUSCS;
SHELLS; DATA COVARIANCES

Síntesis de Benceno para la Determinación de C^{14} y Evaluación de su Incertidumbre en Conchas de Moluscos

Romero del Hombrebueno, B.; Simón, M.A.; Larena, P.
Unidad Técnica de Isótopos Ambientales. Laboratorio General de Química Analítica (DIAE). CIEMAT
24 pp. 4 figs. 15 refs.

Resumen

Se describe la metodología y el equipamiento utilizado en el laboratorio de Isótopos Ambientales del Laboratorio General de Química Analítica (DIAE) para la síntesis de benceno a partir de los carbonatos de conchas de moluscos y la determinación de la actividad del C^{14} para la datación de estos materiales. Se consideran las limitaciones de este tipo de muestras para la datación geológica.

Benzene Synthesis for ^{14}C Measurements and Evaluation of Uncertainty in Mollusk Shells

Romero del Hombrebueno, B.; Simón, M.A.; Larena, P.
Unidad Técnica de Isótopos Ambientales. Laboratorio General de Química Analítica (DIAE). CIEMAT
24 pp. 4 figs. 15 refs.

Abstract

This work describes the method and instrumentation used by Environmental Isotopes laboratory of the CIEMAT Analytical Chemistry Laboratory (DIAE) for the synthesis of benzene from carbonates of mollusk shells and the liquid scintillation counting of ^{14}C for radiocarbon dating in these samples. The usefulness of mollusk shells for ^{14}C dating are considered.



1.- INTRODUCCIÓN

El C^{14} es un isótopo radiactivo del carbono, emisor β débil, con una vida media de 5730 ± 40 años, (1) que se produce en las capas altas de la atmósfera, por la acción de los neutrones de los rayos cósmicos mediante la reacción: ${}^{14}_7N + {}^0_1n \rightarrow {}^{14}_6C + {}^1_1H$. La formación y desintegración del C^{14} se produce simultáneamente, llegando a un equilibrio radiactivo que mantiene constante la composición isotópica y actividad específica del carbono atmosférico. Esta actividad natural es muy débil ($13,56 \pm 0,07$ dpm/g de carbono) (2), y se reparte de forma muy diversa: como gas carbónico en la atmósfera; en forma de compuestos orgánicos en la biosfera terrestre y marina; y bajo forma de dióxido de carbono (CO_2), bicarbonatos disueltos y carbonatos en aguas continentales y marinas, produciéndose continuos intercambios entre los distintos sistemas.

En el último siglo se han producido dos fenómenos que han alterado este equilibrio atmosférico del C^{14} : por una parte, el incremento del uso de combustibles naturales y petróleo, que prácticamente no contienen C^{14} , ha producido un efecto de dilución del C^{14} atmosférico (efecto Suess); por otra parte, los ensayos nucleares aumentando notablemente la proporción de radiocarbono en la atmósfera, alcanzando un pico máximo en 1963.

Los vegetales y los animales asimilan directa o indirectamente el dióxido de carbono del aire, llegando a un equilibrio con la radiactividad atmosférica. Estos intercambios cesan en el momento de la muerte, de tal forma que la actividad del C^{14} empieza a decrecer. La medida de la actividad del C^{14} y su comparación con la actividad actual permite deducir el tiempo que ha transcurrido desde la muerte.

Los primeros resultados de datación basados en la medida del C^{14} fueron aportados por Libby (3), cuyo método consiste en el recuento de muestras sólidas partiendo de carbono elemental. Posteriormente se han desarrollado distintas técnicas para su medida, entre las que cabe destacar el contador proporcional de gases, contador por centelleo líquido o espectrometría de masas acoplada a un acelerador de electrones. Todas estas técnicas de medida necesitan en primer lugar la conversión de la muestra en dióxido de carbono. En el caso del contador por centelleo líquido, a partir de este dióxido de carbono se sintetiza

benceno (C_6H_6), el cual tiene la ventaja de tener seis átomos de carbono por molécula y ser un excelente solvente para el recuento. Los primeros trabajos en síntesis de benceno para la datación con C^{14} fueron realizados por Tamers (4); mediante esta técnica se pueden procesar varios tipos de muestras:

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

En nuestro laboratorio, utilizando la síntesis de benceno se realiza la datación de aguas subterráneas para el estudio de los procesos de migración en formaciones geológicas de interés en proyectos de caracterización hidrogeoquímica de emplazamientos CIEMAT/ENRESA

En este trabajo se describe el equipamiento y la metodología utilizada para la datación de conchas de moluscos mediante la técnica de síntesis de benceno y posterior medida de la actividad del C^{14} por centelleo líquido.

2.- INSTRUMENTACIÓN, MATERIALES Y REACTIVOS.

- Línea de alto vacío construida en vidrio de borosilicato (Fig. 1).
- Estufa de secado. Memmert modelo 600.
- Balanza con rango de pesada de 0 - 2.200 g \pm 0,1.
- Balanza analítica con rango de pesada de 0 - 61 g \pm 0,0001.
- Contador de centelleo líquido de ultrabajo nivel. Modelo Tricarb 2770 TR-SL. Packard
- Butyl PBD y bis-MSB. Packard.
- Ácido fosfórico 85%. Panreac.
- Éter de petróleo 40-60 °C. Panreac.
- Litio metálico. Panreac.
- Alcohol isopropílico. Merck.
- Benceno para cóctel de centelleo. Scharlau.
- Catalizador de cromo. Commercia Chemie GmbH.
- Nitrógeno líquido. Air Liquide.

- N-[1-C¹⁴] hexadecano. Amersham.
- Ácido oxálico SRM 4990C del National Bureau of Standards.
- Agua exenta de tritio (agua muerta) del acuífero subterráneo de las Burgas (Orense)

3.- MÉTODO

En el método utilizado para la datación con C¹⁴ se pueden diferenciar dos etapas: a) síntesis de benceno y b) recuento de la actividad del C¹⁴ en el benceno sintetizado.

3.1.- Síntesis de benceno (C₆H₆)

La figura 1, muestra el diseño de la línea de vacío desarrollada para la síntesis de benceno. Para obtener unas condiciones óptimas de trabajo es necesario tener en todo momento un vacío del orden de 10⁻² mbar, lo que se consigue mediante el funcionamiento de dos bombas de vacío (BP) al menos 24 horas antes de comenzar el proceso y durante el mismo.

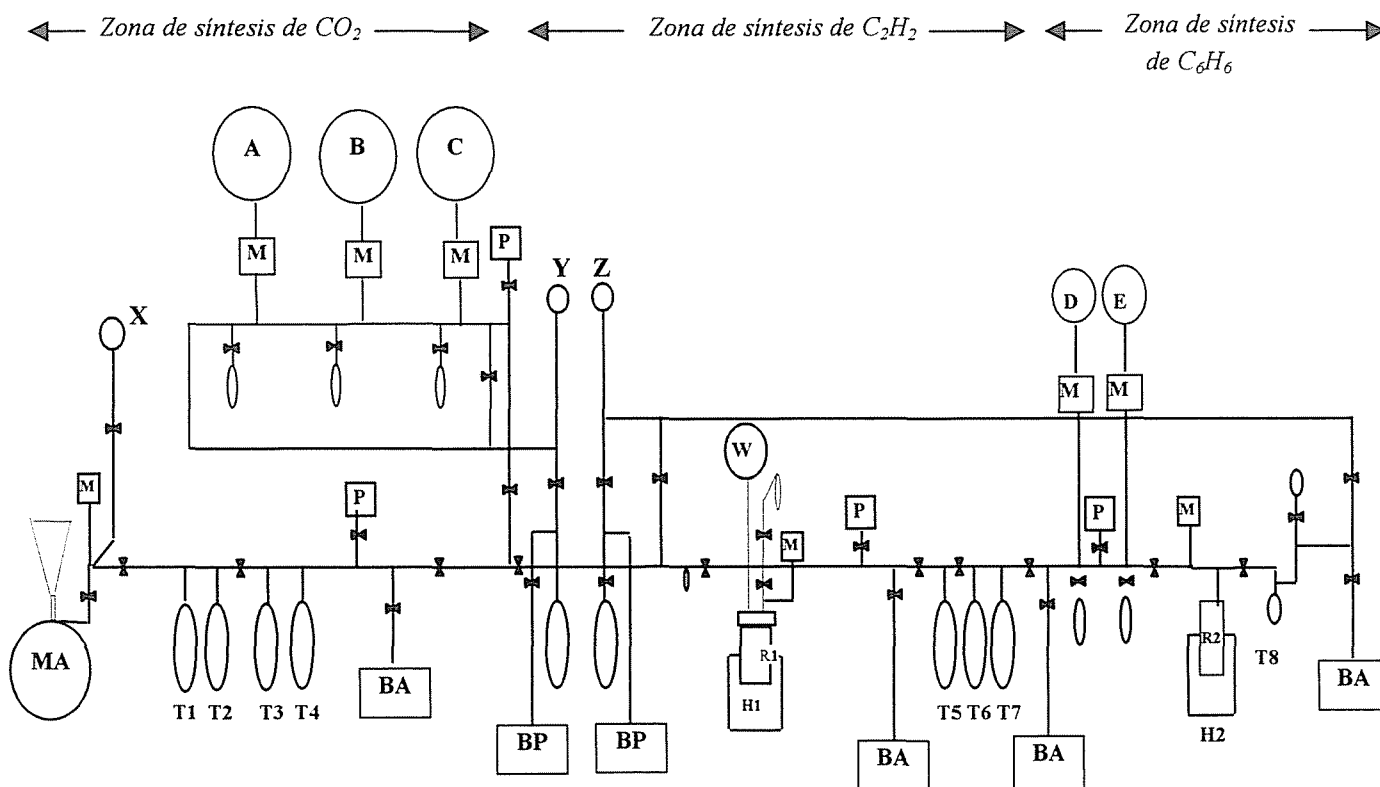


Fig.1. Línea de vacío para la síntesis de benceno

El proceso se puede dividir en 3 etapas

- *Producción de dióxido de carbono (CO₂)*

El dióxido de carbono se obtiene por ataque de los carbonatos de la muestra con ácidos fuertes, (HCl o H₃PO₄). En la figura 2 se muestra la parte de la línea de vacío que interviene en esta reacción.

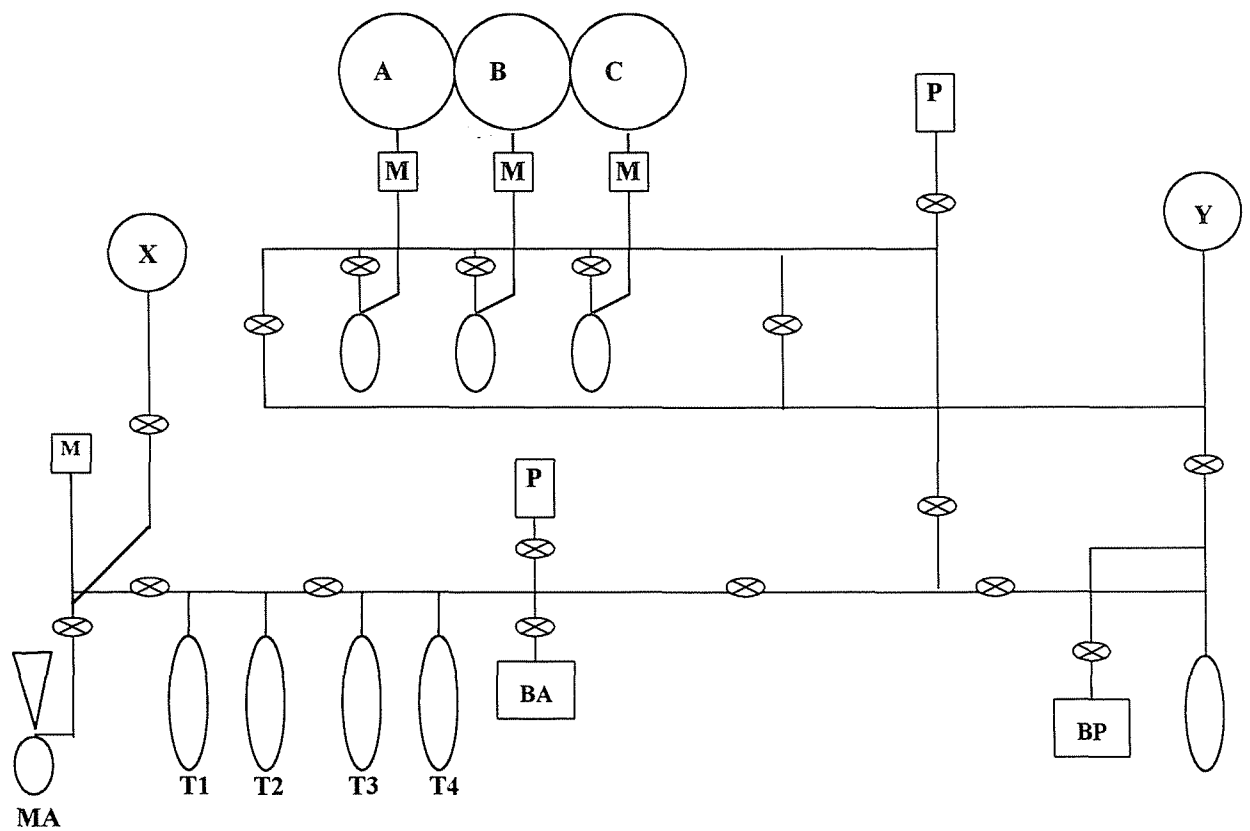


Fig. 2. Zona de la línea de vacío para la síntesis de dióxido de carbono

Descripción:

- **A, B, C.** Balones de almacenamiento del dióxido de carbono
- **MA.** Matraz para el ataque ácido de la muestra
- **M.** Medidores de presión
- **P.** Medidores de vacío.
- **T1, T2.** Trampas para captar agua.
- **T3, T4.** Trampas para captar el dióxido de carbono
- **BA.** Bomba de vacío auxiliar
- **BP.** Bomba de vacío principal
- **X, Y.** Matraces de seguridad

Procedimiento

Antes de comenzar el proceso se comprueba con los medidores (**P**) que el vacío de la línea es del orden de 10^{-2} mbar

Las conchas se trituran en un mortero hasta obtener fragmentos menores de 3 cm, se colocan aproximadamente 30 - 40 g de muestra en el matraz de ataque, se cubren de agua de Burgas y se conecta a la línea de vacío. A medida que se va añadiendo la solución ácida sobre la muestra se va produciendo dióxido de carbono, que es captado en las trampas **T3** y **T4**; las trampas **T1** y **T2** retienen el agua producida en la reacción. Finalizada la producción de dióxido de carbono, éste se almacena en uno de los balones (**A, B, C**), previamente calibrados (5), anotando la temperatura y presión del manómetro (**M**), para calcular el número de moles de dióxido de carbono a partir de la ecuación

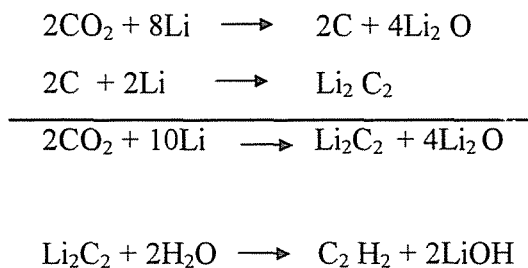
$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \text{ (Ecuación 1)}$$

El rendimiento de esta etapa está próximo al 100%.

- Síntesis de acetileno (C_2H_2)

Según Polach y Stipp (6) en la síntesis de acetileno se da la formación simultánea de carburo de litio (C_2Li_2) y carbono elemental, con la posterior reacción del carbono con

el litio metálico a elevadas temperaturas, la hidrólisis del carburo de litio produce acetileno, de acuerdo con la siguiente reacción:



Para Tamers (7) el control de la temperatura durante la formación del carburo de litio es importante para conseguir altos rendimientos.

En la figura 3 se muestra la zona de la línea de vacío que se utiliza en esta reacción

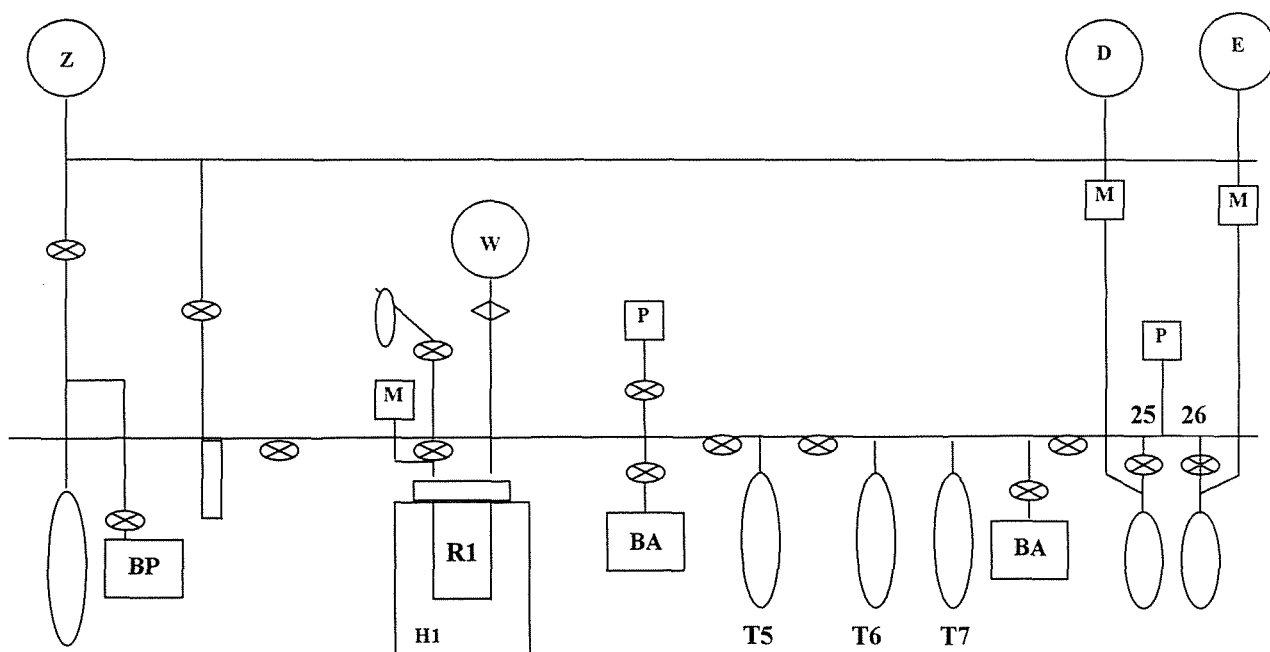


Fig 3. Zona de la línea de vacío para la síntesis de acetileno

Descripción

- **BP.** Bomba de vacío principal.
- **BA.** Bomba de vacío auxiliar.
- **D, E.** Balones para almacenar el acetileno.
- **H1.** Horno calefactor donde se aloja el reactor de litio.
- **M.** Medidores de presión.
- **P.** Medidores de vacío.
- **R1.** Reactor donde se produce la formación del carburo de litio y posterior hidrólisis del mismo para la formación de acetileno.
- **T5.** Trampa para captar agua.
- **T6, T7.** Trampas para captar el acetileno.
- **W.** Depósito para el agua de Burgas.
- **Z.** Matraz de seguridad

Procedimiento

Para la formación del carburo de litio se parte del dióxido de carbono producido en la etapa anterior. La cantidad de litio utilizado está en función del número de moles de dióxido de carbono; en nuestro laboratorio se emplea una proporción de litio 1,7 veces en exceso de la cantidad estequiométrica que exige la reacción.

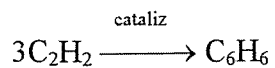
La síntesis del carburo de litio se lleva a cabo manteniendo durante 45 minutos la temperatura del horno (**H1**) a 900 °C, que se corresponde con una temperatura dentro del reactor (**R1**) de aproximadamente 400 °C.

La hidrólisis del carburo de litio para dar acetileno se realiza con agua de Burgas; el agua producida en esta etapa queda retenida en la trampa **T5** y el acetileno es captado en las trampas **T6** y **T7**. Finalizada la hidrólisis el acetileno es almacenado en uno de los balones (**D, E**), anotando la temperatura y presión para el cálculo del número de moles según la ecuación 1.

En estas condiciones de tiempo y temperatura el rendimiento es de un 95%.

- Síntesis de benceno (C_6H_6)

Partiendo del acetileno sintetizado en la etapa anterior y por trimerización catalítica se obtiene el benceno, según la reacción:



En la figura 4 se muestra la parte de la línea donde se realiza esta reacción.

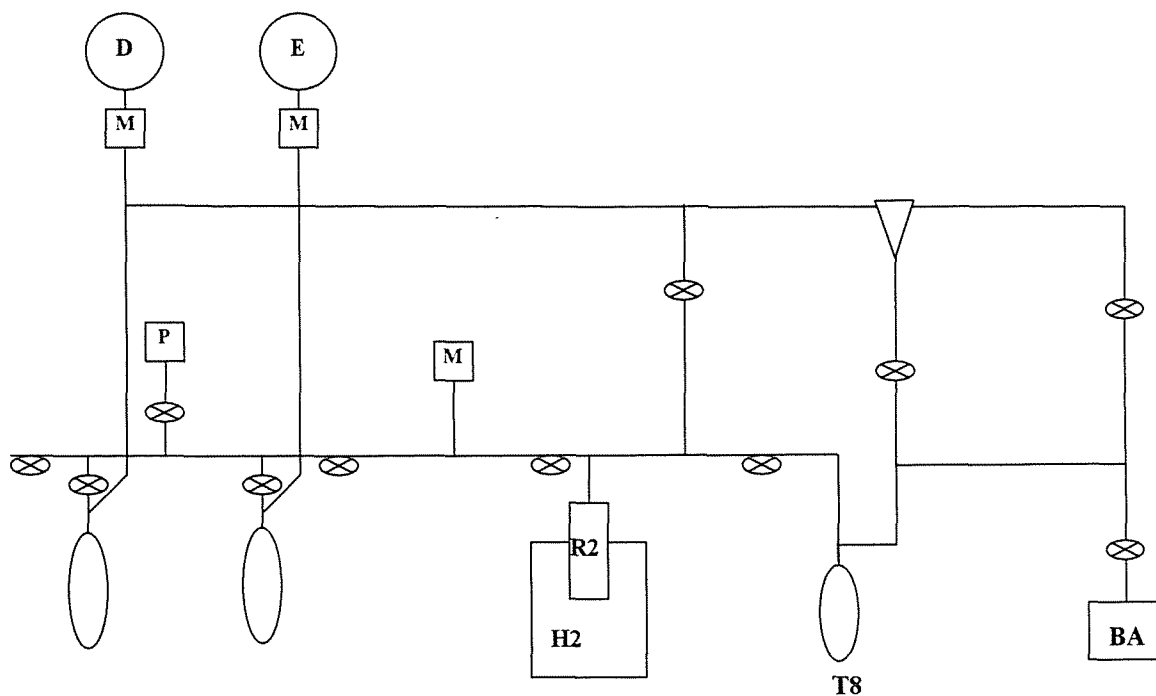


Fig.4. Zona de la línea de vacío utilizada en la síntesis de benceno

Descripción

- BA. Bomba de vacío auxiliar
- D,E. Balones de almacenamiento de acetileno
- H2. Horno calefactor para la trampa de catálisis.
- M. Medidores de presión

- P. Medidor de vacío
- R2. Trampa de catálisis
- T8. Trampa de captación de benceno.

Procedimiento

El catalizador que se utiliza para la trimerización del acetileno es de cromo (Cr^{VI}) y de un solo uso; antes de su utilización ha de someterse al proceso de activación, para ello se mantiene en la trampa R2 durante 3 horas a 300 °C. Transcurrido este tiempo y cuando el catalizador está a temperatura ambiente se da entrada al acetileno. Cuando este proceso ha finalizado se calienta la trampa (R2), manteniendo el horno (H2) a 150 °C durante una hora y media. El benceno sintetizado es recogido en la trampa T8, y se pesa para el cálculo del número de moles mediante la ecuación:

$$n^{\circ} \text{ moles} = \frac{g}{Pm}$$

El rendimiento en esta etapa es del 85-90%.

3.2.- Recuento de la actividad de C^{14}

3 ml de la muestra de benceno se ponen en viales de 7 ml de capacidad, de vidrio de borosilicato con bajo contenido en K^{40} , y que contienen butyl PBD (8,4 mg) y bis MSB (9 mg) como líquidos de centelleo. En caso de no disponer de muestra suficiente, se añade benceno hasta lograr los 3 ml.

El recuento de la actividad se realiza en un contador de ultrabajo nivel Tricarb 2770 TR-LS (Packard) calibrado con una curva preparada con n-hexadecano- C^{14} (≈ 17.000 dpm/vial), 3 ml de benceno, 8,4 mg de butyl PBD, 9 mg de bis MSB y concentraciones crecientes (0 - 100 μl) de tetracloruro de carbono como agente extintor.

La región óptima de recuento establecida por el equipo en estas condiciones es de 8-104 keV. El recuento del fondo para 3 ml de benceno es de 0,57 cpm con una eficiencia de recuento del 86 % , dando un valor de parámetro de eficiencia (E^2V^2 / B) de 116.778

(donde B= fondo en cpm, E= eficiencia de recuento en % y V= volumen de la muestra en ml); estos valores son comparables a los obtenidos por Cook (8).

Las muestras se miden durante 900 minutos. En estas condiciones la actividad mínima detectable es de 0,13 dpm/g de carbono, lo que equivale a una edad de 35.778 años.

3.3.- Cálculo de resultados e incertidumbres

Los resultados se expresan como % Carbono moderno (%Cm), para lo que se utiliza como patrón de referencia de carbono moderno el ácido oxálico SRM 4990, del National Bureau Standards preparado por fermentación de melaza de remolacha francesa recolectada en primavera, verano y otoño de 1977. Con este ácido oxálico se realiza la síntesis de benceno en las mismas condiciones que las muestras, y se determina su actividad específica.

Para el cálculo de la edad en años se aplica la formula:

$$t = 8033 \cdot \ln \text{Carbono moderno}$$

Así, la edad dada por esta formula son (t) años anteriores a 1977.

El % Carbono moderno está definido como:

$$\% \text{ Cm} = \frac{AEm \times FFm}{AEox \times 0,7459 \times FFox} \times 100 \quad \text{donde}$$

$$AEm - \text{Actividad específica de la muestra} = \frac{(CPM_m - CPM_f) / E}{M \text{ carbono}(g)} \quad \text{siendo:}$$

CPM_m. Cuentas por minuto de la muestra

CPM_f. Cuentas por minuto del fondo

E. Eficiencia de recuento

M carbono. Masa del carbono, expresada en g

FFm -Factor de fraccionamiento de la muestra, se calcula a partir del valor del $\delta^{13}\text{C}$, medido por espectrometría de masas, donde se determina la proporción del $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$ de la muestra respecto al $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$ del estándar (Belemnita americana de la formación de Peedee de Carolina del Sur, del cretácico superior), según la siguiente expresión

$$FFm = 1 - \left[\frac{2(\delta^{13}\text{C} + 25)}{1000} \right]$$

AEox- Actividad específica del ácido oxálico y **FFox**- Factor de fraccionamiento del ácido oxálico, ambos calculados igual que en el caso de las muestras.

0,7459- Factor de dilución debido a la emisión de carbono antiguo por combustión del petróleo.

La incertidumbre estándar combinada (u_c) asociada al valor de % Carbono moderno, se calcula teniendo en cuenta la ley de propagación de errores a partir de la siguiente expresión:

$$u_c^2 = \left[\frac{\partial(AEm \cdot FFm / AEox \cdot 0,7459 \cdot FFox)}{\partial AEm} \right] \cdot u_{AEm}^2 + \left[\frac{\partial(AEm \cdot FFm / AEox \cdot 0,7459 \cdot FFox)}{\partial FFm} \right] \cdot u_{FFm}^2 + \left[\frac{\partial(AEm \cdot FFm / AEox \cdot 0,7459 \cdot FFox)}{\partial AEox} \right] \cdot u_{AEox}^2 + \left[\frac{\partial(AEm \cdot FFm / AEox \cdot 0,7459 \cdot FFox)}{\partial FFox} \right] \cdot u_{FFox}^2$$

donde:

u_{AEm} -Incertidumbre estándar asociada a la actividad específica de la muestra. Para su cálculo hay que tener en cuenta los parámetros siguientes:

CPM , son las cuentas por minuto netas detectadas por el equipo, su incertidumbre estándar $u(CPM)$ viene dada por la desviación estándar de recuento.

$$u_{CPM} = \sqrt{\frac{CPMm}{t_{muestra}} + \frac{CPMf}{t_{fondo}}}$$

La eficiencia de recuento E , se determina a partir de la curva de calibrado preparada con n-hexadecano- C^{14} , según la expresión:

$$E = \frac{CPM}{DPM}$$

La incertidumbre estándar de E , $u(E)$ se obtiene a partir de la ecuación:

$$u(E) = \sqrt{\left(\frac{1}{CPM}\right)^2 \cdot u_{CPM}^2 + \left(-\frac{CPM}{DPM^2}\right)^2 u_{DPM}^2}$$

donde el valor de u_{CPM} se calcula a partir de la desviación estándar de recuento y el de u_{DPM} se determina a partir del patrón utilizado para la curva de calibrado.

M carbono- La masa de carbono, que se calcula a partir de la masa de benceno sintetizado, utilizando una balanza analítica calibrada. La incertidumbre asociada a la masa es la correspondiente a la incertidumbre de calibración para ese rango de pesada y a la desviación estándar de la repetibilidad

u_{FFm} - Incertidumbre estándar del factor de fraccionamiento de la muestra.

Viene dada por la incertidumbre de medida del $\delta^{13}C$

u_{AEox} - Incertidumbre estándar de la actividad específica del ácido oxálico.

u_{FFox} - Incertidumbre estándar del factor de fraccionamiento del ácido oxálico.

Ambas se calculan igual que en el caso de las muestras.

4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los estudios de datación se han realizado con conchas de origen marino y terrestres. Las muestras de conchas de moluscos marinos fueron recogidas en la costa de tres zonas marítimas: A (Mediterráneo Occidental, España), B (Atlántico Este, España), C (Atlántico Oeste, Venezuela); la muestra D corresponde a conchas de moluscos terrestres.(España)

En la Tabla I aparecen recogidos los valores estimados y las incertidumbres asociadas para cada una de las variables consideradas en el cálculo del % Carbono moderno, así como los valores calculados de la incertidumbre estándar combinada para cada una de las muestras

Tabla I.- Valores e incertidumbres de las variables que intervienen en la determinación del % Carbono moderno

	Muestra A		Muestra B		Muestra C		Muestra D	
	Valor estimado	Incertid u (x _i)	Valor estimado	Incertid u (x _i)	Valor estimado	Incertid u (x _i)	Valor estimado	Incertid u (x _i)
CPM	21,17	0,55	17,23	0,45	14,32	0,37	33,93	0,87
DPM	24,40	1,22	19,94	0,99	16,57	0,83	39,31	1,64
E	0,864	0,037	0,864	0,037	0,864	0,037	0,863	0,037
AEm (dpm/g)	10,08	0,50	9,87	0,49	10,55	0,53	13,06	0,55
M carbono(g)	2,43	10 ⁻⁵	2,02	10 ⁻⁵	1,57	10 ⁻⁵	3,01	10 ⁻⁵
FFm	0,9472	10 ⁻⁴	0,9452	10 ⁻⁴	0,9449	10 ⁻⁴	0,9720	10 ⁻⁴
AEox	14,92	0,63	14,92	0,63	14,92	0,63	14,92	0,63
FFox	1,0042	10 ⁻⁴	1,0042	10 ⁻⁴	1,0042	10 ⁻⁴	1,0042	10 ⁻⁴
u_c (%Cm)	5,60		5,38		5,74		6,70	

Como puede observarse a partir de estos resultados, las incertidumbres correspondientes a los factores de fraccionamiento (FFm y FFox) y a la masa de carbono (M carbono) son dos y tres ordenes menor que el resto, por lo que pueden ser despreciadas.

En la tabla II están recogidos los valores de $\delta^{13}\text{C}$ y C^{14} expresado en dpm/g y % Carbono moderno y su incertidumbre para las distintas muestras

Tabla II. Contenido de $\delta^{13}\text{C}$ y C^{14} (expresado en dpm/g y % C moderno) en conchas de moluscos

Muestra	Actividad C^{14} (dpm/g)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	%C moderno	u_c (%Cm) (K=1)	Edad aparente
A	10,08	+ 1,40	85,54	5,60	1254 años
B	9,83	+ 2,36	83,14	5,38	1483 años
C	10,58	+ 2,51	89,54	5,74	887 años
D	13,08	-11,73	113	6,70	moderna

Como se puede observar, la actividad de C^{14} (dpm/g) es similar en los tres grupos de conchas marinas, mientras que es ligeramente superior en las terrestres, presentando éstas un valor de 13,08 dpm/g, que corresponde a los niveles naturales de radiocarbono; este resultado está de acuerdo con los encontrados en varios estudios realizados en Inglaterra de los niveles de fondo de C^{14} en distintos materiales (9,10).

A partir del valor del $\delta^{13}\text{C}$, que corresponde al fraccionamiento isotópico de la muestra, se puede deducir el origen del carbono, ya que está descrito el valor del $\delta^{13}\text{C}$ en los diferentes medios (11). Así, para las conchas marinas este valor oscila entre - 2 y + 3 ‰; en las conchas continentales hay una dispersión mucho mayor, debido a la complejidad del carbono en las aguas continentales, y en las plantas terrestres el $\delta^{13}\text{C}$ tiene dos valores, - 27 ‰ o - 14 ‰, según correspondan a plantas del ciclo C-3 o C-4. Según los resultados de la Tabla I, en las muestras de origen marino el $\delta^{13}\text{C}$ oscila entre el + 1,4 y + 2,5 ‰, lo que estaría de acuerdo con lo descrito en la literatura; además, ya que el $\delta^{13}\text{C}$ está calculado a partir del dióxido de carbono obtenido tras el ataque ácido de la muestra en la primera etapa de la síntesis de benceno, nuestros resultados también indicarían que no ha habido fraccionamiento isotópico durante la preparación química, hecho observado también por otros autores (12).

En las conchas terrestres el valor de $\delta^{13}\text{C}$ obtenido fue de -11,73 ‰, lo que está de acuerdo con el origen de estos moluscos y con su alimentación.

Cuando se determina el valor de %C moderno en las muestras de origen marino, éste oscila entre un 83% y un 90%, lo que correspondería a una edad aparente de entre 1400 - 887 años. Teniendo en cuenta que las muestras son fragmentos de conchas

contemporáneas, este hecho no estaría muy de acuerdo con la edad aparente calculada; otros autores (13-15), tampoco han encontrado concordancia en el contenido de radiocarbono en conchas.

La teoría básica de la datación con radiocarbono, asume una uniformidad global de la proporción de C^{12}/C^{14} la cual es válida para el estado natural de la atmósfera y para la vida que en ella se desarrolla, pero los océanos y organismos marinos constituyen un reservorio de C^{14} bastante heterogéneo, dependiendo del grado de mezcla de masa de agua de diferentes edades, ya que el agua de mar está empobrecida en C^{14} . Los organismos que viven y fijan el carbono disuelto en el agua presentan este hecho, encontrándose sistemáticamente envejecidos. Se necesitaría hacer una corrección por la edad del agua de mar en el que han vivido, si esto no se sabe con exactitud hay que precisar en la datación de este tipo de material que se trata de una edad aparente. Por esto hay opiniones controvertidas en cuanto al uso de conchas marinas, como único material para la datación de una determinada zona geológica.

La datación con C^{14} es una técnica útil y precisa en casos en los que se conoce la magnitud de los cambios postdeposicionales de la proporción de este isótopo (no relacionados con la desintegración radiactiva). En este sentido, sólo la madera tendría un papel importante en la datación con C^{14} , debido a su situación en la tierra y a su incorporación de C^{14} en equilibrio con la atmósfera. La interpretación del contenido de C^{14} en otros materiales, además de las conchas, como carbonatos biogénicos disueltos en el agua, plantas y animales que incorporan C^{14} en desequilibrio con la atmósfera, no es tan simple y hay que tener en cuenta una serie de factores para una buena explicación de los resultados.

5.- REFERENCIAS

1. Godwin, H. 1962. Half life of radiocarbon. Nature 195, 984-986
2. Karlem, Y; Olsson, I.U.; Kalberg, P. and Krucchi, S. 1966. Absolute determination of the activity of two ^{14}C dating standards. Arkiv.for Goefysik, 6, 465-471.
3. Libby, W.F. 1951. Radiocarbon Dating. University of Chicago Press, 124 p. Chicago.

4. Tamers, M.A.; Stipp, J.J. and Collier, J. 1961. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 24, 266-276.
5. B. Romero, M.A. Simón, P. Larena . 1996. Síntesis de benceno para la determinación de C^{14} en agua. DT-PQ-IS 18-IA-01/96
6. Polach, H.A. and Stipp, J.J. 1967. Improved synthesis techniques for methane and benzene radiocarbon dating. *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes.* 18, 359-364.
7. Tamers, M.A. 1975. Chemical yield optimization of the benzene synthesis for radiocarbon dating. *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes.* 26, 676-682.
8. Cook, G.T. 1995. Enhanced low-level LSC performance for carbon-14 dating using a Bismuth Germanate ($Bi_4Ge_3O_{12}$) Quasi-Active Guard. *Radioactivity & Radiochemistry* 6 n° 4, 10-15.
9. Otlet, R.L., Walker, A.J., Fulker, M.J. and Collins, C. 1997. Background carbon-14 levels in UK foodstuffs, 1981-1995. Based upon a 1992 survey. *J. Environ. Radioactivity* 34(1), 91-107.
10. Cook, G.T., Mackenzi, A.B., Naysmith, P. And Anderson, R. 1998. Natural and anthropogenic ^{14}C in the UK coastal marine environment. *J. Environ. Radioactivity* 40 (1), 89-111.
11. Olsson, I.U. and Osadebe, F.A.N. 1974. Carbon isotope variations and fractionement correction in ^{14}C dating . *Boreas* 3, 139-146.
12. Panarello, H.O., Albero, M.C. and Angiolini, F.E. 1983. Stable isotope fractionation during benzene synthesis for radiocarbon dating. *Radiocarbon* 25, 529-532.
13. Berger, R., Taylor, R.F. and Libby, W.F. 1966. Radiocarbon content of marine shells from the California and Mexican West coast. *Science* 153, 864-866.
14. Taylor, R.F. and Berger, R. 1967. Radiocarbon content of marine shells from Pacific coast of Central and South America. *Science* 158, 1180-1182.
15. Dye, T. 1994. Apparent ages of marine shells: implications for archaeological dating in Hawwai. *Radiocarbon* 36 (1), 51-57.