

# Fisica applicata

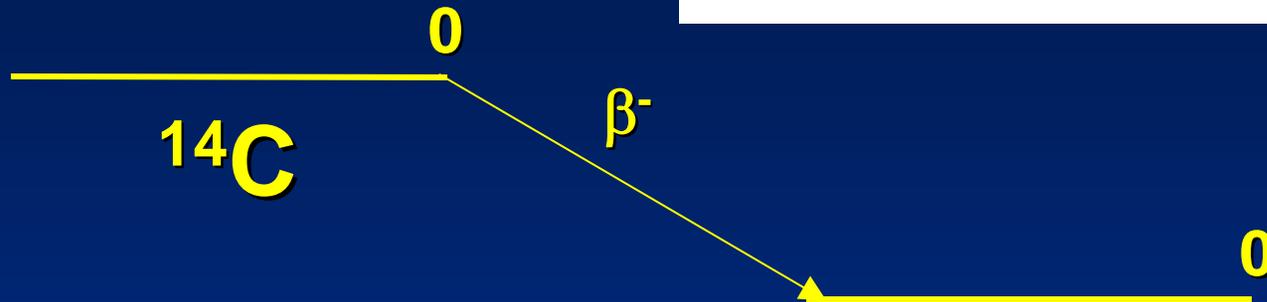
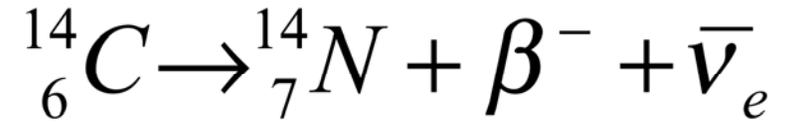
Laurea in Scienza e Tecnologia dei Materiali

Datazione con il metodo del  $^{14}\text{C}$   
Termoluminescenza

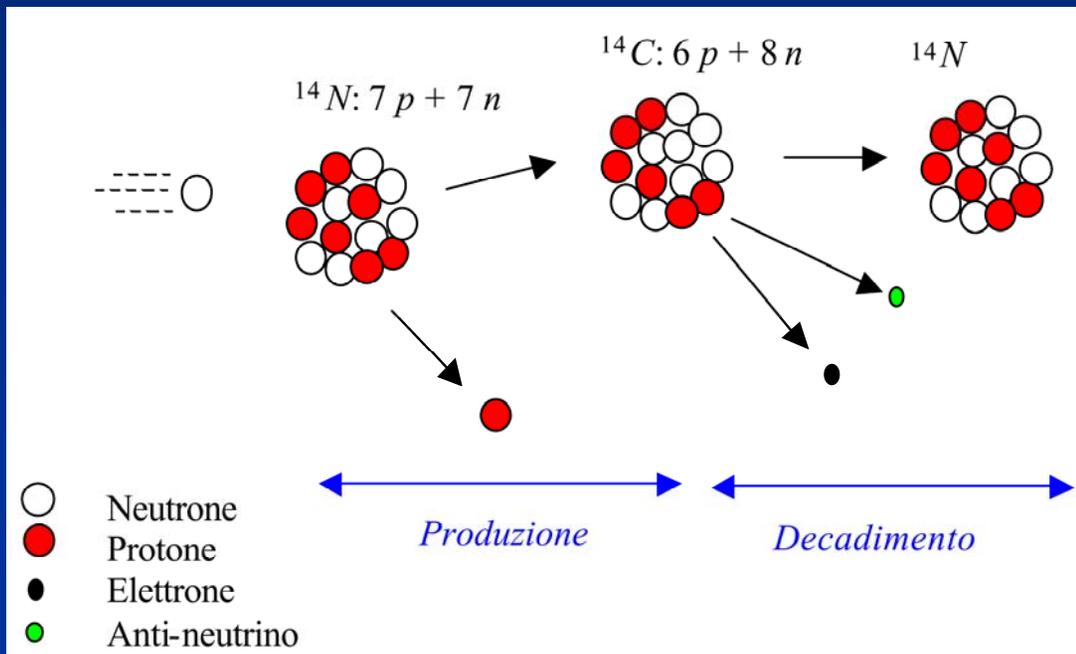
<http://www.ge.infn.it/~prati>

# Decadimento del $^{14}\text{C}$

$\tau = 8266$  anni



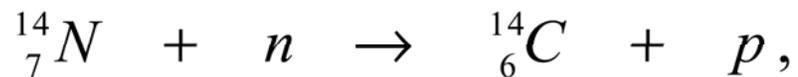
$^{14}\text{N}$



## Datazioni col metodo del $^{14}\text{C}$

### Presupposto

produzione del  $^{14}\text{C}$  in atmosfera ( a causa del bombardamento cui sono sottoposte le molecole dell'aria da parte della radiazione cosmica):



ritmo di produzione medio di  $^{14}\text{C}$ :  $2.2 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$   
massimo di produzione tra i 15 e i 18 Km

I nuclei di  $^{14}\text{C}$  non appena formati si combinano con l'ossigeno dell'aria per formare anidride carbonica radioattiva  $^{14}\text{CO}_2$  che si mescola poi uniformemente con la normale ed inattiva anidride carbonica dell'atmosfera.

## Principio della datazione col $^{14}\text{C}$

Nell'atmosfera è presente una determinata concentrazione di  $^{14}\text{C}$  (essenzialmente sotto forma di molecole di  $^{14}\text{CO}_2$ ) rispetto al carbonio totale. La concentrazione (atomica) relativa è di circa  $1.18 \cdot 10^{-12}$

### **Assunzioni schematiche:**

(non necessariamente esatte, W.F. Libby 1946, Nobel in chimica nel 1960):

La concentrazione in atmosfera è costante al variare del luogo.

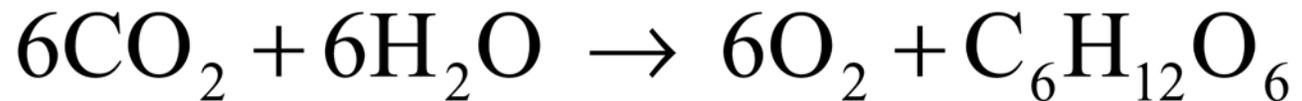
Un'uguale concentrazione si trova anche nelle acque terrestri, in cui la  $\text{CO}_2$  atmosferica entra in soluzione.

Anche nel passato la concentrazione in atmosfera è stata costante, uguale all'attuale valore.

## Principio della datazione col $^{14}\text{C}$

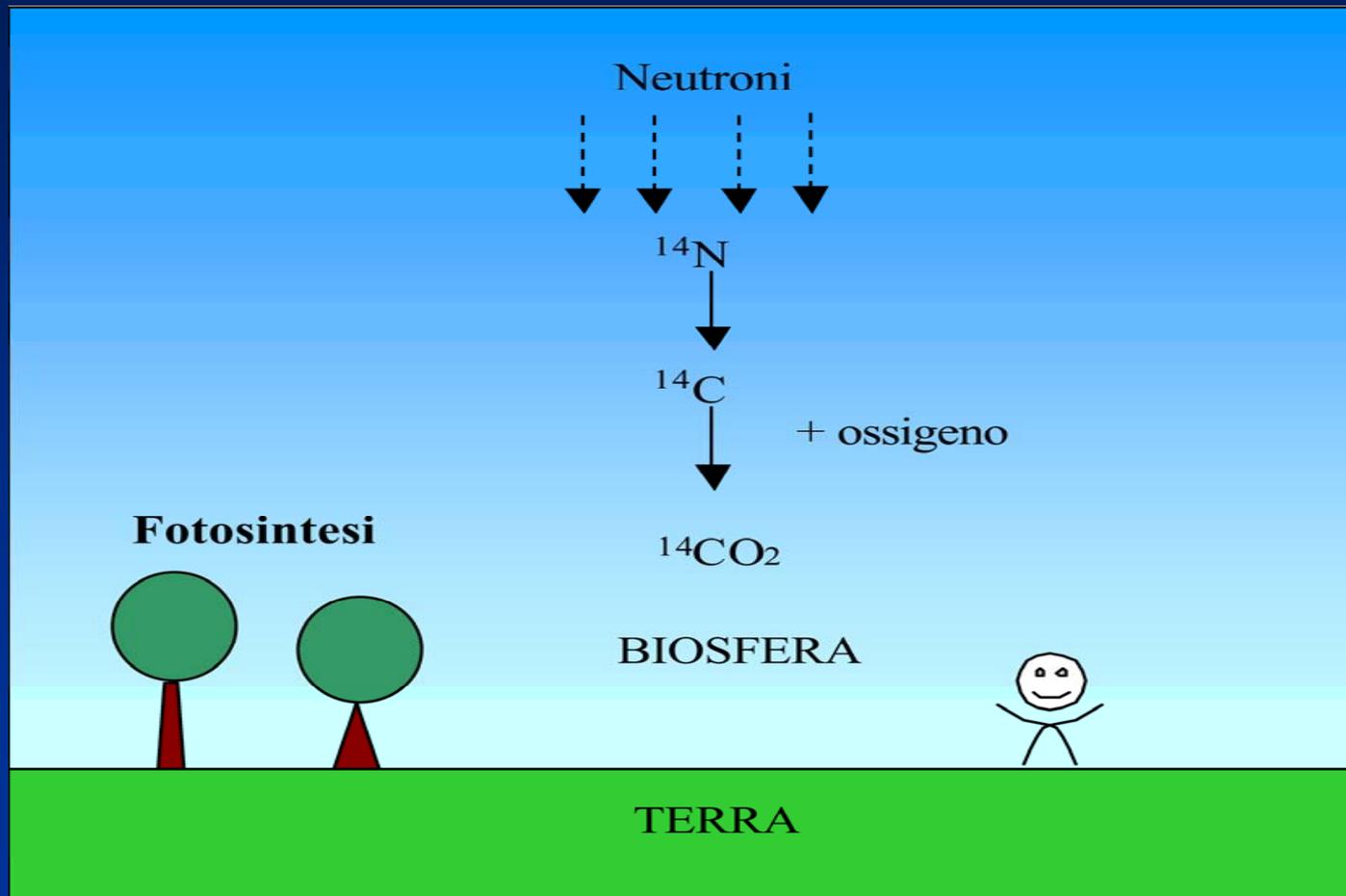
assunzioni schematiche (non necessariamente esatte):

Il processo principale attraverso il quale il carbonio presente nella  $\text{CO}_2$  atmosferica entra nel ciclo dei viventi è quello della fotosintesi. La fotosintesi è una reazione di ossido-riduzione in cui il carbonio dell'anidride carbonica atmosferica è ridotto nel glucosio e l'ossigeno dell'acqua è ossidato in  $\text{O}_2$



Ogni organismo nella biosfera, terrestre e acquatica, a causa degli scambi metabolici nell'ambito dei cicli vitali (sintesi clorofilliana, respirazione, cicli alimentari), presenta ed ha presentato nel passato, finché vivente, una concentrazione atomica  $^{14}\text{C}/(\text{C}_{\text{totale}})$  in equilibrio con quella atmosferica (uguale quindi a  $\sim 1.2 \cdot 10^{-12}$ ).

# Ciclo del Carbonio



## Principio della datazione col $^{14}\text{C}$

- Dall'istante della morte di un organismo, la materia di cui è composto non "scambia" più con la biosfera, e non esistono altri meccanismi di formazione, o assunzione, o cessione di  $^{14}\text{C}$ : dal punto di vista del bilancio di  $^{14}\text{C}$ , il sistema diviene "chiuso".
- Perciò, dall'istante della morte, la concentrazione di  $^{14}\text{C}$  nei tessuti organici inizia a diminuire: il numero di atomi di  $^{14}\text{C}$  si riduce a causa dei decadimenti radioattivi, il numero totale di atomi di carbonio resta invariato (a meno della frazione infinitesima di isotopi 14, tutti gli atomi di carbonio sono non radioattivi [ $^{12}\text{C} \approx 98.9\%$ ,  $^{13}\text{C} \approx 1.1\%$ ]). La concentrazione di  $^{14}\text{C}$  rispetto al carbonio totale, dopo la morte dell'organismo ( $t=0$ ) segue quindi l'andamento temporale

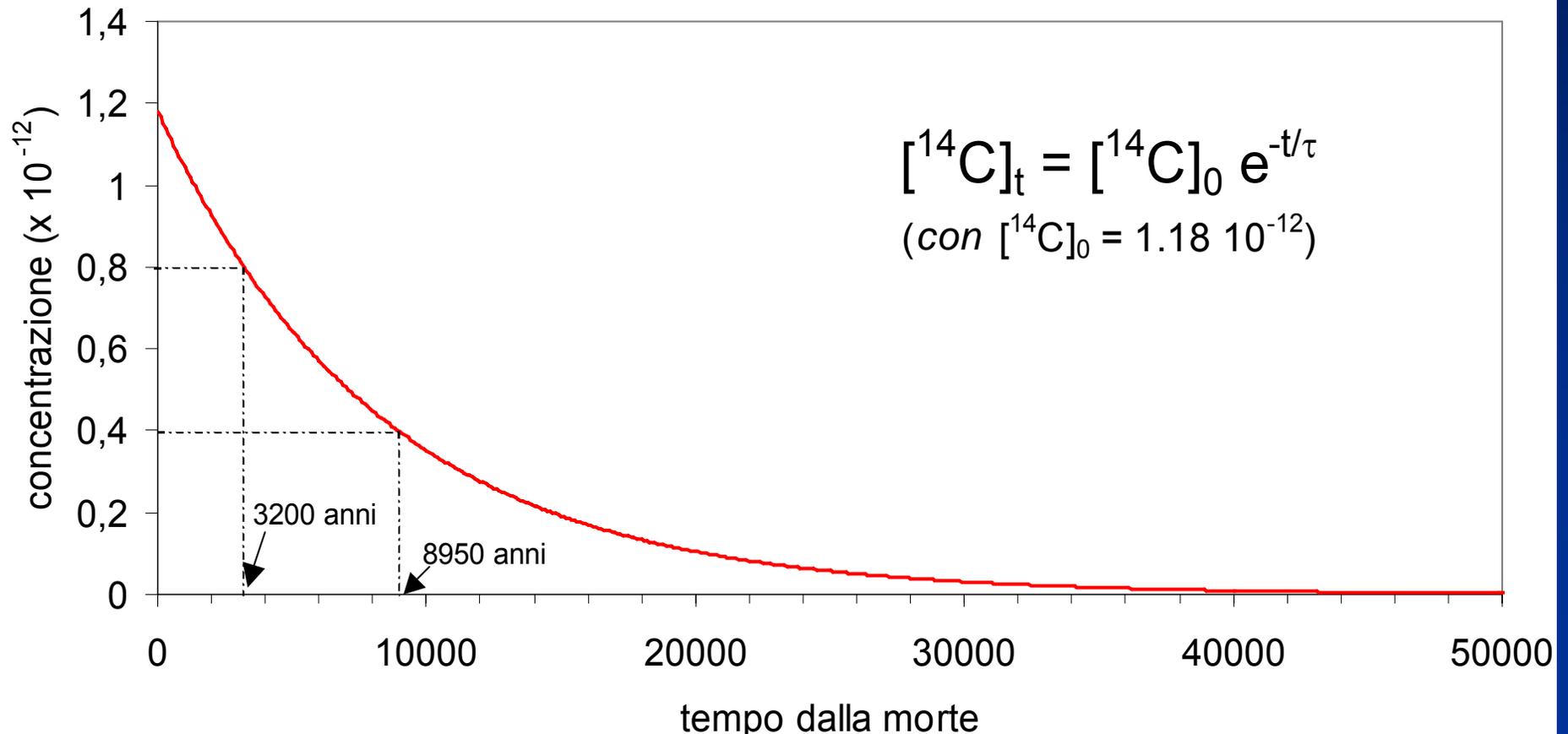
$$(1) \quad [^{14}\text{C}]_t = [^{14}\text{C}]_0 e^{-t/\tau}$$

con  $\tau$  vita media del  $^{14}\text{C}$  (8266 anni), e  $[^{14}\text{C}]_0 = 1.2 \cdot 10^{-12}$

La (1) consente quindi di determinare l'età di un reperto **di origine organica**, cioè il tempo  $t$  trascorso dalla morte dell'organismo da cui proviene, effettuando la misurazione di  $[^{14}\text{C}]_t$ , concentrazione attuale di  $^{14}\text{C}$

$$t_{rC} = \tau \ln([^{14}\text{C}]_0 / [^{14}\text{C}]_t)$$

andamento concentrazione  $^{14}\text{C}$



## Cosa si può datare

La datazione con il  $^{14}\text{C}$  permette dunque la determinazione della data di morte dell'organismo e può essere applicata a svariati reperti contenenti carbonio, come frammenti di legno, tessuti, ossa. La datazione al  $^{14}\text{C}$  è solo possibile se il materiale sotto analisi è appartenuto ad un corpo vivente o è venuto in contatto con un essere vivente. In generale oggetti come sassi, metalli, ceramiche non possono venire datati direttamente a meno che non siano stati a contatto con materiale organico che ha lasciato dei residui.

<b>Materiale</b>	<b>Organismo</b>	<b>Evento datato</b>
Ossa	Animale	Gli ultimi anni di vita dell'animale
Legno	Albero	Crescita degli anelli dell'albero
Carbonella	Albero	Crescita degli anelli dell'albero
Tela di lino	Pianta del lino	La crescita del lino
Lana	Pecora	L'anno della tosatura
Pergamena	Animale	L'anno di morte dell'animale

## Esercizio

Qual è l'età di un campione che contiene una concentrazione di  $^{14}\text{C}$  quattro volte inferiore di quella di un essere vivente?

Se il campione ha una concentrazione di carbonio radioattivo quattro volte inferiore a quella di un essere vivente, tale concentrazione è stata dimezzata 2 volte. Dopo il primo dimezzamento si hanno

$N(t_1) = N_0/2$  nuclei e dopo il secondo dimezzamento si hanno

$N(t_2) = N(t_1)/2 = N_0/4$  nuclei, ossia 4 volte meno.

Per ogni dimezzamento sono necessari 5730 anni. L'età del campione è dunque

$$2 \cdot 5730 = 11.460 \text{ anni}$$

In generale dopo  $n$  tempi di dimezzamento, il numero di nuclei radioattivi e l'attività del campione diminuiscono di un fattore  $(1/2)^n$ .

## Principio della datazione col $^{14}\text{C}$

$$t_{\text{rC}} = \tau \ln([^{14}\text{C}]_0 / [^{14}\text{C}]_t) \quad (2)$$

L'età espressa dalla (2) non coincide con la migliore stima del tempo ad oggi passato dalla morte dell'organismo cui apparteneva il reperto datato, perché non sono del tutto corrette le assunzioni schematiche fatte sopra.

Perciò occorre applicare delle correzioni per passare dalla *radiocarbon age* alla migliore stima effettiva della datazione. Si preferisce tuttavia dare l'età di radiocarbonio convenzionale e trattare poi separatamente le correzioni per arrivare alla determinazione finale della data effettiva. Tradizionalmente, la data finale dopo le correzioni viene espressa come vera e propria data (es.: 4000 b.C. [*before Christ*], o: 800 AD [*anno Domini*]) e non come anni trascorsi dall'oggi.

## Limiti delle assunzioni schematiche - 1

### Concentrazione costante rispetto al luogo

La quantità di  $^{14}\text{C}$  prodotto dai raggi cosmici varia con la latitudine (effetto del campo magnetico terrestre) di un fattore circa 5 fra poli ed equatore (maggiore ai poli)

Però queste variazioni vengono rapidamente compensate dai flussi atmosferici che rimescolano completamente l'aria intorno alla Terra in tempi brevi, dell'ordine di qualche anno al massimo, rispetto al tempo di decadimento del  $^{14}\text{C}$ . Quindi:

da questo punto di vista l'assunzione di costanza della concentrazione iniziale di  $^{14}\text{C}$  rispetto al luogo di origine del reperto è completamente corretta.

## Limiti delle assunzioni schematiche - 2

- **Variazioni del rateo di formazione rispetto al tempo:**

nell'ordine del 20-30%, correlate in particolare ai cicli di attività solare che a loro volta modulano il flusso di raggi cosmici che investono la Terra.

### Tuttavia:

- periodi di questi cicli brevi (rispetto a  $\tau$  del  $^{14}\text{C}$ )
- effetto "serbatoio" dovuto alla concentrazione preesistente

→ modulazione temporale nella concentrazione in atmosfera prodotta da queste cause violentemente attenuata

- **Variazioni del campo magnetico terrestre**
  - periodo di circa 8 ka, quindi molto meno attenuato dall'effetto serbatoio

## Limiti delle assunzioni schematiche - 3

Non è possibile inoltre escludere che nel passato più lontano fenomeni naturali o antropici abbiano indotto variazioni del  $[^{14}\text{C}]$  in atmosfera: anzi, per gli ultimi 150 anni lo sappiamo positivamente:

### "effetto Suess"

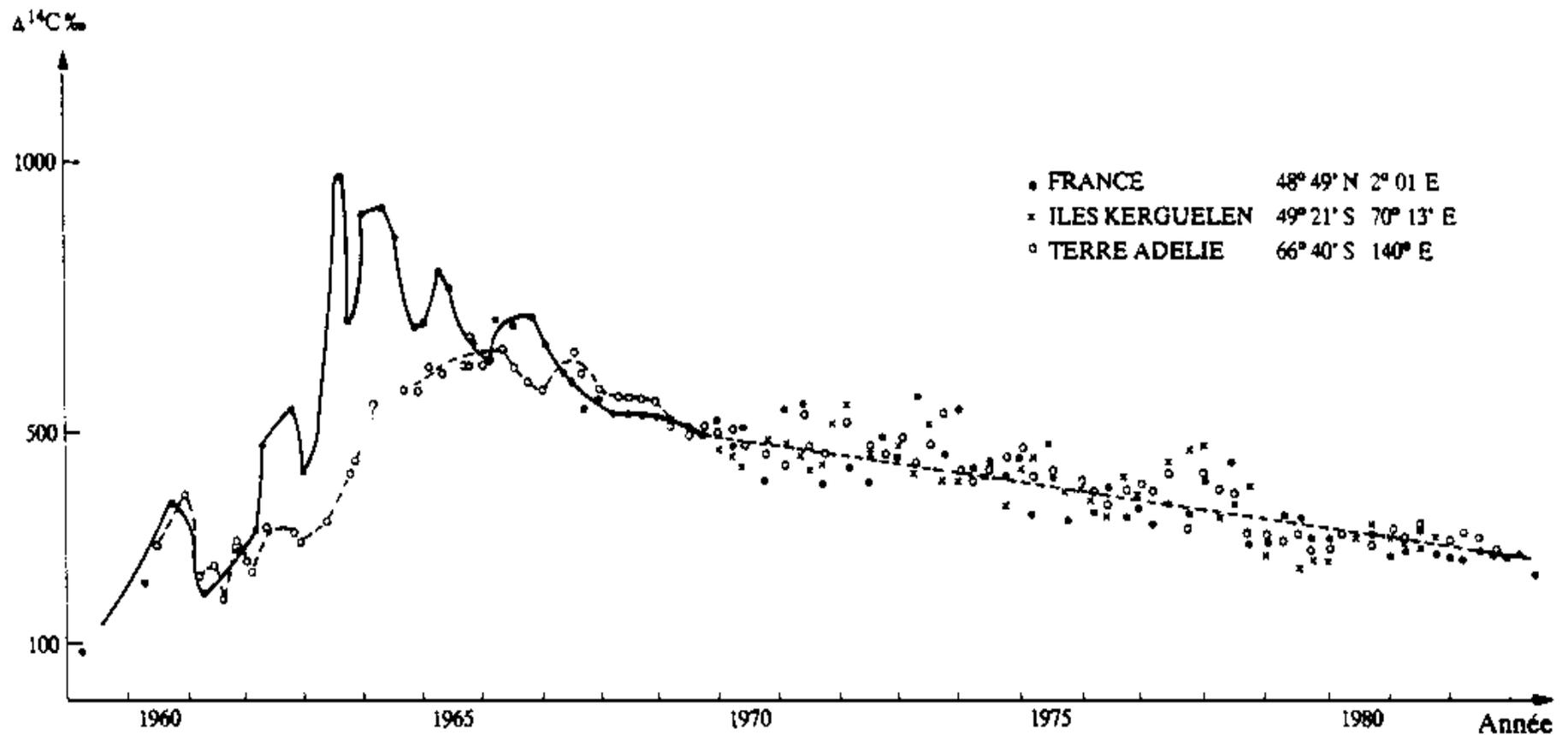
dall'epoca della rivoluzione industriale → rilascio in atmosfera di quantità massicce di  $\text{CO}_2$  da combustione di carbone fossile → ovviamente non contiene  $^{14}\text{C}$  → abbassamento considerevole e permanente della concentrazione di  $^{14}\text{C}$  in atmosfera → anche in tutti gli organismi in equilibrio a tempi brevi con l'atmosfera;

### test nucleari in atmosfera

(prima del trattato di non proliferazione del 1963)

→ enorme aumento dei flussi di neutroni in atmosfera, e quindi anche del rate di produzione di  $^{14}\text{C}$  → influenza sensibile, nonostante l'effetto serbatoio, anche sulla concentrazione globale  $[^{14}\text{C}]$  (localmente, in certe zone del globo, fino al +100 %). Successivamente al 1963, il tasso di  $^{14}\text{C}$  in atmosfera è nuovamente diminuito per riavvicinarsi ai valori pre-esplosioni nucleari.

# Effetto delle esplosioni nucleari



## Limiti delle assunzioni schematiche - 4

Effetti di questi tipi (es. grandi eruzioni vulcaniche, che possono liberare ingenti quantità di carbonio fossile) possono aver avuto luogo nel passato ed avere alterato, temporaneamente, la concentrazione [ $^{14}\text{C}$ ] di equilibrio.

Ne consegue che l'ipotesi di costanza nel passato della concentrazione [ $^{14}\text{C}$ ] nei viventi, a un valore uguale a quello "convenzionale" attuale, di  $1.18 \cdot 10^{-12}$ , non è corretta.

Occorre perciò poter conoscere indipendentemente il valore [ $^{14}\text{C}$ ]<sub>0</sub> nel passato, con l'accuratezza e il dettaglio temporale migliori possibile

Ad esempio, se i nostri posteri vorranno datare i resti di organismi morti intorno al 1960 e non saranno a conoscenza degli effetti delle esplosioni nucleari, tali resti appariranno molto più "giovani" di quanto non saranno effettivamente, perché arricchiti all'origine in  $^{14}\text{C}$ . O viceversa, se si datano oggi reperti risalenti alla seconda metà del 1800 o ai primi decenni del 1900 senza tenere conto dell'effetto Suess su [ $^{14}\text{C}$ ]<sub>0</sub>, essi appaiono più vecchi dei cento-centocinquanta anni che hanno effettivamente, perché impoveriti all'origine di  $^{14}\text{C}$ .

# Altri limiti delle assunzioni schematiche

## Effetto di frazionamento isotopico

- A seconda della catena biochimica, dalla  $CO_2$  al carbonio assimilato dall'organismo "finale", il rapporto isotopico fra i tre isotopi del carbonio varia, fino a qualche %.
- Il processo principale attraverso il quale il carbonio presente nella  $CO_2$  atmosferica entra nel ciclo dei viventi è quello della fotosintesi.
- Durante la fotosintesi si producono molecole organiche complesse contenenti lunghe catene o anelli di atomi di carbonio legati fra di loro. La formazione dei legami C-C è favorita se gli atomi di C sono più leggeri, più mobili, pertanto il carbonio fotosintetico è più ricco in  $^{12}C$  e meno ricco di  $^{13}C$  (e di  $^{14}C$ ) dell'anidride carbonica atmosferica. Quando la  $CO_2$  atmosferica è fissata per fotosintesi ed entra nei cicli biologici il suo contenuto di  $^{13}C$  diminuisce (frazionamento)

# Altri limiti delle assunzioni schematiche

## Frazionamento isotopico

Si indicano con  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{14}\text{C}$  le differenze relative nelle abbondanze isotopiche dei due nuclidi rispetto a un valore standard di riferimento.

$$\delta^{13}\text{C} = 1000 \cdot \frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{CAMPIONE}} - \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{PDB}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{PDB}}}$$

dove con PDB si indica il rapporto  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  di uno standard internazionale (dolomite fossile) il cui valore è 0.011237.

Fortunatamente il  $\delta^{13}\text{C}$  per ogni dato tipo di materiale contenente carbonio è esattamente la metà del  $\delta^{14}\text{C}$ . Perciò, da una misura attuale del  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  (che non varia con l'età del reperto), si può conoscere qual è l'effetto di frazionamento isotopico in quel reperto anche per il  $^{14}\text{C}$ .

## Correzione per il Frazionamento isotopico

Il frazionamento fotosintetico varia con le condizioni climatiche in cui vive la pianta. Sono state evidenziate varie tipologie di piante (il contenuto di  $^{13}\text{C}$  si ripercuote anche sugli erbivori)

Materiale	Correzione
Legno	0 anni
Collagene Animale	96 anni
Piante di fiume	144 anni
Piante di deserto	192 anni
Piante marine	208 anni
Mais	240 anni
Coralli e gusci calcarei	$\approx$ 400 anni

## Altri limiti delle assunzioni schematiche

### Effetto sugli organismi marini

a causa della lentezza degli scambi acque superficiali - acque profonde, la concentrazione di  $^{14}\text{C}$  nelle acque marine e nella biosfera associata è minore che nell'atmosfera

Occorre tenerne conto perché altrimenti si "invecchiano" le date misurate, fino a circa 400 anni

### Effetto sugli organismi fluviali e lacustri in bacini calcarei

la  $\text{CO}_2$  in soluzione è impoverita in  $^{14}\text{C}$  per la dissoluzione del  $\text{CaCO}_3$ , e conseguentemente lo sono gli organismi in equilibrio

Anche in questo caso le date misurate risultano maggiori del vero; l'effetto è variabile a seconda della provenienza

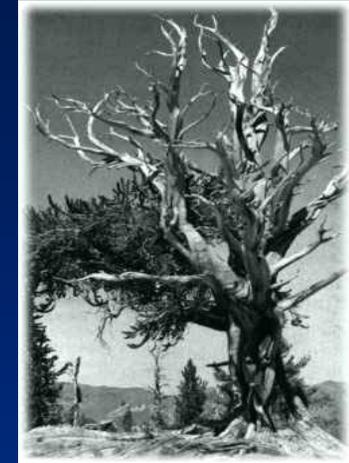
# Ricalibrazione dalla radiocarbon age all'età vera

- **Dendrocronologia**

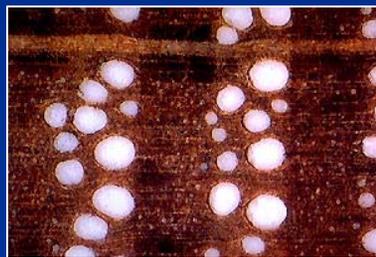
dalla misurazione della *radiocarbon age* degli anelli di accrescimento di tronchi di alberi datati in dendrocronologia si può avere una curva di calibrazione accurata fino a circa  $10^4$  anni fa

- **Misure su reperti datati storicamente, o comunque in modo indipendente**

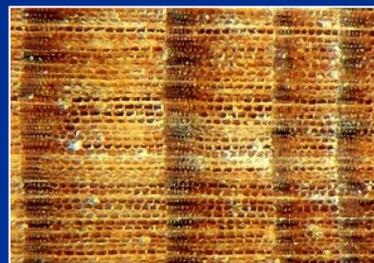
- **Per le correzioni di date oltre i  $10^4$  anni, estrapolazioni di fenomeni di ciclicità osservata in periodi più recenti → maggiore incertezza**



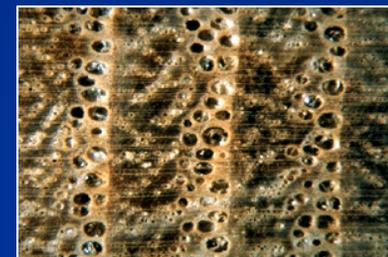
+ 9000 anni: *Pinus aristata*



quercia

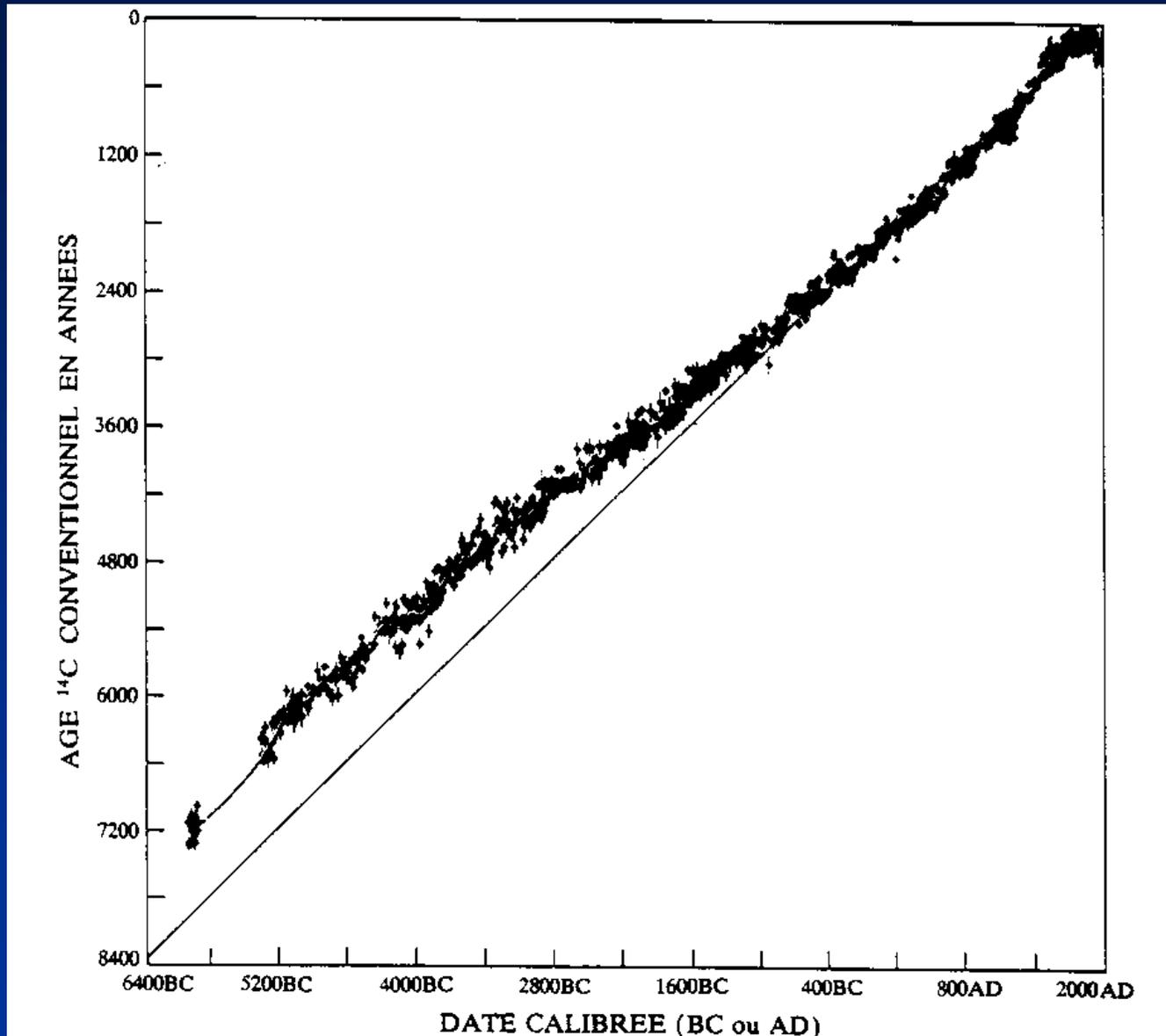


larice



castagno

## Ricalibrazione dalla *radiocarbon age* all'età vera



## Datazioni con altri isotopi

Il metodo del  $^{14}\text{C}$  ci vincola ai soli ultimi 60000 anni poiché il periodo di dimezzamento è di 5730 anni e quindi per tempi più lunghi la quantità residua di questo isotopo non è più misurabile (con le tecniche attuali).

Si possono usare altri isotopi radioattivi con periodi di dimezzamento più lunghi?

*Infatti, se il tempo di dimezzamento è maggiore allora dovrebbe essere possibile misurare la quantità di isotopo residuo anche per tempi più antichi poiché decade più lentamente e la sua quantità nell'oggetto da datare rimane alta.*

*Il tempo di "applicabilità" per un certo isotopo radioattivo è circa 10 volte il tempo di dimezzamento.*

*Ad esempio il  $^{36}\text{Cl}$  ha un tempo di dimezzamento di circa 301000 anni per cui si potrebbero datare reperti fino a 3000000 anni.*

Purtroppo non esistono altri isotopi radioattivi (in grande quantità e/o facile trattamento) che entrino nel ciclo metabolico degli animali e dei vegetali, per cui è possibile datare solo materiale inorganico (ad esempio rocce o meteoriti).

## Datazione con altri isotopi

Gli elementi che entrano nei cicli metabolici in grosse quantità, con i loro isotopi e abbondanza sono:

### IDROGENO

${}^1_1\text{H}$	${}^2_1\text{H}$	${}^3_1\text{H}$
99.985 %	0.015 %	Tracce
Stabile	Stabile	Instabile (T = 12.3 anni)

### AZOTO

${}^{14}_7\text{N}$	${}^{15}_7\text{N}$
99.7 %	0.3 %
Stabile	Stabile

### OSSIGENO

${}^{16}_8\text{O}$	${}^{17}_8\text{O}$	${}^{18}_8\text{O}$
99.76 %	0.04 %	0.20 %
Stabile	Stabile	Stabile

### CARBONIO

${}^{12}_6\text{C}$	${}^{13}_6\text{C}$	${}^{14}_6\text{C}$
99 %	1 %	Tracce
Stabile	Stabile	Instabile (T = 5730 anni)

### ZOLFO

${}^{32}_{16}\text{S}$	${}^{33}_{16}\text{S}$	${}^{34}_{16}\text{S}$	${}^{35}_{16}\text{S}$
95.02 %	0.75 %	4.21 %	0.02 %
Stabile	Stabile	Stabile	Stabile

# Datazione con altri isotopi

Alcuni isotopi usati sono:

Capostipite $\Rightarrow$ Stabile	Periodo di dimezzamento	Materiale databile
${}^{14}_6\text{C} \rightarrow {}^{14}_7\text{N}$	5730 anni	Reperti organici
${}^{41}_{20}\text{Ca} \rightarrow {}^{41}_{19}\text{K}$	$\approx 10^5$ anni	Ossa e denti ?
${}^{40}_{19}\text{K} \rightarrow {}^{40}_{18}\text{Ar}$	$1.3 \cdot 10^9$ anni	Rocce
${}^{40}_{19}\text{K} \rightarrow {}^{40}_{20}\text{Ca}$	$1.3 \cdot 10^9$ anni	Minerali
${}^{238}_{92}\text{U} \rightarrow {}^{206}_{82}\text{Pb}$	$4.5 \cdot 10^9$ anni	Rocce vulcaniche
${}^{235}_{92}\text{U} \rightarrow {}^{207}_{82}\text{Pb}$	$0.7 \cdot 10^9$ anni	Rocce vulcaniche
${}^{232}_{90}\text{Th} \rightarrow {}^{208}_{82}\text{Pb}$	$14 \cdot 10^9$ anni	Rocce vulcaniche
${}^{87}_{37}\text{Rb} \rightarrow {}^{87}_{38}\text{Sr}$	$50 \cdot 10^9$ anni	Rocce vulcaniche

## Metodi di misura $\beta$ -counting e Accelerator Mass Spectrometry (AMS)

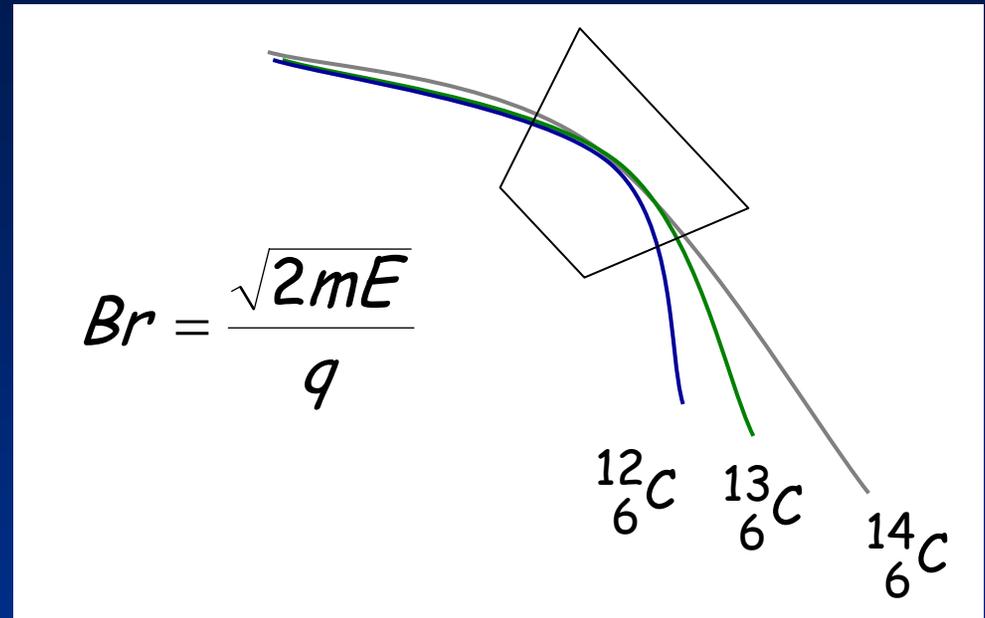
	Conteggio $\beta^-$	AMS
Metodo	Misura l'attività	Conteggio $^{14}\text{C}$
Carbone di legna	10 - 15 g	5 - 10 mg
ossa	100 - 500 g	200 mg - 2 g
Conchiglie, carbonati	10 - 25 g	15 - 30 mg
Tempo di misura	3 giorni	20 min - 1 h
Precisione	$\pm 40$ anni - ultimi 5000 anni $\pm 100$ anni - intorno a 10 000 anni $\pm 400$ anni - intorno a 30 000 anni	

# Spettrometria di massa tradizionale

Ioni con la stessa energia e stato di carica sono deflessi in un campo magnetico in base alla loro massa



Si ottengono informazioni quantitative sulla composizione isotopica del campione



Interferenze isobariche (es.  ${}^{14}\text{N}$ ,  ${}^{12}\text{CH}_2$  e  ${}^{13}\text{CH}$ )

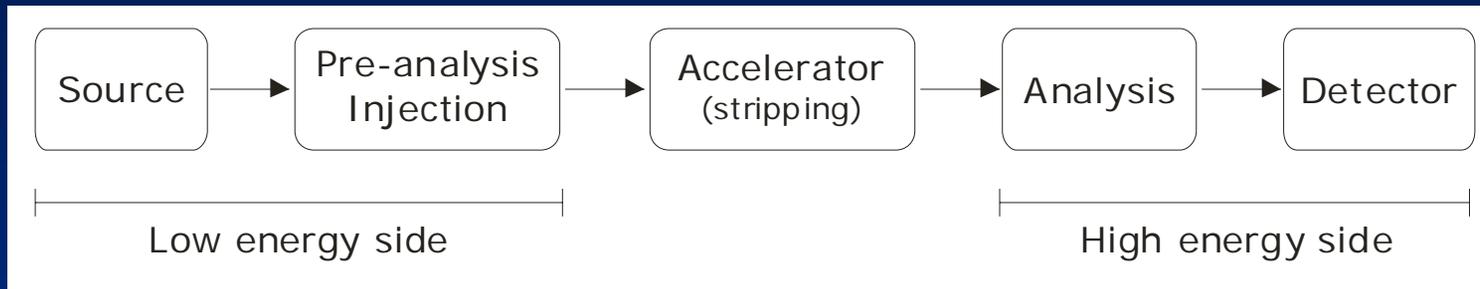
Conteggi di fondo dovuti a scattering sulle pareti, sui diaframmi e su gas residui nello spettrometro



Limiti di risoluzione/efficienza

# Accelerator Mass Spectrometry (AMS)

- Il materiale da analizzare si usa come sorgente di ioni per un acceleratore Tandem (*sorgente a sputtering*)
- Gli ioni accelerati sono analizzati in massa tramite filtri elettrostatici e magnetici

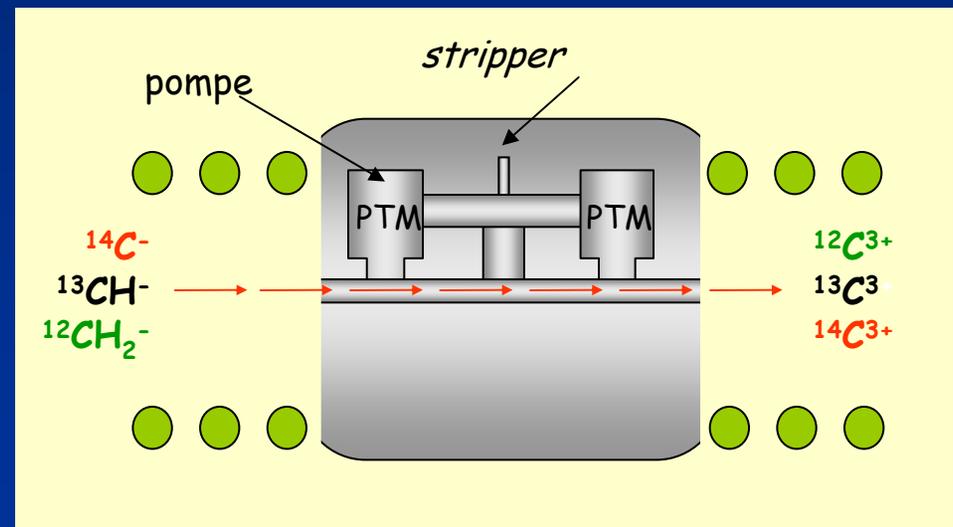


eliminazione di interferenze isobariche alla sorgente e nel processo di *stripping*

elevata energia finale degli ioni da analizzare in massa



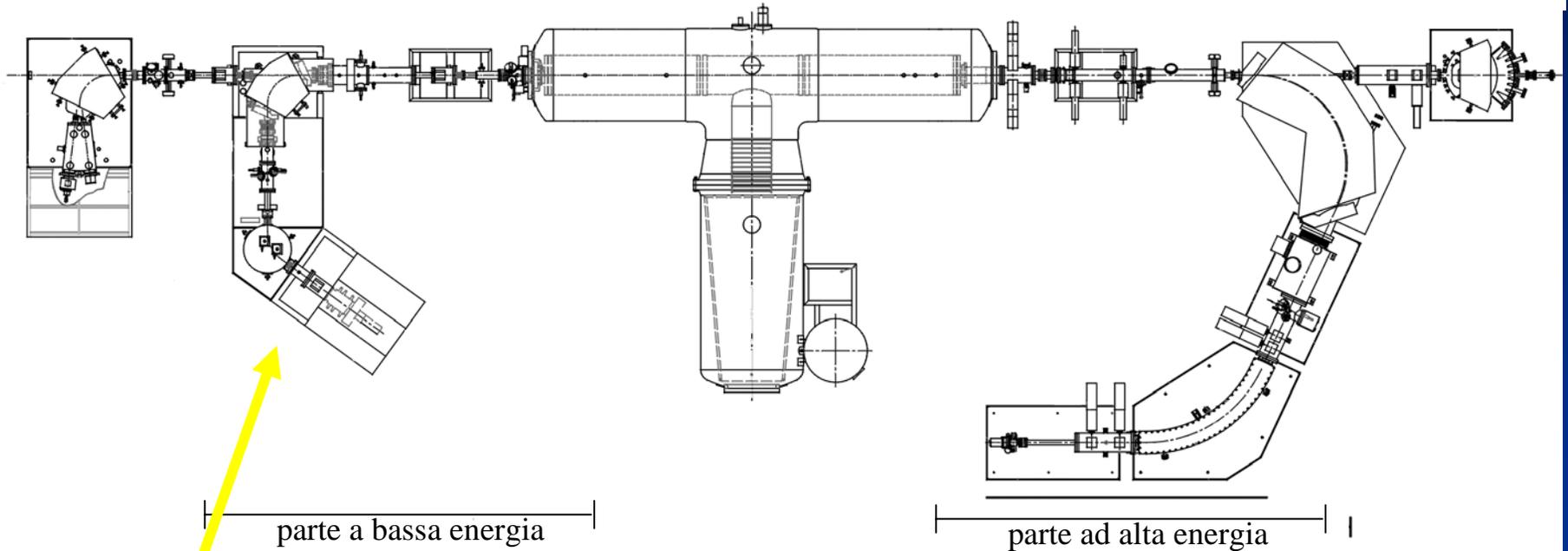
sensibilità elevatissima (fino a una parte su  $10^{15}$ ): rivelazione isotopi rari come  $^{14}\text{C}$ ,  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{129}\text{I}$



# L'acceleratore TANDETRON dell'INFN - Firenze

Stripping al terminale di alta tensione: elimina gli isobari molecolari

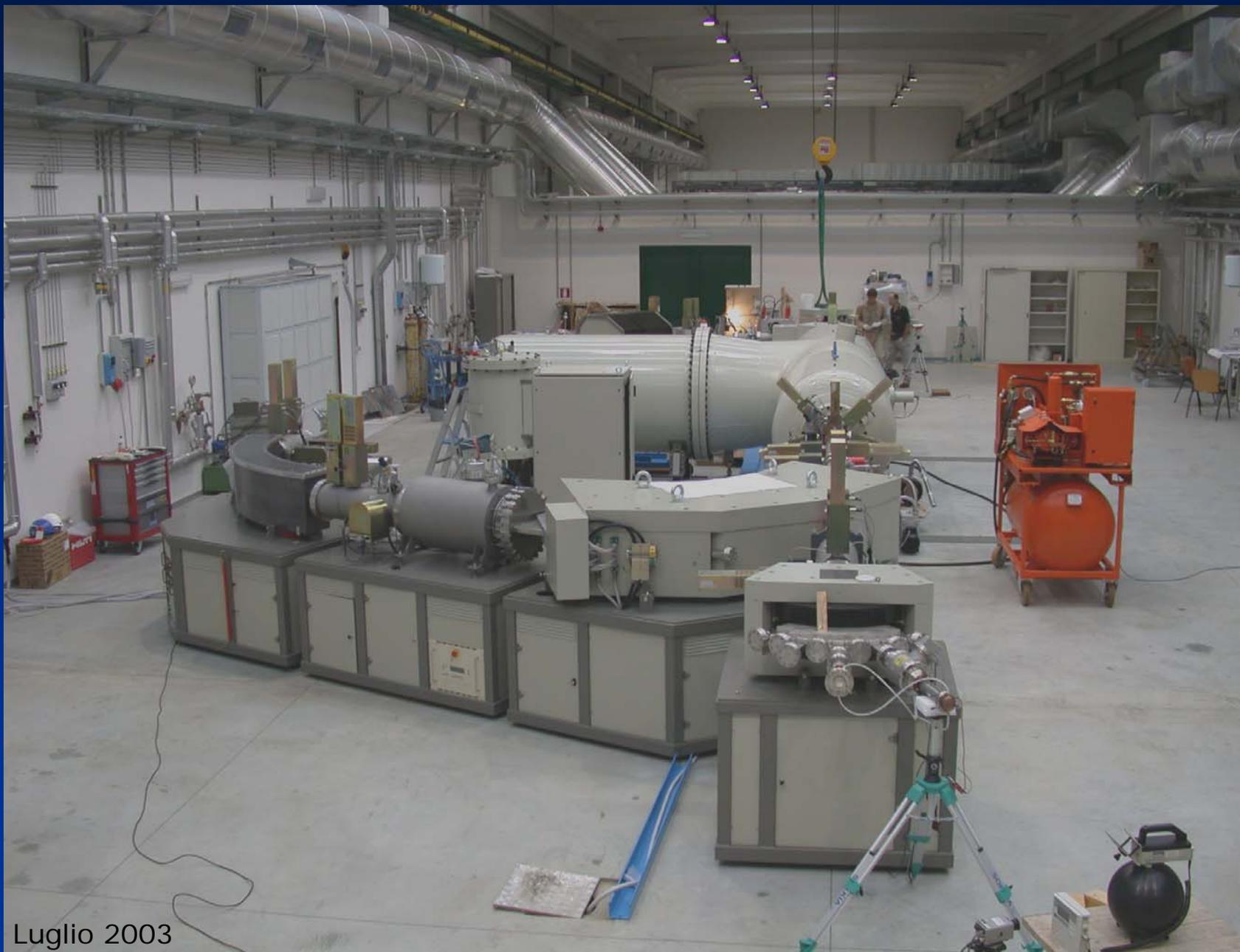
Acceleratore Tandem da 3MV



Sorgente di ioni negativi:  
elimina l'interferente  $^{14}\text{N}$

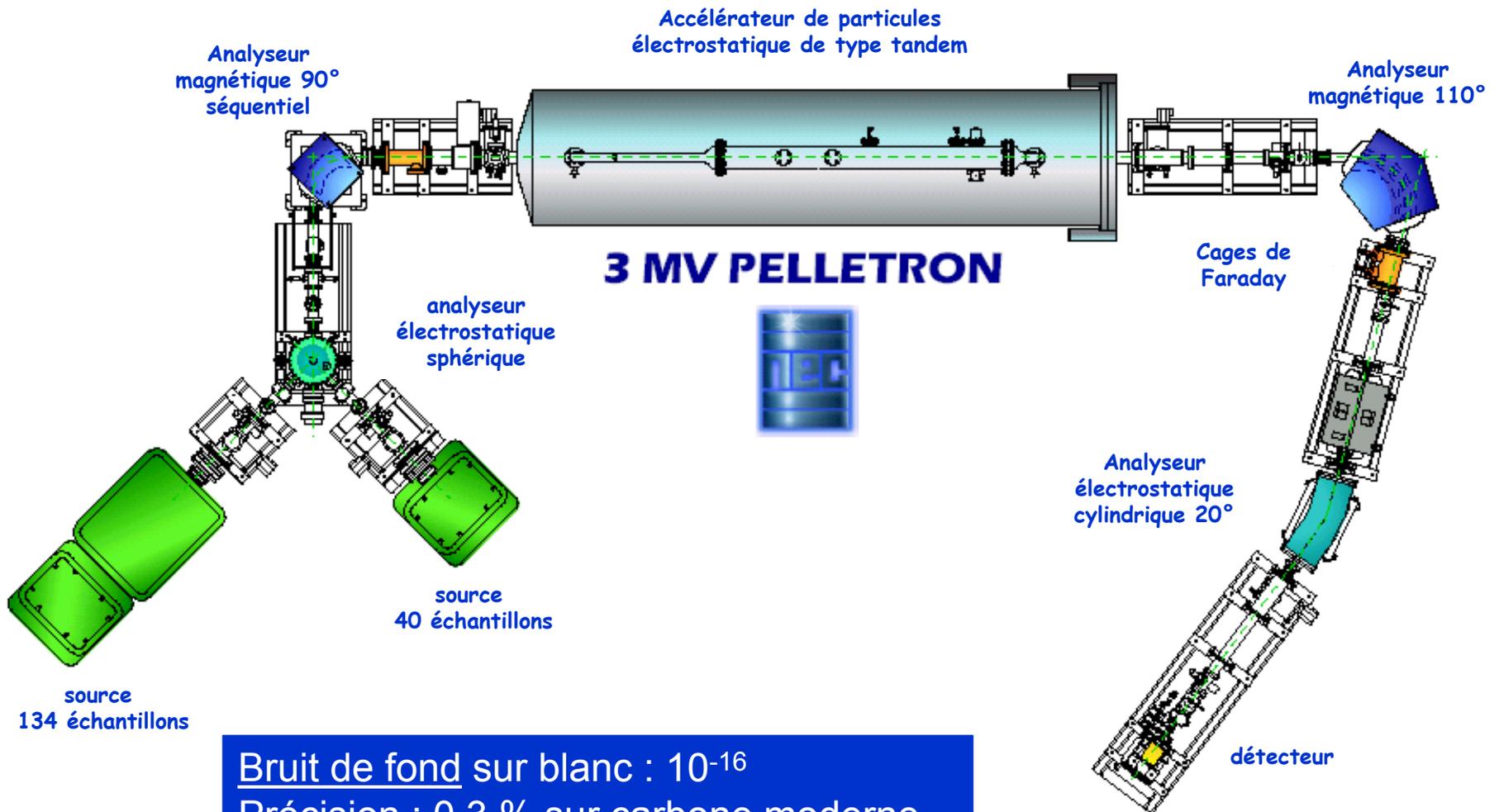
Analisi finale degli ioni: rimuove le  
interferenze residue

# L'acceleratore TANDETRON dell'INFN - Firenze



Luglio 2003

# Appareillage Spectromètre de Masse par Accélérateur SMA



Bruit de fond sur blanc :  $10^{-16}$

Précision : 0,3 % sur carbone moderne

Durée moyenne d'analyse : 30 min.

Nombre d'analyses par an : 5000

# LMC14 : Laboratoire de mesure de $^{14}\text{C}$



# Preparazione Campioni

Per datare un campione con il metodo del radiocarbonio tramite la tecnica AMS, è necessario che questo sia trasformato in grafite, poiché è in questa forma che il campione viene di norma inserito nella sorgente dell'acceleratore per la misura.

La preparazione dei campioni si articola in:

- **Pretrattamento** → è diverso in base al tipo di campione; serve a selezionare la parte organica da datare
- **Combustione** → produce  $CO_2$  dalla parte organica del campione
- **Grafitizzazione** → permette la riduzione a grafite della  $CO_2$  proveniente dalla combustione del campione

# Problema della contaminazione

E' importante curare la preparazione campioni per non introdurre contaminazioni:

- Contaminazione da carbonio moderno

- Contaminazione da carbonio fossile

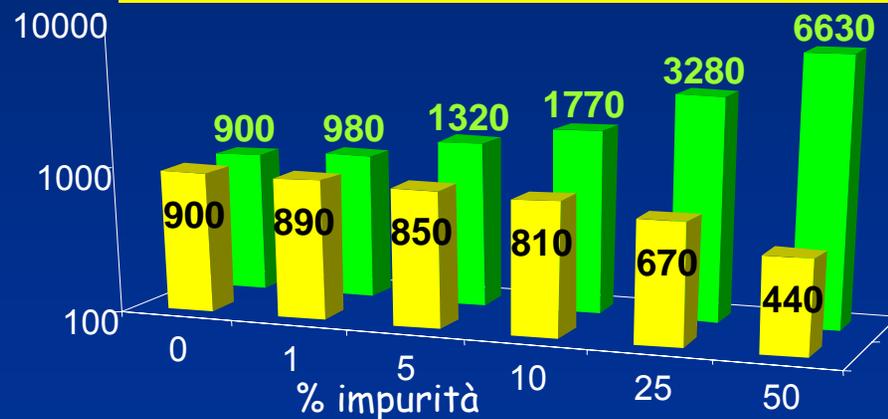
↳ "ringiovanimento" apparente del campione

↳ "invecchiamento" apparente del campione

↓  
misura di un campione *blank*

↓  
misura di un campione standard

Influenza della % di contaminazione sulla RC age



Contaminazione con C antico

Contaminazione con C moderno

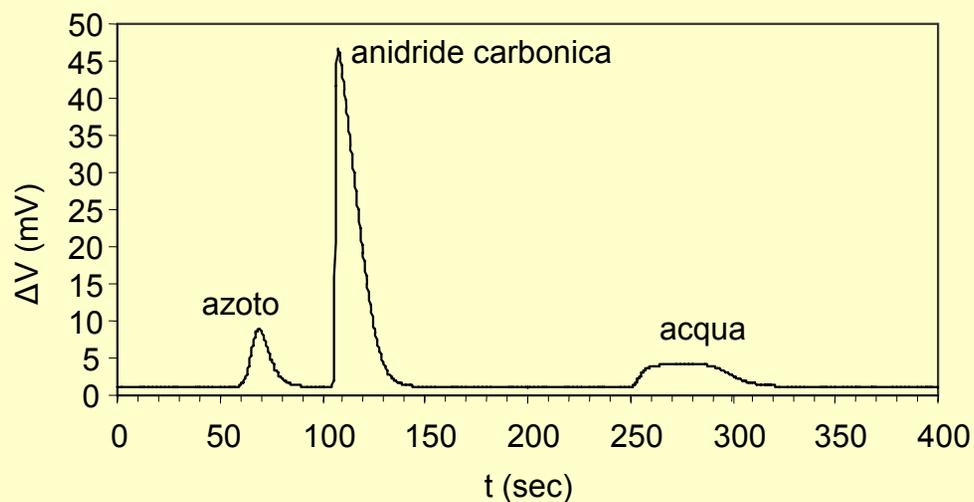
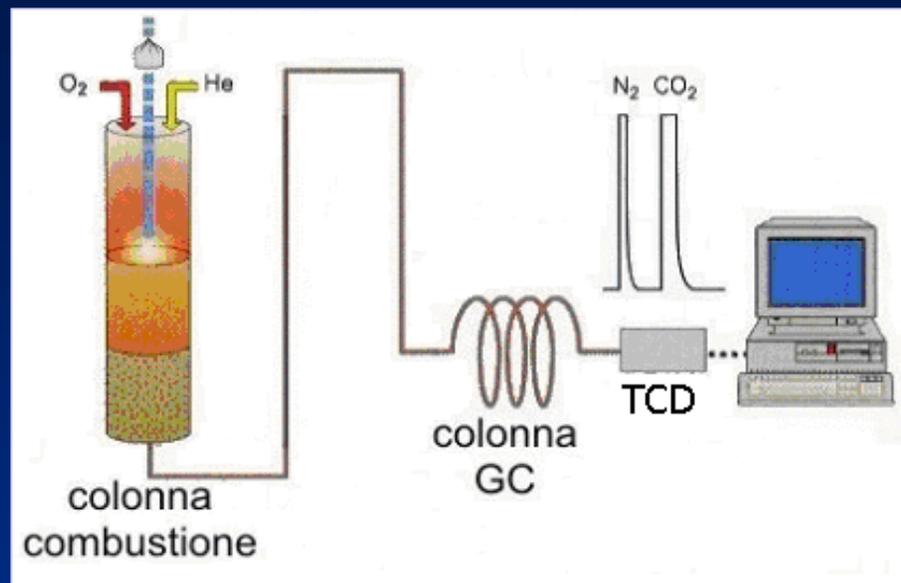
Caughley, 1988



	0%	1%	5%	10%	25%	50%
900 (0)	900 (0)	980 (9)	1320 (47)	1770 (97)	3280 (264)	6630 (637)
900 (0)	900 (0)	890 (1)	850 (5)	810 (11)	670 (26)	440 (51)

# Combustione

Nel laboratorio di preparazione campioni per la combustione dei campioni si utilizza solitamente un analizzatore elementare. Questo strumento separa per gascromatografia i gas prodotti dalla combustione del campione, consentendo così la raccolta della sola  $CO_2$  di interesse.

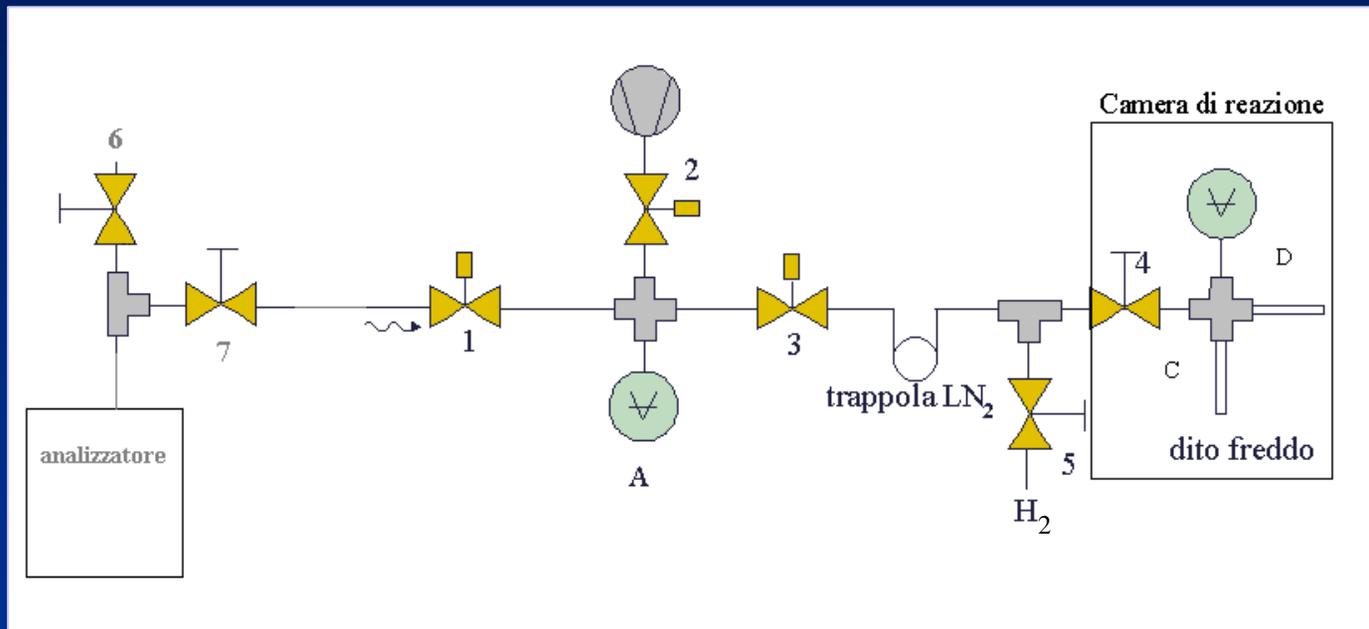


Schema di un analizzatore elementare

Esempio di cromatogramma

# Grafitizzazione

La  $CO_2$  proveniente dall'analizzatore elementare viene convogliata all'interno della linea di grafitizzazione, al termine della quale si trova la camera di reazione dove avviene la reazione di riduzione a grafite della  $CO_2$



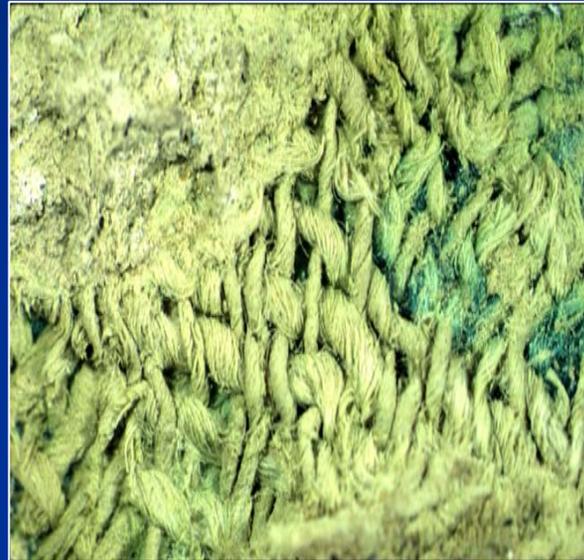
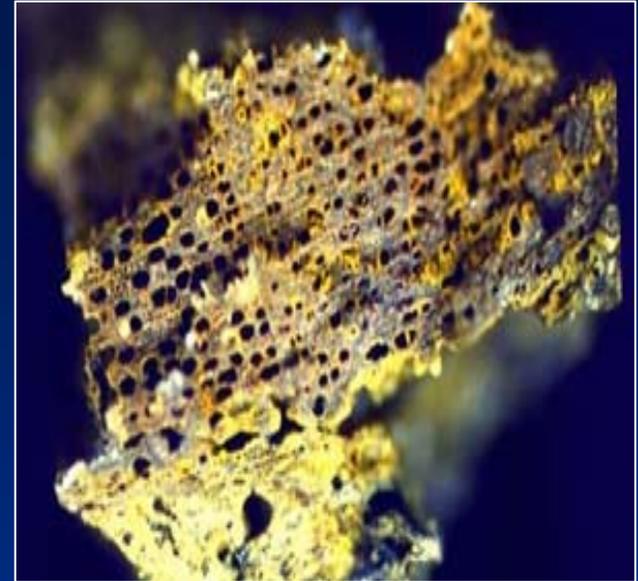
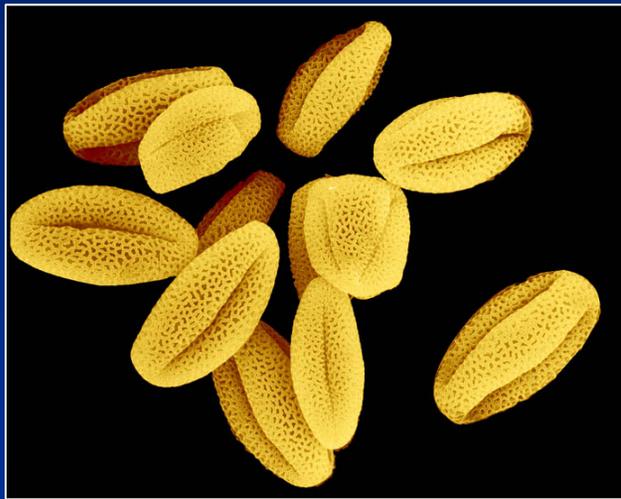
La reazione avviene a circa 600°C in presenza di ferro come catalizzatore. L'acqua prodotta deve essere rimossa per non bloccare la reazione.

Esempi di applicazione

# I materiali archeologici databili con il $^{14}\text{C}$

## Origine : piante

Carbone di legna, legno, radici, paglia, semi, pollini, colle e resine, cotone, papiro, etc., etc

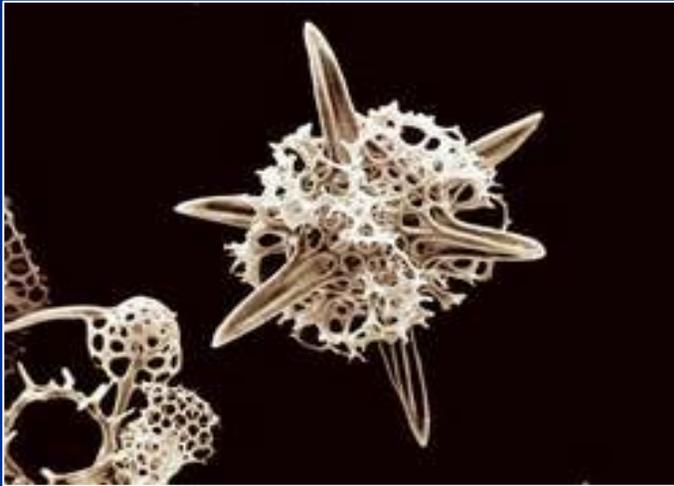


## I materiali archeologici databili con il $^{14}\text{C}$



### Origine: animali

Ossa, denti, capelli, conchiglie, coproliti, corallo, foraminifero, residui di sangue, cuoio e pergamena, lana e seta, resti di pesci o insetti, corna di animali, gusci d'uovo, etc., etc.

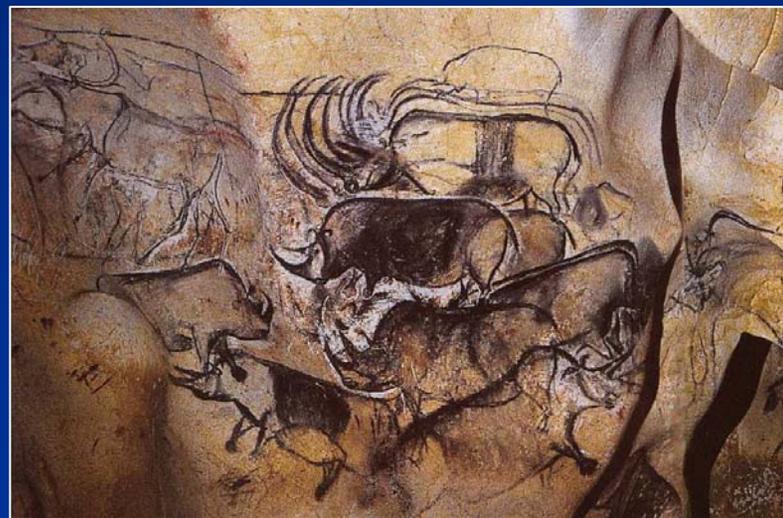


## I materiali archeologici databili con il $^{14}\text{C}$



### Altri: contenenti carbonio

Sedimenti, residui in ceramiche, suolo, campioni di ghiaccio, acque, dipinti preistorici, oggetti in ferro, etc., etc.



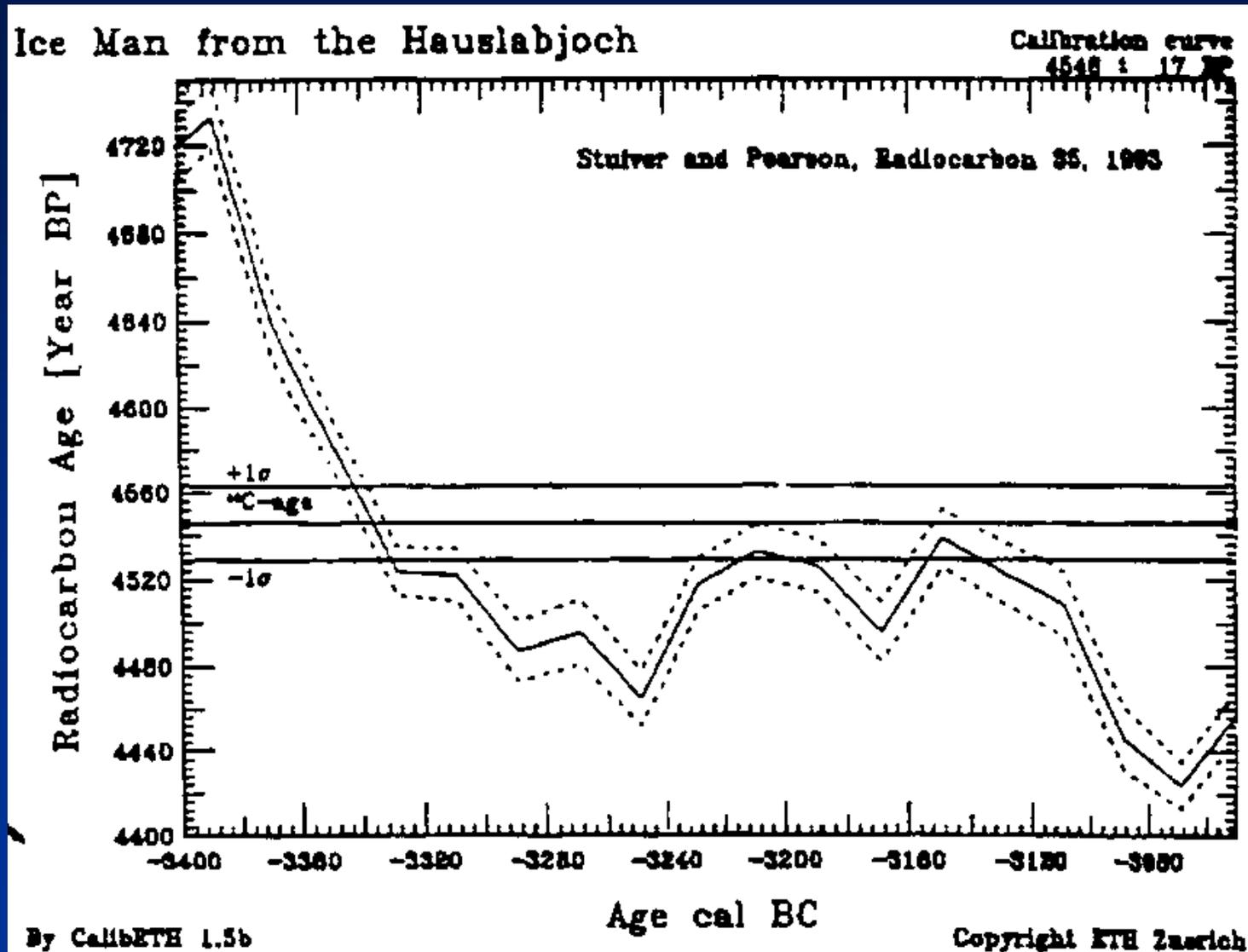
## L'uomo dei ghiacci (Ötzi)



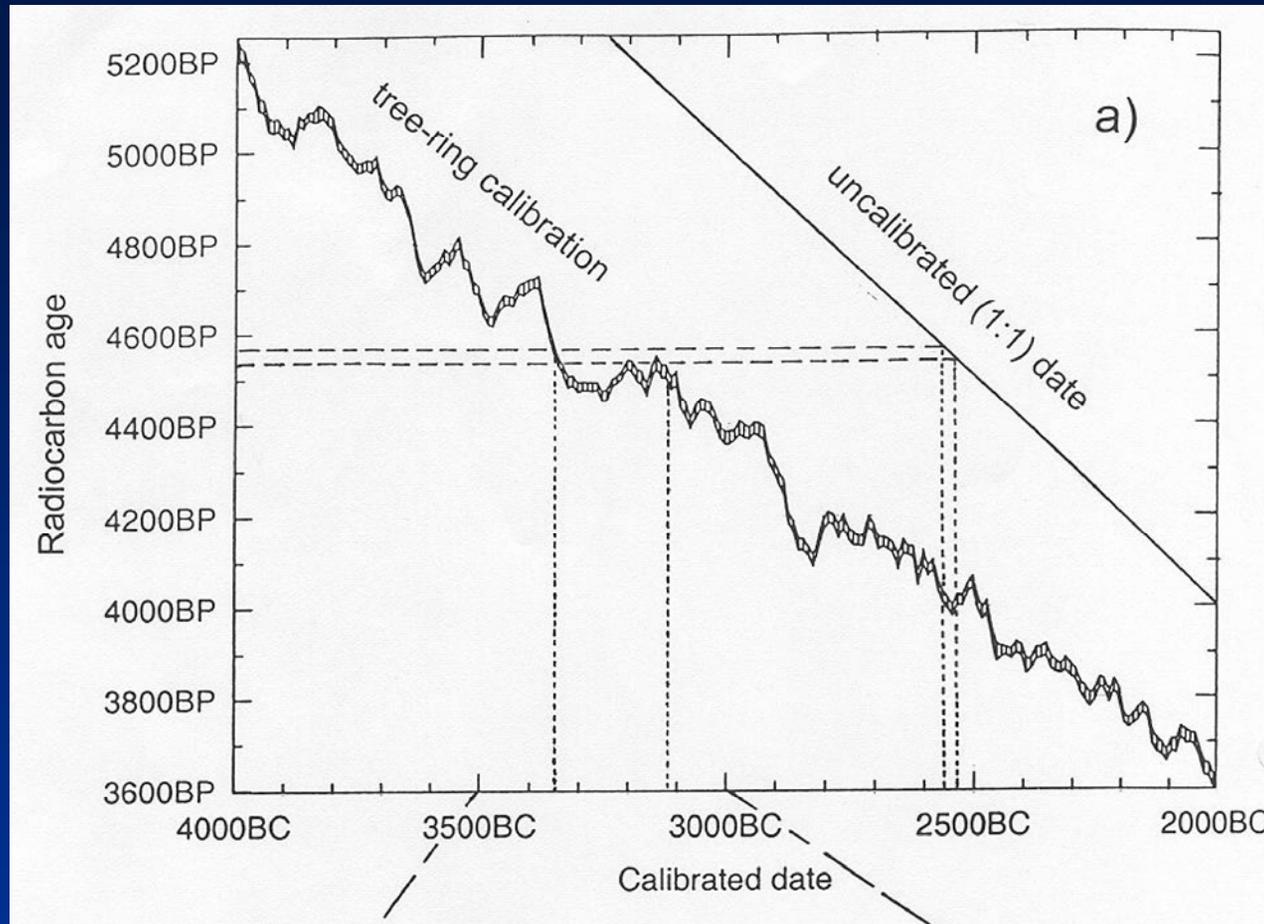
# L'uomo dei ghiacci



# Datazione dell'uomo dei ghiacci



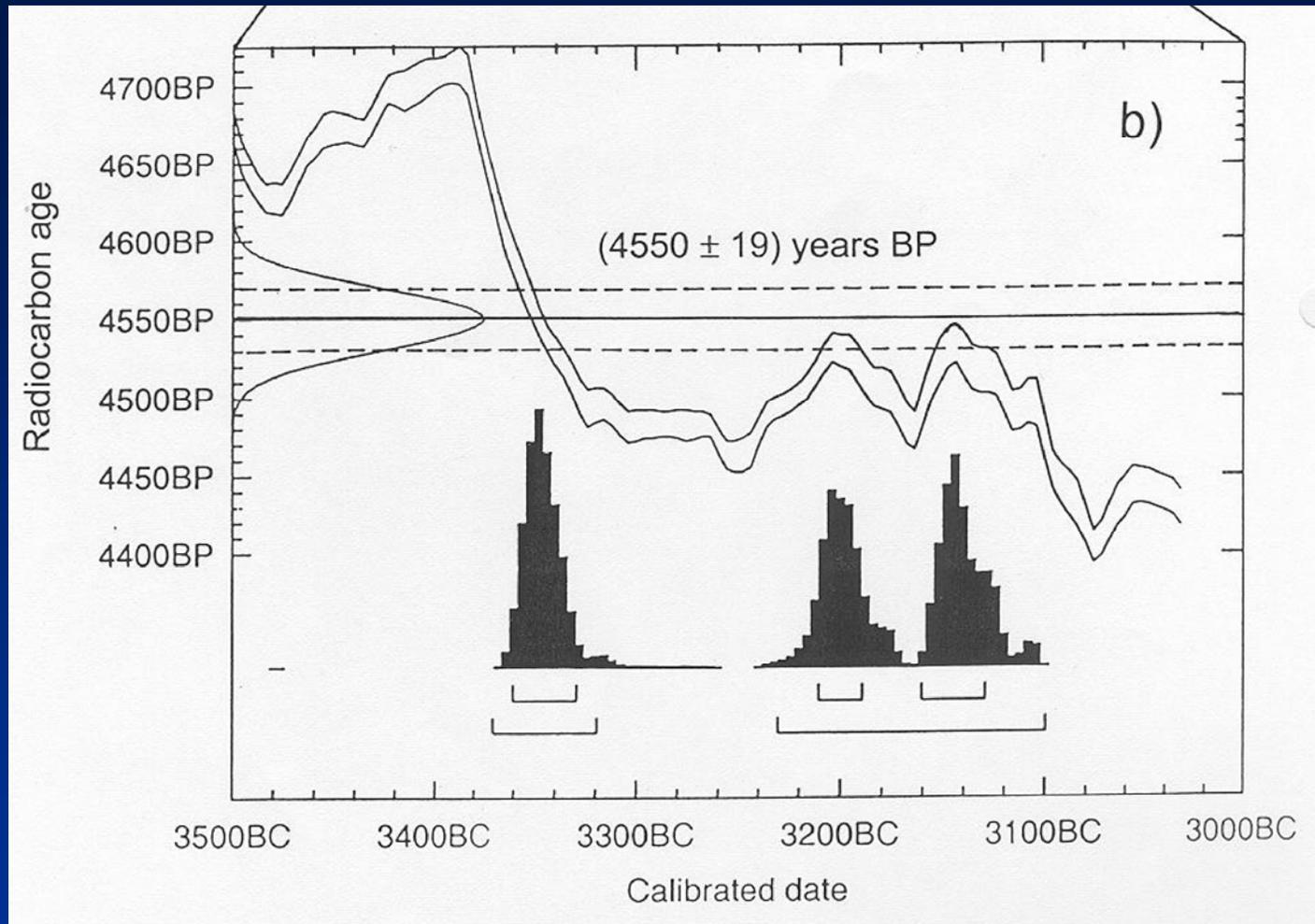
## Datazione dell'uomo dei ghiacci



**Determinazione dell'età dell'uomo dei ghiacci da misure AMS fatte ai Laboratori di Zurigo e Oxford.**

L'età ottenuta da queste misure è  $4550 \pm 19$  anni BP (Before Present = 1950 DC). L'errore è dato con un livello di confidenza del 68% (1s). L'età non calibrata viene convertita in età calibrata con l'aiuto delle curve di calibrazione ottenute dallo studio degli anelli degli alberi. È riportata la curva di calibrazione dal 4000 al 2000 AC. La retta a 45° indica la trasformazione 1:1 dell'età di radiocarbonio in data non calibrata. L'intersezione della linea che rappresenta l'età di radiocarbonio con la curva di calibrazione mostra che la data calibrata è circa 650 anni più vecchia.

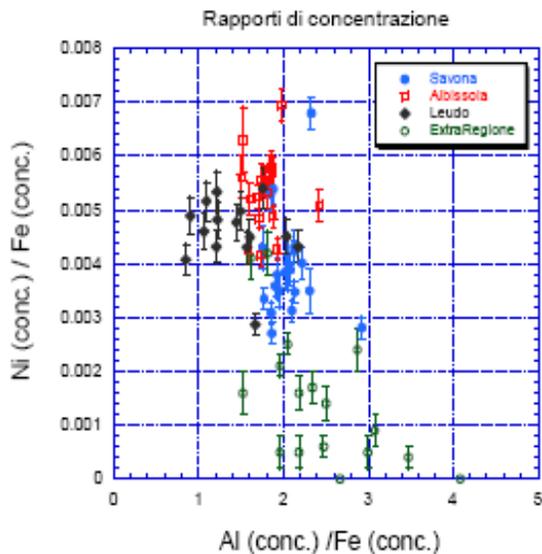
## Datazione dell'uomo dei ghiacci



Una vista allargata della curva porta a tre differenti soluzioni per l'età che coprono un arco di 250 anni. Le parentesi piccole sotto i picchi mostrano con un livello di confidenza del 68% ( $1\sigma$ ) è distribuito in tre sezioni 3360-3320 AC (29.3%), 3210-3190 AC (19.8%), and 3160-3130 AC (19.1%). Le parentesi grandi indicano che con un livello di confidenza del 95.4% ( $2\sigma$ ) si comprendono i periodi 3370-3300 BC (34.3%), and 3230-3100 BC (61.1%).

# Il Leudo del Mercante

Studio per la Mostra su Colombo allestita al Museo Galata nella primavera 2006



	$^{14}\text{C}$ (pMC)	$t_{RC}$ (anni BP)	Età calibrata AD
Ghirlanda	$95.77 \pm 0.76$	$350 \pm 60$	1460 - 1530 (29%) 1550 - 1640 (39%)
Ginocchio	$96.12 \pm 0.46$	$320 \pm 40$	1510 - 1600 (54%) 1610 - 1650 (15%)
Centina	$95.24 \pm 0.41$	$390 \pm 35$	1440 - 1520 (56%) 1600 - 1620 (12%)

Tabella 1: risultati dell'analisi  $^{14}\text{C}$ -AMS su tre campioni lignei estratti dal fasciame del Leudo del mercante. Le percentuali in parentesi nell'ultima colonna sono le probabilità di attribuzione ad ogni intervallo temporale entro un livello di confidenza.

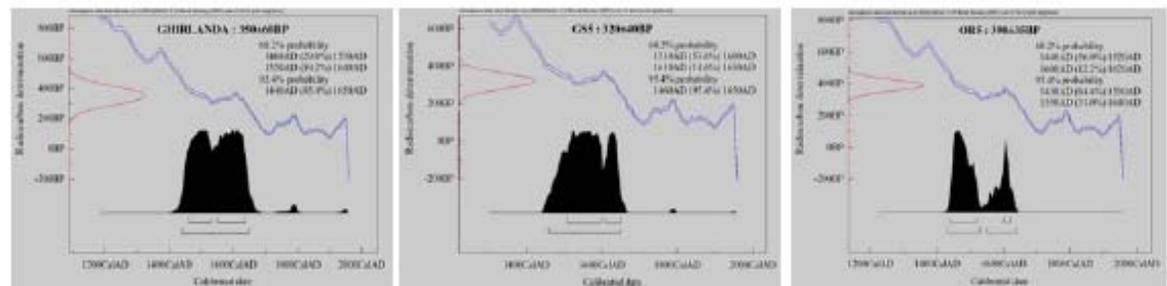


Figura 3: Risultati della datazione tramite  $^{14}\text{C}$  di tre campioni lignei del Leudo del Mercante (sinistra: ghirlanda; centro: ginocchio; destra centina). La distribuzione nera, data dall'intersezione del contenuto misurato di  $^{14}\text{C}$  (in rosso) e la curva di calibratura (in blu), fornisce l'andamento della probabilità di attribuzione alle età riportate sull'asse delle ascisse (calibrated date)

# Datazione per termoluminescenza

Riscaldando progressivamente un corpo si osserva una emissione luminosa la cui intensità misurata in funzione della temperatura segue un andamento detto "GLOW CURVE". Tutti i corpi emettono radiazione elettromagnetica (luce) di corpo nero in funzione della loro temperatura (Incandescenza). Alcuni minerali manifestano in aggiunta una emissione luminosa specifica che costituisce il fenomeno della Termoluminescenza e che è legata alla struttura del minerale stesso.

$$R(\lambda, T) = \frac{2\pi c^2 h}{\lambda^5} \frac{1}{e^{(hc/\lambda kT)} - 1}$$

Dove:

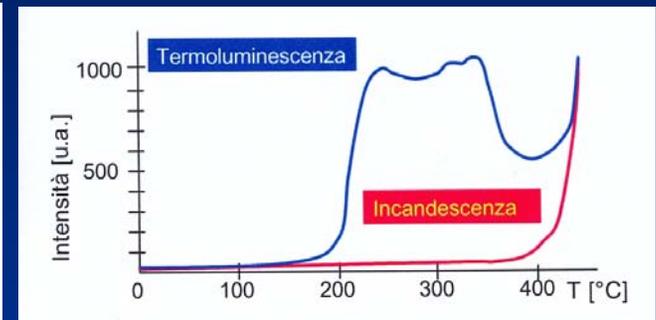
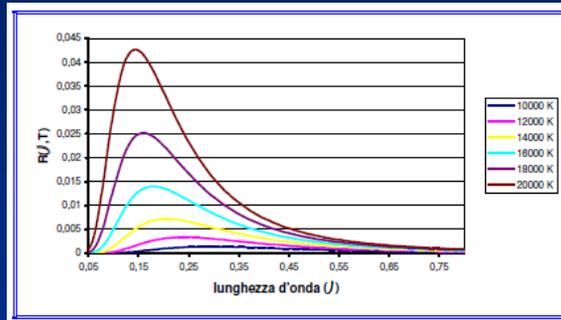
$c$ : velocità della luce

$k$ : costante di Boltzmann =  $1.380 \cdot 10^{-23}$  [J/K]

$h$ : costante di Planck =  $6.625 \cdot 10^{-34}$  [J·s]

$\lambda$ : lunghezza d'onda della radiazione emessa

$T$ : temperatura assoluta in Kelvin



L'**incandescenza** è normalmente associata ad oggetti caldi; tipicamente sono necessarie temperature superiori ai 1000°C.

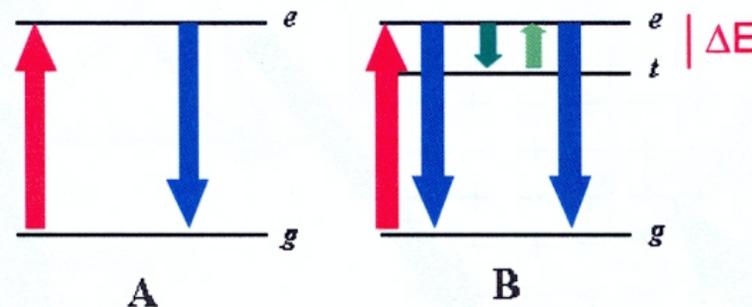
La **luminescenza** viene definita come il fenomeno di emissione luminosa da parte di un corpo "freddo", quindi non causata da incandescenza.

L'emissione rappresenta il rilascio dell'energia immagazzinata dal materiale in seguito ad una precedente eccitazione del suo sistema elettronico.

# Il meccanismo della termoluminescenza

La termoluminescenza (TL) si osserva durante il riscaldamento di un **isolante** o di un **semiconduttore** precedentemente irraggiato con **radiazioni ionizzanti**.

Si tratta di un particolare caso di **fosforescenza**, in cui l'emissione di luce è ritardata per la presenza di livelli di energia che agiscono da **trappole** per gli elettroni liberati a seguito dell'interazione con la radiazione.

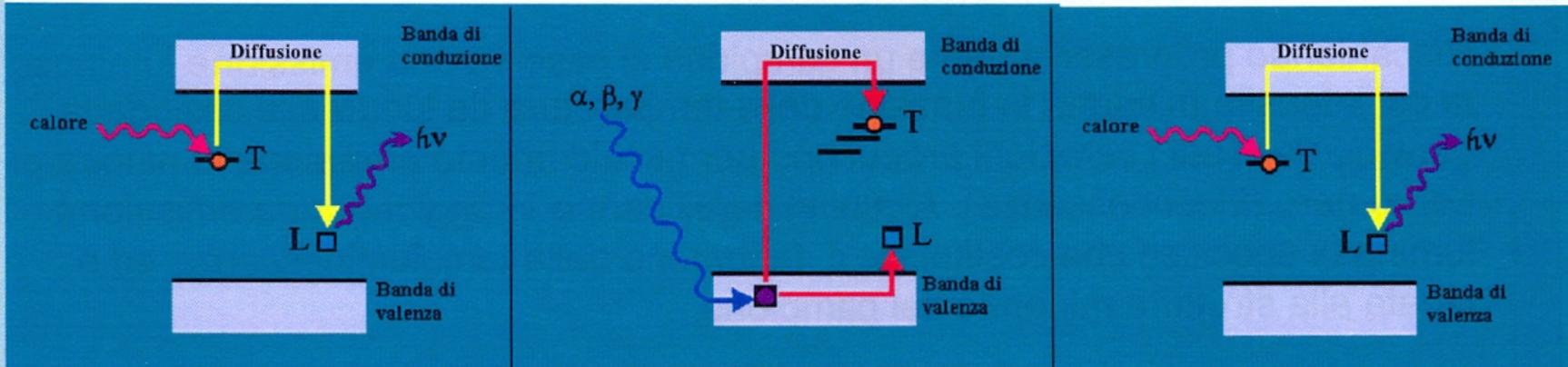


**A-** Un assorbimento di energia innalza un elettrone dallo stato fondamentale  $g$  (nella banda di valenza) ad uno stato eccitato  $e$  (nella banda di conduzione). Il passaggio inverso ( $t < 10^{-8}$  s) è una transizione luminescente permessa detta **fosforescenza**.

**B-** In presenza di un livello energetico metastabile,  $t$ , l'elettrone, dallo stato eccitato  $e$  può ritornare in  $g$  oppure andare in  $t$ . Poiché la transizione  $t-g$  è proibita, il ritorno allo stato fondamentale avviene solo passando per lo stato eccitato. La transizione  $t-e$  richiede l'energia  $\Delta E$ , detta **profondità di trappola**, che può essere fornita termicamente e può essere seguita dalla transizione  $e-g$ , con emissione di luce.

# L'idea per la datazione...

## La Termoluminescenza: in tre passi



### SVUOTAMENTO

Il riscaldamento svuota tutte le trappole, promuovendo gli elettroni T alla banda di conduzione e causando la ricombinazione con L

### INTRAPPOLAMENTO

L'energia necessaria a promuovere l'elettrone dalla banda di valenza a quella di conduzione è data da interazione con radiazione

### RICOMBINAZIONE

L'energia necessaria a fare risalire l'elettrone T da una trappola alla banda di conduzione è data dal calore (riscaldamento del corpo)

DFBC Termoluminescenza e datazione

L'oggetto archeologico che contiene materiali termoluminescenti è fabbricato mediante cottura

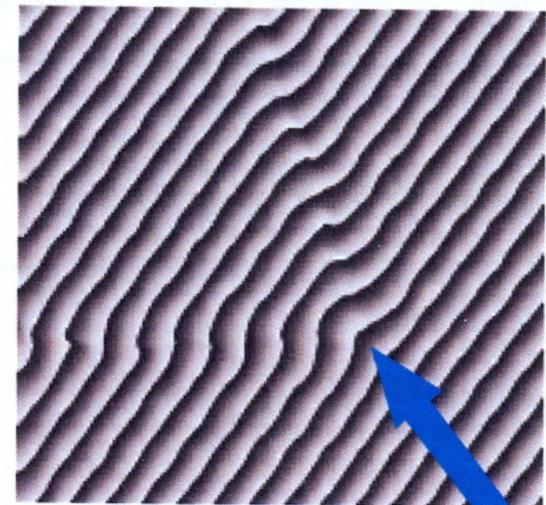
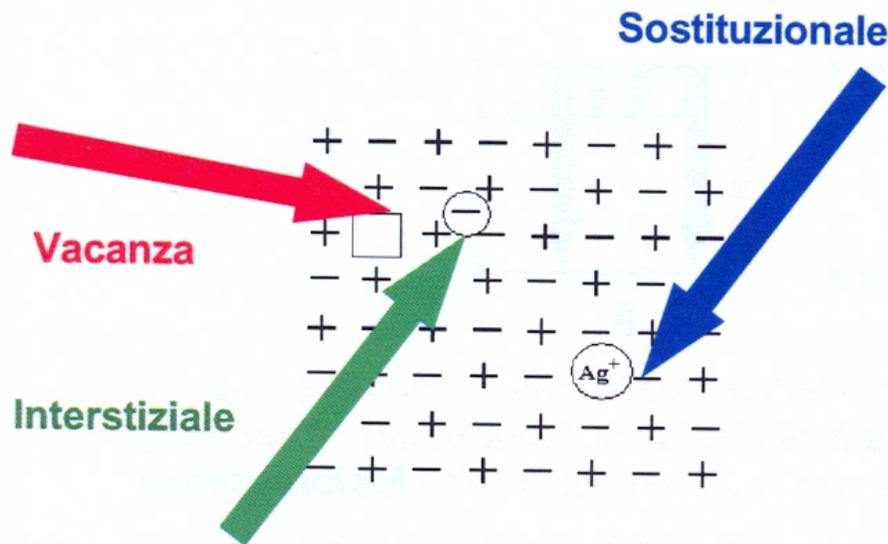
L'oggetto, eventualmente sepolto, è sottoposto negli anni all'azione della radiazione naturale interna o esterna

Si esegue una misura di termoluminescenza riscaldando il corpo e misurando l'intensità ( $e$   $\lambda$ ) della radiazione emessa

# Formazione delle trappole

## Come si formano le trappole

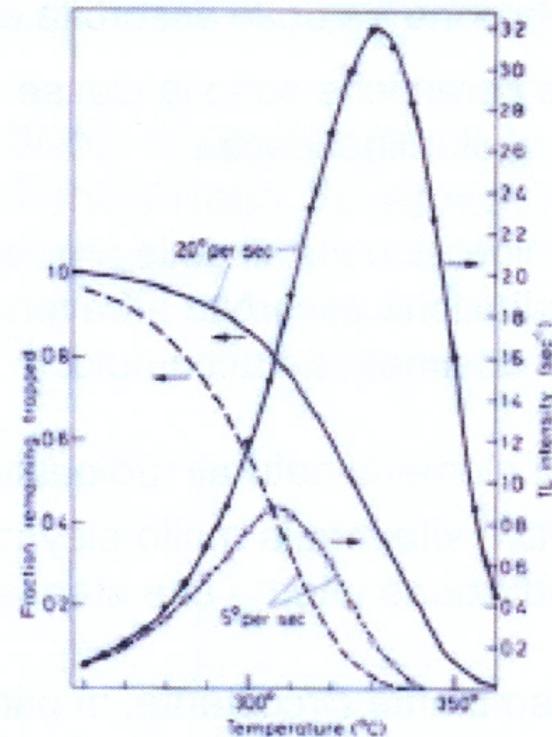
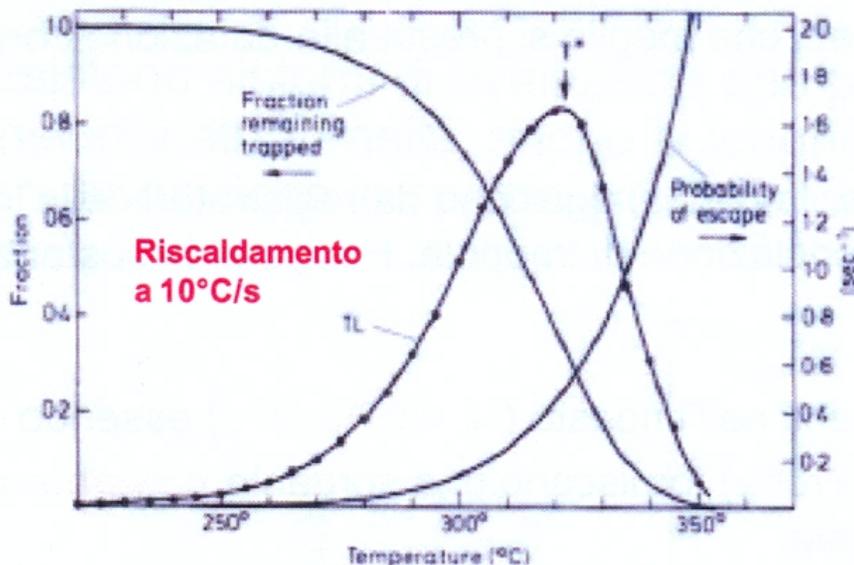
Un cristallo è un agglomerato di atomi o molecole uguali legati tra loro e disposti in modo regolare lungo le tre dimensioni spaziali. Ogni deviazione dalla struttura periodica perfetta costituisce un'imperfezione o difetto, che può comportarsi come centro di intrappolamento (trappola) o come centro di ricombinazione (centro luminescente).



Difetti semplici nella struttura di un cristallo ionico  
ossia un cristallo in cui le posizioni sono  
alternativamente occupate da ioni positivi e negativi  
(es. Na<sup>+</sup> Cl<sup>-</sup>).

# Formazione della Glow Curve

## Meccanismo di formazione della Glow-curve

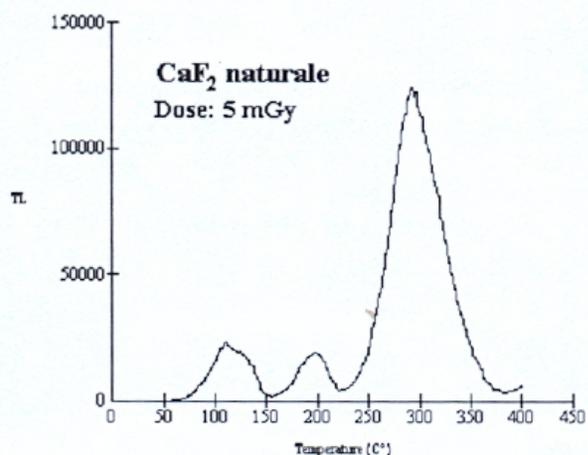


L'emissione di termoluminescenza di  $TL(T)$  [fotoni/s] è proporzionale alla frequenza di espulsione dalle trappole  $R$  [ $e^-/s$ ].  $R$  è uguale al prodotto del numero di elettroni rimasti intrappolati  $n(T)$  per la probabilità di fuga  $P(T)$ . Siccome la  $P(T)$  cresce con  $T$  ma la  $n(T)$  decresce l'emissione  $TL(T)$  raggiunge un massimo a  $T^*$  poco dopo che si è raggiunta una frazione di fughe del 50%.

A ritmi di riscaldamento più elevati la  $T^*$  cresce perché essendoci meno tempo per svuotare le trappole  $n(T)$  resta più alto a pari temperatura. L'intensità di picco  $TL(T)$  [fotoni/s] cresce perché è ridotto il tempo di emissione. **Mettendo in ascissa la scala dei tempi le aree dei due picchi sarebbero uguali e pari al numero totale di  $e^-$  intrappolati**

# Emissione per TL e dose assorbita

## Relazione fra dose assorbita e termoluminescenza



La TL è proporzionale al numero di elettroni contenuti nelle trappole. Picchi a temperatura più bassa corrispondono a trappole meno profonde ( $e-t = \Delta E$ ) e dunque a vita media  $\tau$  più breve

Il numero di e<sup>-</sup> intrappolati è proporzionale al numero di coppie lacuna-e<sup>-</sup> create nel cristallo dal passaggio di una particella ionizzante.

Il numero di coppie lacuna-e<sup>-</sup> è proporzionale alla energia rilasciata dalla particella ionizzante nel cristallo

L'energia rilasciata è proporzionale a  $S(E) \cdot dx$  e nel caso di radiazione ionizzante  $\alpha, \beta, \gamma$  è misurata dalla dose. **[1Gy=1Joule/Kg] [1MeV/Kg=1.6 10<sup>-13</sup>Gy]**

Nel caso di  $\beta, \gamma$  e cosmici ci sarà un fattore  $\chi_1$  di conversione fra energia rilasciata e numero di elettroni intrappolati

Nel caso delle  $\alpha$  la perdita di energia è concentrata in un volume ridotto attorno alla traiettoria: le trappole si saturano rapidamente e parte della energia di ionizzazione non é. trasferita alle trappole. Per cui il fattore di conversione  $\chi_\alpha = 0.05 - 0.5 \chi_1$ .

Per trappole profonde il # di e<sup>-</sup> intrappolati cresce nel tempo per accumulo ma non può calare per svuotamento naturale per cui alla fine la **TL è proporzionale alla energia depositata (nel cristallo) ossia alla dose assorbita.**

# Calcolo dell'età

## Relazione fra dose assorbita ed età

Le ceramiche sono la classe di oggetti che meglio si presta alla datazione con termoluminescenza .

I minerali naturali delle argille (Silice, feldspati) agiscono da registratori della radiazione assorbita attraverso la popolazione di trappole. Fungono in sostanza da dosimetri ad accumulo.

Gli elementi naturali radioattivi presenti nell'impasto (**K, Rb, Th, U, ..**) essendo tutti a vita media molto elevata ( $10^8$ - $10^9$  y) forniscono una sorgente **costante** di radiazione interna che crea le trappole.

L'ambiente circostante, in particolare il suolo in cui l'oggetto giaccia interrato per secoli fornisce una sorgente di irradiazione esterna (**K, Rb, Th, U, raggi cosmici**) **costante** che si *somma* alla prima per la creazione di trappole.

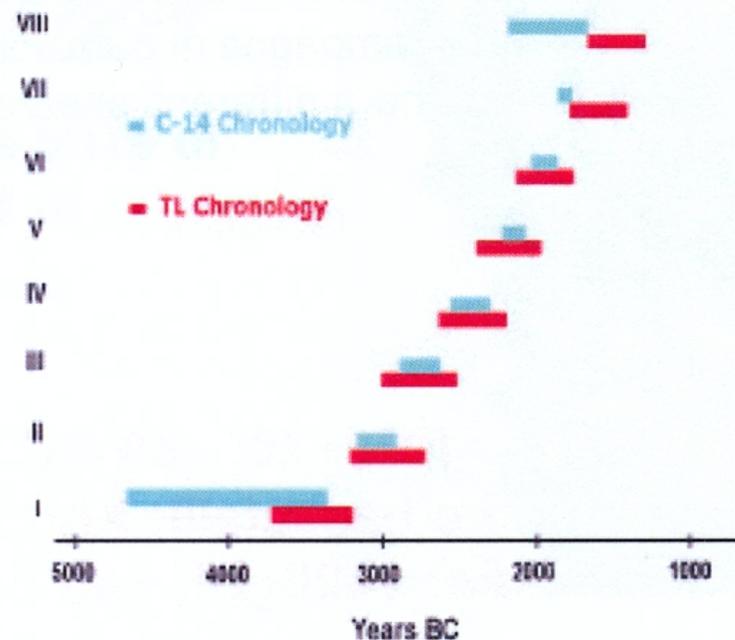
$$\text{ETA' (anni)} = \frac{\text{PALEODOSE (dose totale assorbita)}}{\text{DOSE ANNUA}}$$

La Dose annua dipende dalla "storia" dell'oggetto e può variare da pochi Gy a qualche decina di Gy. Esistono metodi per valutarla e/o misurarla tenendo conto delle caratteristiche del terreno in cui l'oggetto è rimasto sepolto.

# Esempi di applicazione/calibrazione

## Applicazioni: Cultura Valdivia Ecuador

La cultura Valdivia dell'Ecuador si è sviluppata nell'arco di circa 2000 anni durante il cosiddetto Periodo Formativo (4000-1000 a.C.). E' stata eseguita la datazione con TL di numerose ceramiche diagnostiche.



Le caratteristiche dei campioni hanno consentito di ottenere errori contenuti: l'elevata sensibilità e stabilità del segnale di TL, hanno permesso di valutare le dosi archeologiche con precisione dell'ordine del 2-3%, e l'errore derivato sull'età è risultato **inferiore al 4,5%**.

# Esempi di applicazione/calibrazione

Applicazioni: Il Perseo

La statua è stata collocata da Cellini nella Loggia dei Lanzi il 27 aprile 1554.

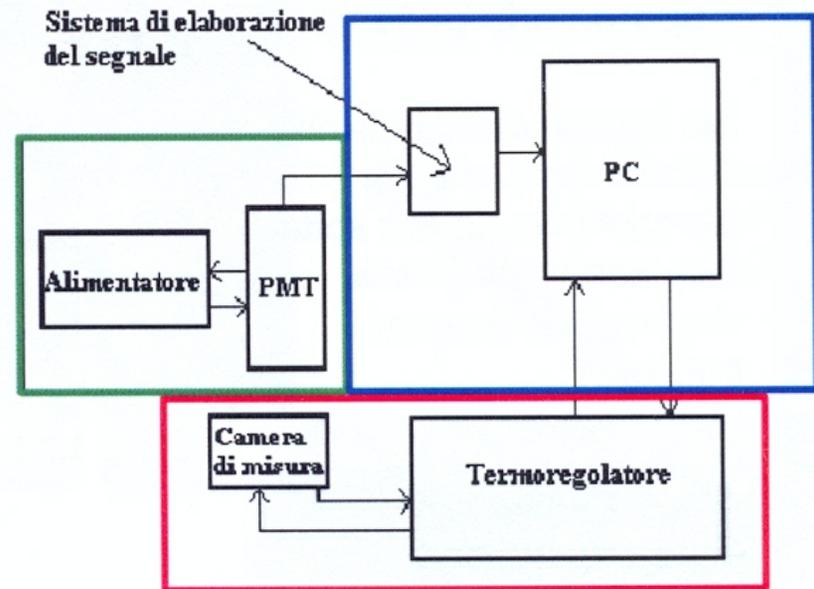
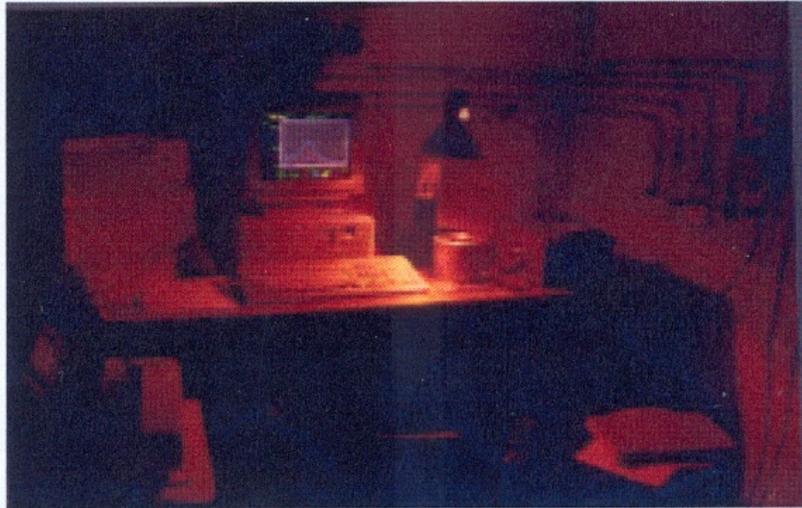
La TL data la cottura delle terre di fusione al 1540+35 d.C. (1  $\sigma$ )



**Il risultato costituisce un'importante conferma dell'affidabilità della tecnica, dei protocolli di laboratorio, e dell'accuratezza e precisione delle calibrazioni strumentali.**

# Strumentazione di analisi

## Strumentazione per Termoluminescenza



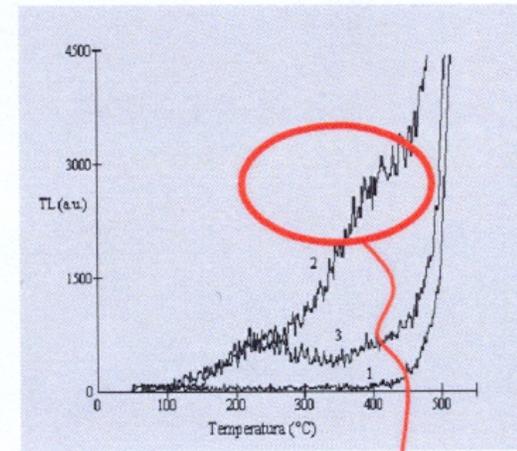
Una finestra di quarzo isola il PMT dalla radiazione infrarossa proveniente dal riscaldatore per evitare che il fotocatodo si riscaldi.

Il materiale del fotocatodo è del tipo bialkali (KCsSb, RbCsSb) che risulta cieco alle radiazioni con  $\lambda > 600\text{nm}$ .

Si usa normalmente un filtro infrarosso per tagliare il segnale termico.

Si può usare anche un filtro blu che trasmette solo il violetto per una ulteriore selezione della TL osservata.

La presenza di O<sub>2</sub> induce reazioni chimiche accompagnate da emissione luminosa: occorre effettuare il riscaldamento in atmosfera inerte (N<sub>2</sub>). Non si può operare in vuoto perché la convezione è fondamentale per il riscaldamento del campione.



Zona di TL spuria