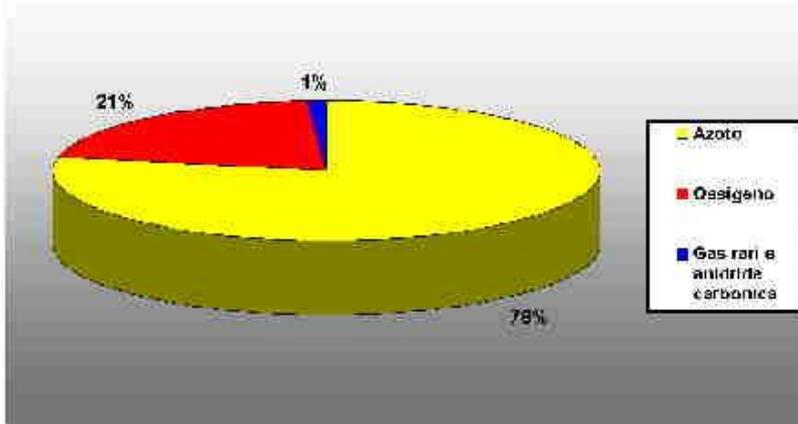


Datazione con il metodo del C14.

- 1) Atmosfera terrestre
- 2) Raggi cosmici
- 3) Produzione dell'isotopo instabile ^{14}C
- 4) Assorbimento dei vegetali (e degli oceani)
- 5) Decadimento dopo la morte della pianta o animale.
- 6) Misura a distanza di tempo della concentrazione di ^{14}C rimasto

Composizione dell'aria



ARIA

I due componenti principali dell'aria sono l'azoto, che ne costituisce quasi i quattro quinti (78,08 %) e l'ossigeno che ne rappresenta poco più di un quinto (20,94 %).

Il primo è un elemento base delle proteine, cioè dei costituenti fondamentali di ogni vivente ed una parte dell'azoto atmosferico è resa disponibile per i vegetali grazie all'azione di determinati batteri del suolo, gli azotofissatori; il secondo è il componente chimicamente attivo dell'aria perché è essenziale per la respirazione dei vegetali e degli animali e per le combustioni.

Vi sono poi i gas rari: argo, neon, elio, cripto, xeno, in ragione dello 0,94 %, e l'anidride carbonica che rappresenta solo lo 0,03 % .Essa pur se presente in percentuali molto piccole, svolge un ruolo vitale fondamentale, infatti le piante verdi assorbono l'anidride carbonica e la combinano, nel processo fotosintetico, con l'idrogeno dell'acqua per produrre le sostanze nutritive necessarie alla loro esistenza e, di conseguenza, anche alla vita di tutti gli animali liberando nel contempo ossigeno.

Nome	Formula	Proporzione
Azoto	N ₂	78,08 %
Ossigeno	O ₂	20,95 %
Argon	Ar	0,934 %
Diossido di carbonio	CO ₂	400 ppm
Neon	Ne	18,18 ppm
Elio	He	5,24 ppm
Monossido di azoto	NO	5 ppm
Kripton	Kr	1,14 ppm
Metano	CH ₄	1 / 2 ppm
Idrogeno	H ₂	0,5 ppm
Ossido di diazoto	N ₂ O	0,5 ppm
Xeno	Xe	0,087 ppm
Diossido di azoto	NO ₂	0,02 ppm
Ozono	O ₃	da 0 a 0,01 ppm
Radon	Rn	6,0×10 ⁻¹⁴ ppm

La composizione esposta riguarda l'aria secca, ossia priva di vapore acqueo, cioè la fase gassosa dell'acqua, la cui concentrazione varia notevolmente nel tempo e nello spazio.

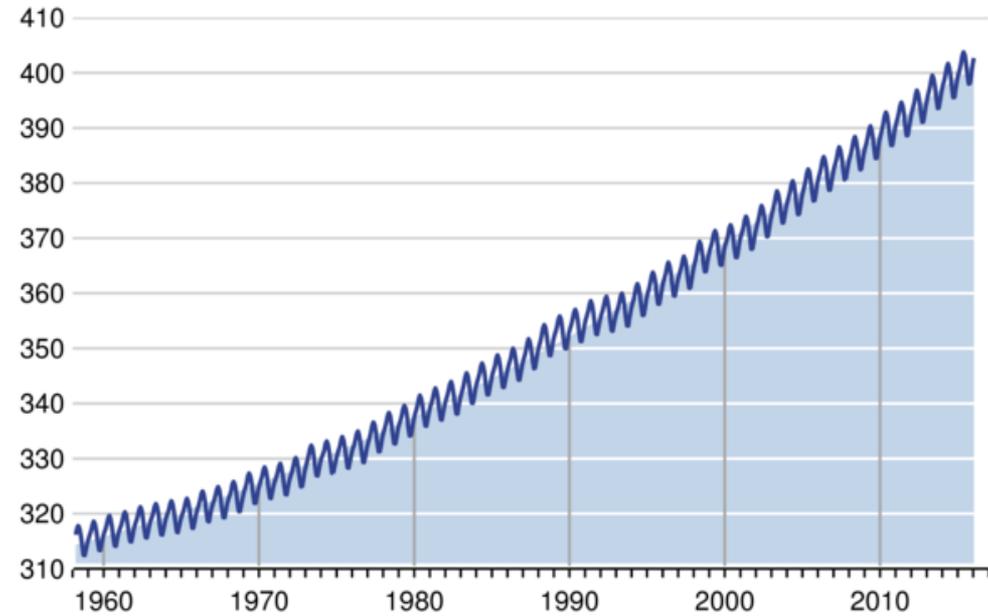
Il vapore acqueo si concentra vicino alla superficie terrestre, dove può raggiungere il 4 % del volume di tutta l'atmosfera, ma è praticamente assente a quote superiori a 10 km; la sua concentrazione varia perciò dallo 0 al 3 – 4 %.

Infine, la composizione e la pressione dell'aria cambiano fortemente con l'altitudine.

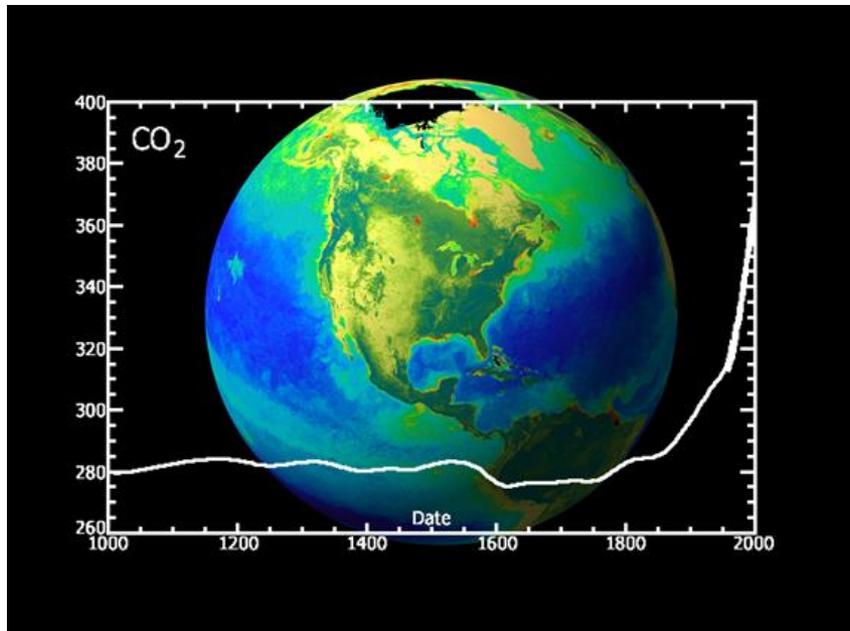
1 ppm (parte per milione) = 0,0001 %

Monthly Carbon Dioxide Concentration

parts per million



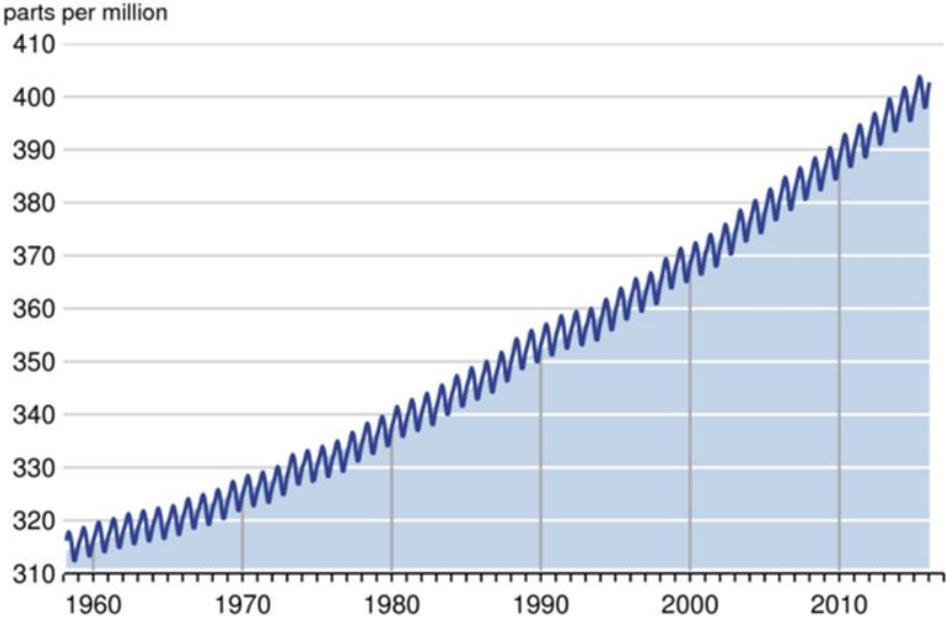
<http://scrippsco2.ucsd.edu/>



**Mauna Loa Observatory,
Hawaii**

<http://svs.gsfc.nasa.gov/vis/a000000/a002100/a002195/index.html>

Monthly Carbon Dioxide Concentration

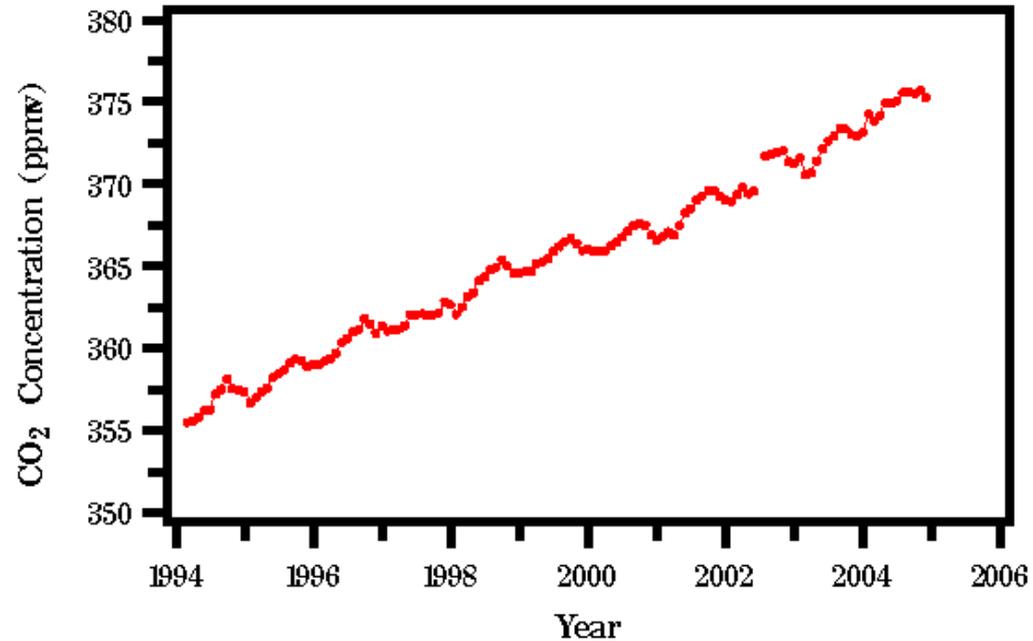
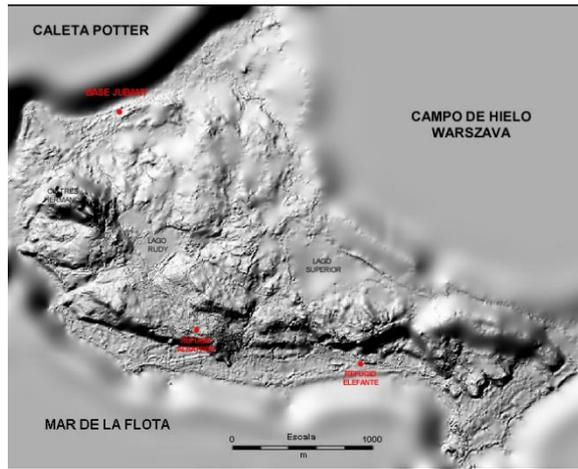


Atmosfera

Attualmente il contenuto di anidride carbonica nell'atmosfera terrestre è circa dello 0,04% (o 400 ppm) in volume.

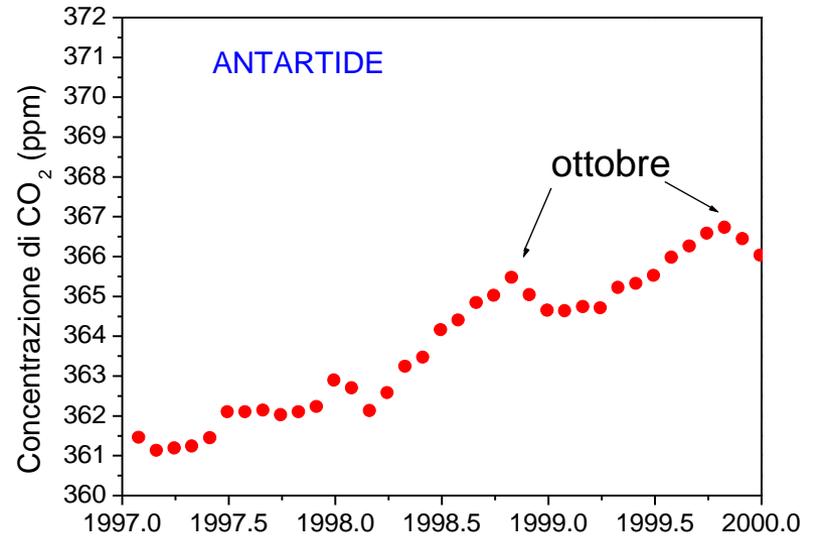
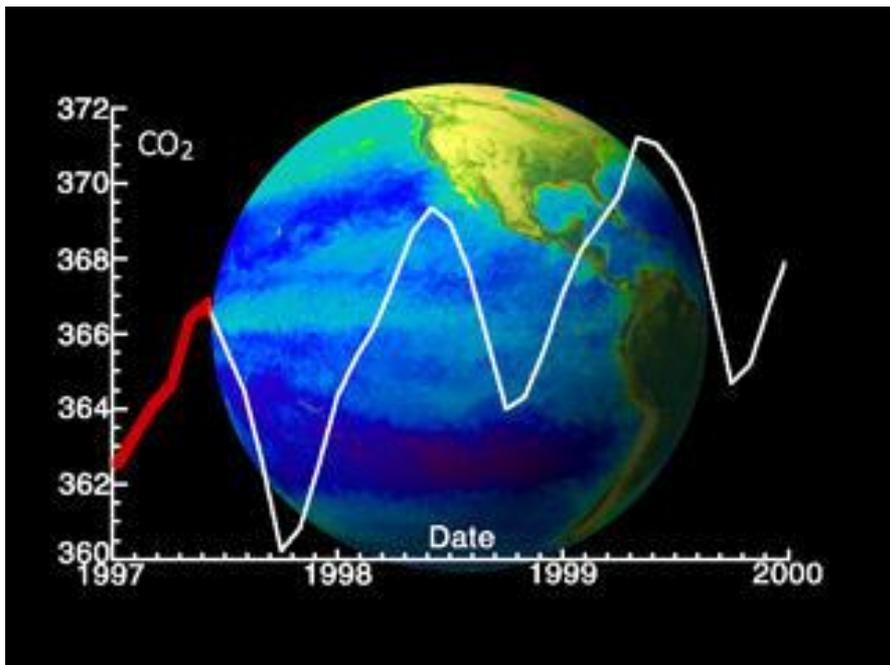
Nell'emisfero nord della Terra si osserva una fluttuazione della concentrazione di anidride carbonica di circa 5 ppm nell'arco dell'anno, che raggiunge il suo massimo a maggio ed il suo minimo ad ottobre, al termine della stagione vegetativa dell'emisfero nord, quando la biomassa vegetale del pianeta è al suo valore massimo.

<http://cdiac.esd.ornl.gov/trends/co2/jubany.htm>



Source: Luigi Ciattaglia and Claudio Rafanelli (CNR-IEA)
Horacio Rodriguez and Jorge Araujo (DNA-IAA)

On the basis of annual averages calculated from monthly averages, CO₂ levels at Jubany have risen from 356.75 in 1994 to 374.87 in 2004. The reduced and poorly defined concentration peak of 1997-1998 was also observed at other Antarctic stations in the WMO Global Atmospheric Watch network, and may have been caused by any one or a combination of several things, including sea surface temperature anomalies, air temperature anomalies, and changes in general atmospheric circulation. Among all the factors affecting the atmospheric CO₂ concentration the most convincing cause seems related to the 1997-1998 El Niño and subsequent La Niña episodes. The hypothesis is based on the behavior of SOI and CO₂ concentrations at several Antarctic and non-Antarctic sites and from cross correlations between the two parameters.



Il confronto tra l'andamento delle concentrazioni di CO_2 nell'emisfero nord ed in Antartide ci dà qualche informazione sulla circolazione atmosferica e sui tempi tipici del processo.

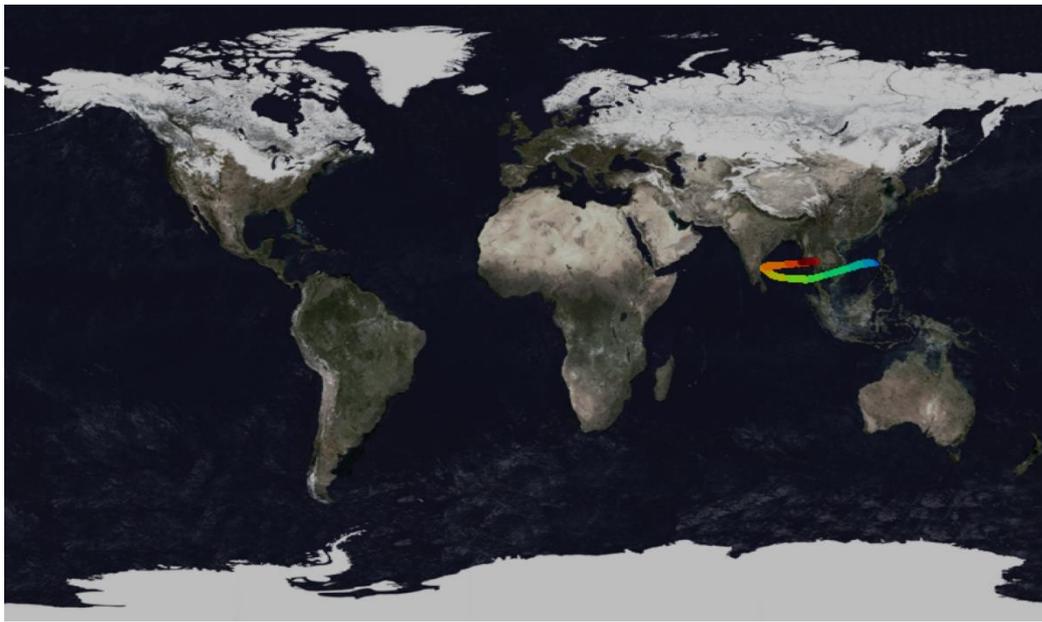
- 1) La concentrazione è maggiore al nord del pianeta dove gran parte della CO_2 è prodotta.
- 2) In Antartide le fluttuazioni stagionali sono minori ed i massimi sono sfasati (in ottobre, mentre i massimi sono a maggio nel nostro emisfero).

Se la diffusione fosse molto veloce, si troverebbe lo stesso andamento in ogni luogo. Si può intuire che il tempo tipico di diffusione è dell'ordine dell'anno.

Un evento eccezionale come un'eruzione vulcanica permette di studiare la diffusione nell'atmosfera (atmospheric general circulation model)



[Mount Pinatubo Eruption Simulation](#) (Mt. Pinatubo, a volcano north of Manila on the Philippine island of Luzon (1991))



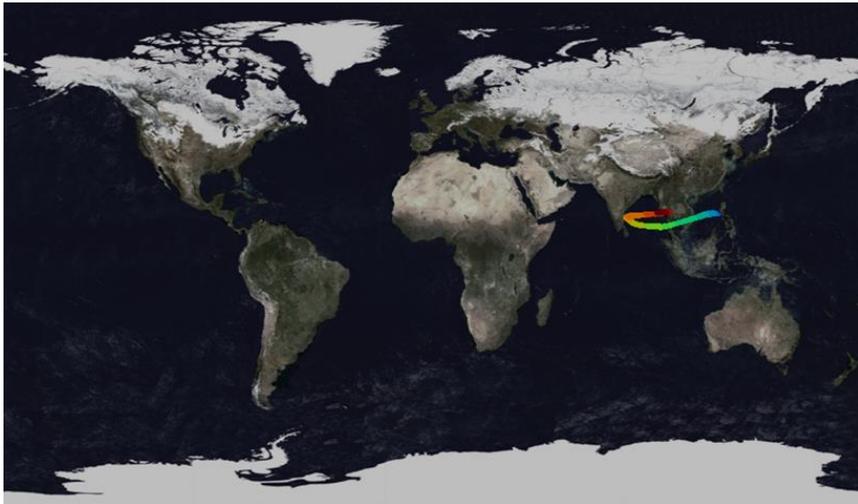
NASA/Goddard Space Flight
Center Scientific Visualization
Studio

Visualizations by [Alex Kekesi](#)
on March 4, 2002.

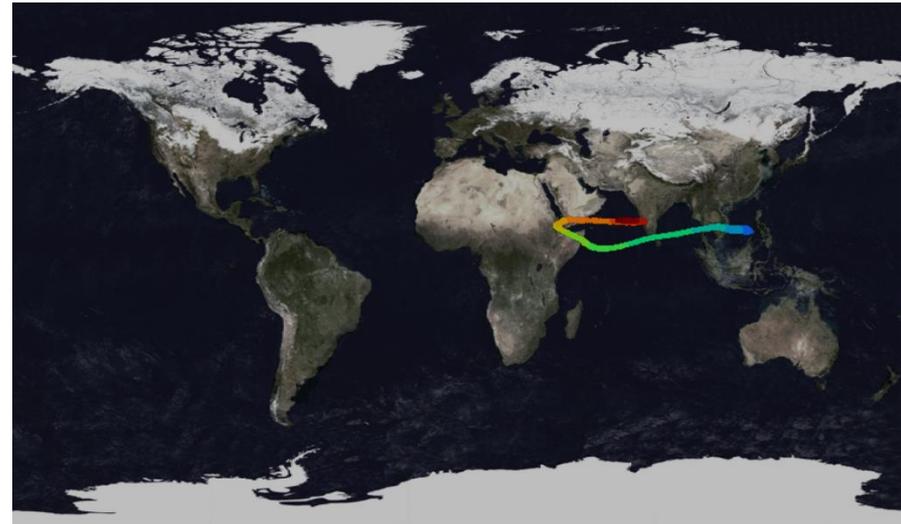
[http://svs.gsfc.nasa.gov/cgi-
bin/details.cgi?aid=2389](http://svs.gsfc.nasa.gov/cgi-bin/details.cgi?aid=2389)

Particle model for June 15, 1991

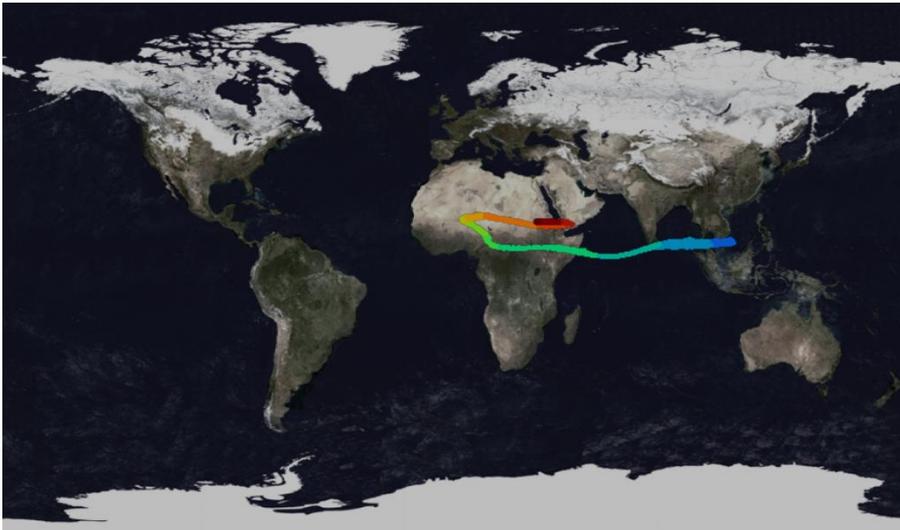
The global impact of the June 1991 Mount Pinatubo eruption in the Philippines can be seen in this particle model. Immediately following the eruption large amounts of sulfur dioxide and dust spread through the earth's atmosphere. The colors in this animation reflect the atmospheric height of the particles. Red is high and blue is closer to the earth's surface.



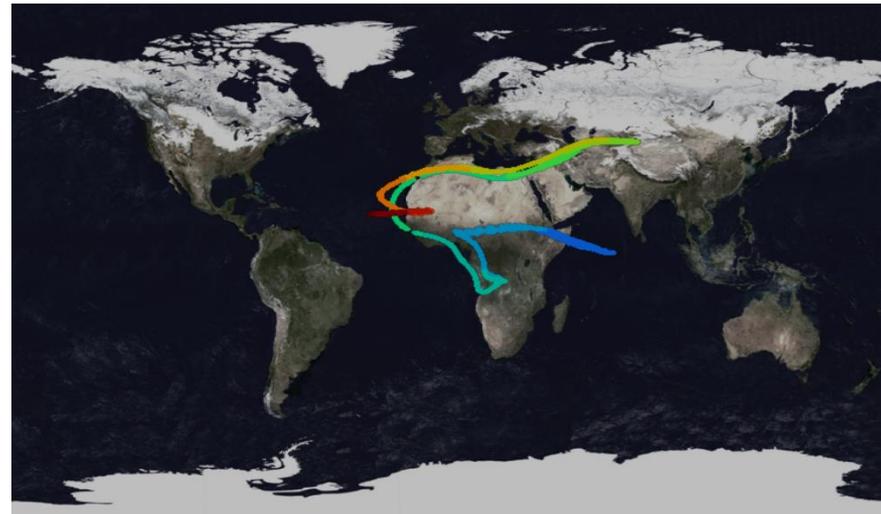
Particle model for June 15, 1991



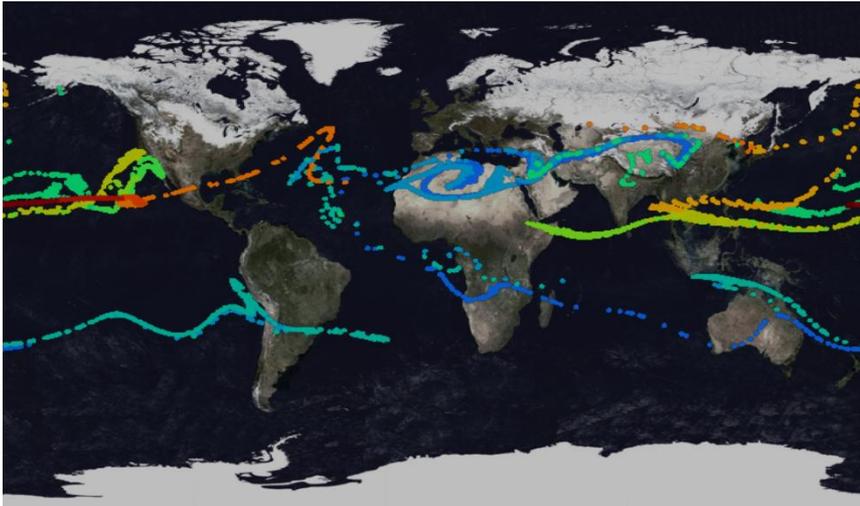
Particle model for June 17, 1991



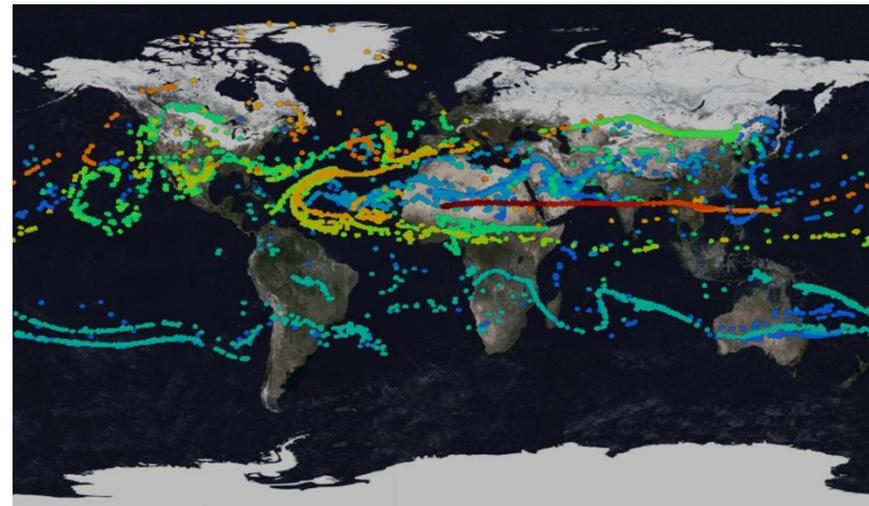
Particle model for June 19, 1991



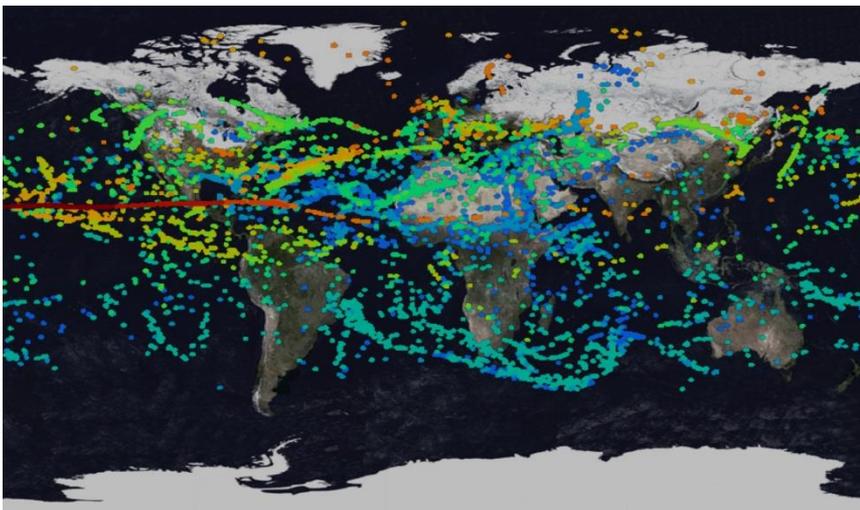
Particle model for June 23, 1991



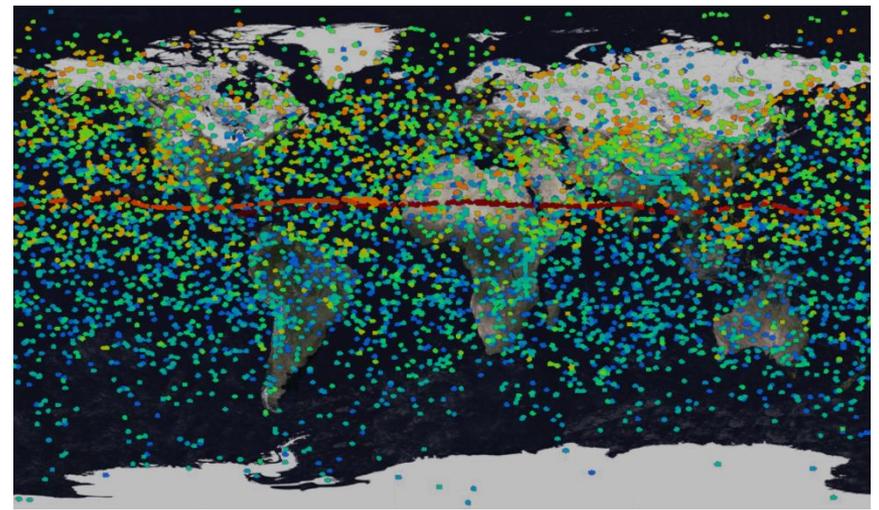
Particle model for July 3, 1991



July 14, 1991

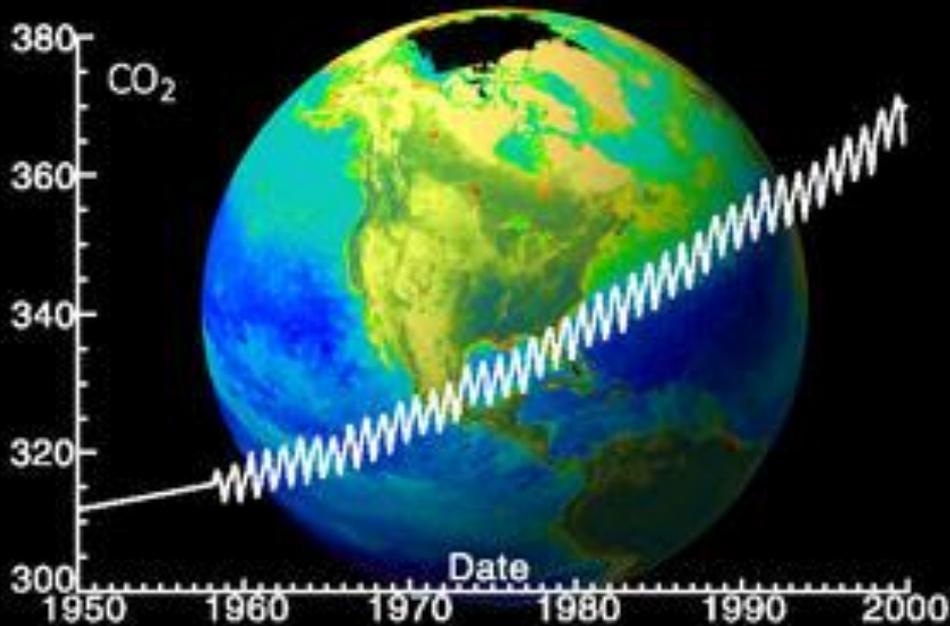


July 24, 1991



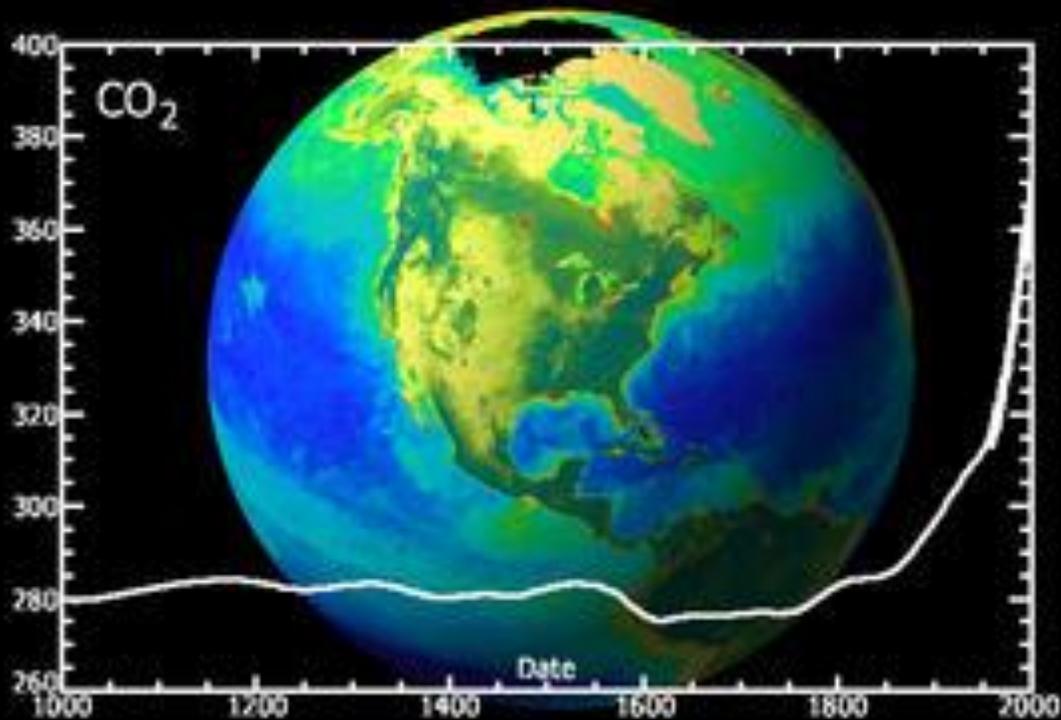
September 13, 1991

EFFETTO SERRA



Nonostante la sua piccola concentrazione, la CO₂ è un componente fondamentale dell'atmosfera terrestre perché - insieme al vapore acqueo ed al metano - intrappola la radiazione infrarossa della luce solare riflettendola nuovamente

verso la superficie terrestre (il cosiddetto *effetto serra*) impedendo alla Terra di raffreddarsi. Sono stati i vulcani le prime fonti di anidride carbonica atmosferica della Terra neonata, grazie ad essa si è potuto instaurare un clima favorevole allo sviluppo della vita. Oggi i vulcani rilasciano in atmosfera circa 130 - 230 milioni di tonnellate di anidride carbonica ogni anno, ma questa quantità rappresenta solo l'1% della quantità di anidride carbonica totale liberata in atmosfera dalle attività umane.



Si stima che la concentrazione atmosferica di anidride carbonica sia aumentata del 35% dai tempi della rivoluzione industriale e del 20% dal 1958. La combustione dei combustibili fossili (carbone, petrolio) è la principale causa di questo aumento, la deforestazione è la seconda.



NASA. This graph, based on the comparison of atmospheric samples contained in ice cores and more recent direct measurements, provides evidence that atmospheric CO₂ has increased since the Industrial Revolution. (Credit: Vostok ice core data/J.R. Petit et al.; NOAA Mauna Loa CO₂ record.)

Oceani

Gli oceani della Terra contengono quantità enormi di anidride carbonica sotto forma di ioni bicarbonato e carbonato, più di quanta ce ne sia nell'atmosfera. Il bicarbonato viene prodotto per azione dell'anidride carbonica libera sulle rocce calcaree. Un esempio è la reazione di dissoluzione del carbonato di calcio:



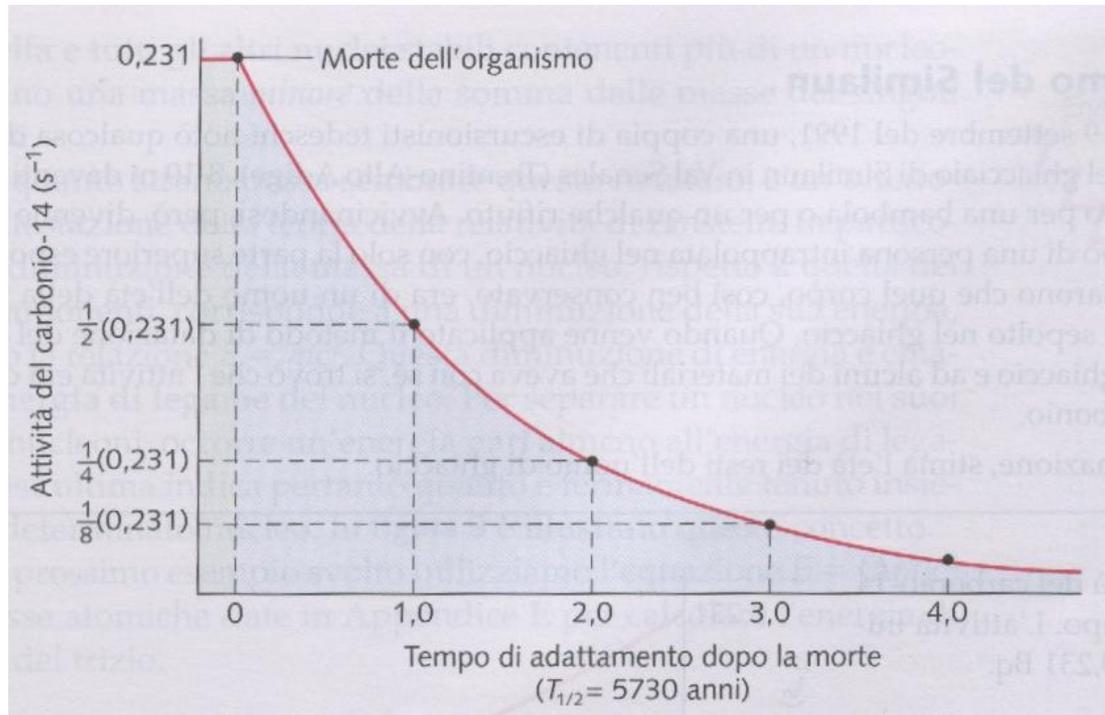
È attraverso reazioni come questa che gli oceani vanno a tamponare le variazioni di concentrazione dell'anidride carbonica nell'atmosfera; la reazione è infatti reversibile. Per centinaia di milioni di anni questo processo ha prodotto enormi quantità di rocce costituite da carbonati che sono andati a depositarsi sui fondali marini.

Con l'aumentare della concentrazione dell'anidride carbonica nell'atmosfera, aumenta la quantità di ioni bicarbonato presente nelle acque marine con conseguente abbassamento del pH.

Datazione con il carbonio-14

- 1) Il ^{14}C è instabile, con un tempo di dimezzamento di 5730 anni. Ne consegue che tale isotopo inizialmente presente in un qualunque sistema chiuso sarà decaduto fino a ridursi a una quantità trascurabile in un intervallo pari a vari tempi di dimezzamento; però il rapporto fra il ^{14}C e il ^{12}C nell'atmosfera terrestre rimane **approssimativamente** costante intorno a un valore di $1,20 \cdot 10^{-12}$. Evidentemente, l'atmosfera terrestre non è un sistema chiuso, almeno per quel che riguarda il C^{14} .
- 2) I raggi cosmici, che sono particelle di alta energia provenienti dallo spazio esterno (principalmente protoni), entrano continuamente nell'alta atmosfera generando reazioni nucleari nell'azoto-14 (^{14}N , un isotopo stabile) che provocano la produzione **costante (?)** di carbonio-14. Perciò il livello **costante** di tale isotopo nell'atmosfera è il risultato di un bilanciamento fra la velocità di produzione dovuta ai raggi cosmici e la velocità di decadimento dovuta alle proprietà del nucleo del carbonio-14.
- 3) Notiamo, poi, che gli organismi viventi hanno lo **stesso (?)** rapporto fra carbonio-14 e carbonio-12 osservato nell'atmosfera, poiché essi scambiano continuamente carbonio con l'ambiente circostante. Quando un organismo muore, però, lo scambio di carbonio cessa e il carbonio-14 presente nell'organismo (legno, ossa, conchiglie ecc.) inizia a decadere.

Per datare un reperto dobbiamo quindi misurare il rapporto tra i due isotopi di carbonio-14 e carbonio-12. Se, dalla morte dell'organismo, fino all'ultima fase di preparazione del campione per la misura, non ci sono state contaminazioni o scambi di atomi di carbonio con altri sistemi interagenti, allora la quantità di carbonio-12 sarà rimasta costante mentre quella del carbonio-14 sarà diminuita esponenzialmente con un tempo di dimezzamento $T_{1/2} = 5730$ anni.



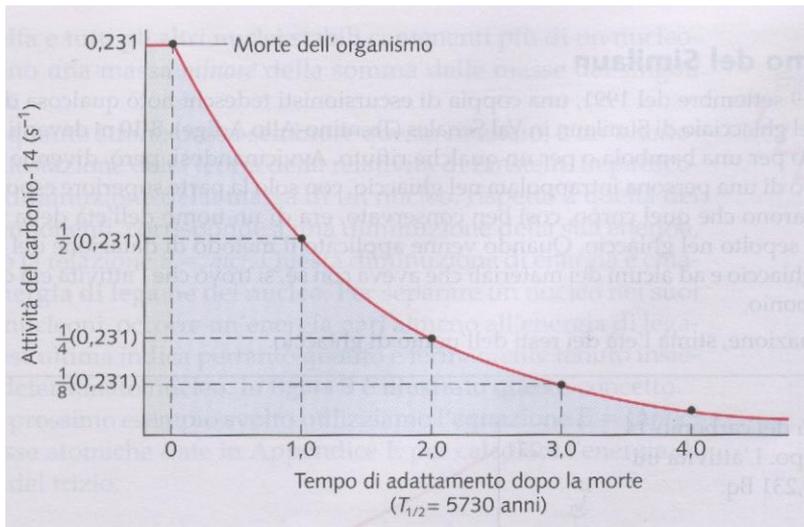
Questo rapporto può essere misurato con due tecniche:

- 1) contando gli atomi che vengono separati in uno spettrometro di massa.
- 2) Misurando l'attività del carbonio-14.

Calcoliamo l'attività R_0 di un campione di 1 g di carbonio contenente Carbonio-14 alla attuale concentrazione dell'aria (la possiamo anche misurare prelevando 1 g di C dall'aria). Sappiamo che 12 g di carbonio-12 contengono il numero di Avogadro di atomi, cioè $6,02 \cdot 10^{23}$. Pertanto 1 g ne contiene $(6,02 \cdot 10^{23})/12 = 5,02 \cdot 10^{22}$. Moltiplicando questo numero di atomi per $1,20 \cdot 10^{-12}$ (rapporto tra il numero di atomi di C-14 e C-12), otteniamo che il numero di atomi di C-14 nel campione di 1g è $6,02 \cdot 10^{10}$. L'attività del campione si ottiene moltiplicando l'attività di un singolo nucleo per il numero di nuclei presenti:

$$R_0 = \lambda N = (3,83 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-1})(6,02 \cdot 10^{10}) = 0,231 \text{ Bq.}$$

Se anche si riuscisse a rivelare tutti i decadimenti (rivelazione con efficienza del 100 %) si avrebbe comunque un'attività bassa: per avere 10000 conteggi (ed un errore dell' 1%, visto che $\Delta R = R^{1/2}$), ad esempio, bisogna aspettare $10000 / 0,231 \text{ Bq} = 4,33 \cdot 10^4 \text{ s}$, cioè circa 12 ore.

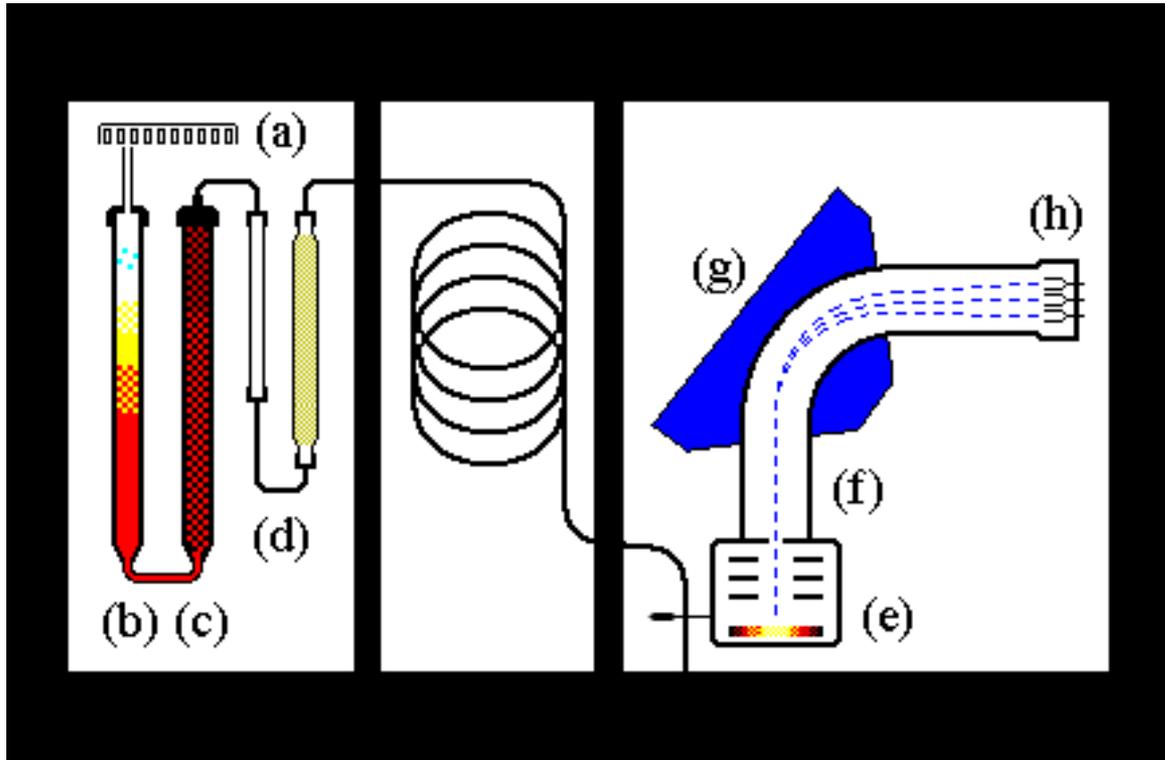


Questa è l'attività iniziale utilizzata in figura. Ne consegue che 5730 anni dopo che un organismo è morto, l'attività del suo C-14 per grammo di carbonio è diminuita a circa $(0,231 \text{ Bq})/2 = 0,116 \text{ Bq}$. Dopo 57300 anni = $10 T_{1/2}$ l'attività si è ridotta di un fattore $1/2^{10} = 1/1024$.

A 57300 anni dalla morte meno di un ^{14}C su mille è sopravvissuto e l'attività di un grammo di carbonio si è ridotta a $2.2 \cdot 10^{-4}$ Bq. Siamo in grado di misurare meno di un decadimento all'ora! A meno che non abbiamo a disposizione un campione molto massivo (un campione di 1 kg vecchio di 50000 anni ha un'attività simile a quella di un campione giovane di un grammo), la misura dell'attività non è più efficiente.

Se però consideriamo che per ogni nucleo di ^{14}C che decade in un secondo ce ne sono $1/(3.83 \cdot 10^{-12}) = 2.6 \cdot 10^{11}$, possiamo pensare di misurare quanti sono gli atomi di ^{14}C , invece di misurare quanti ne decadono.

Questo si può ottenere utilizzando uno spettrometro di massa, un apparato che separa fisicamente ioni di massa diversa che compiono diverse traiettorie in presenza di campi elettrici e magnetici.



Mass spectrometer, a device that separates ions of the element of interest on the basis of their differing mass/charge ratio (m/z).

- ion beam source (e)
- flight tube (f)
- magnetic beam deflector (g)
- signal detectors (h)

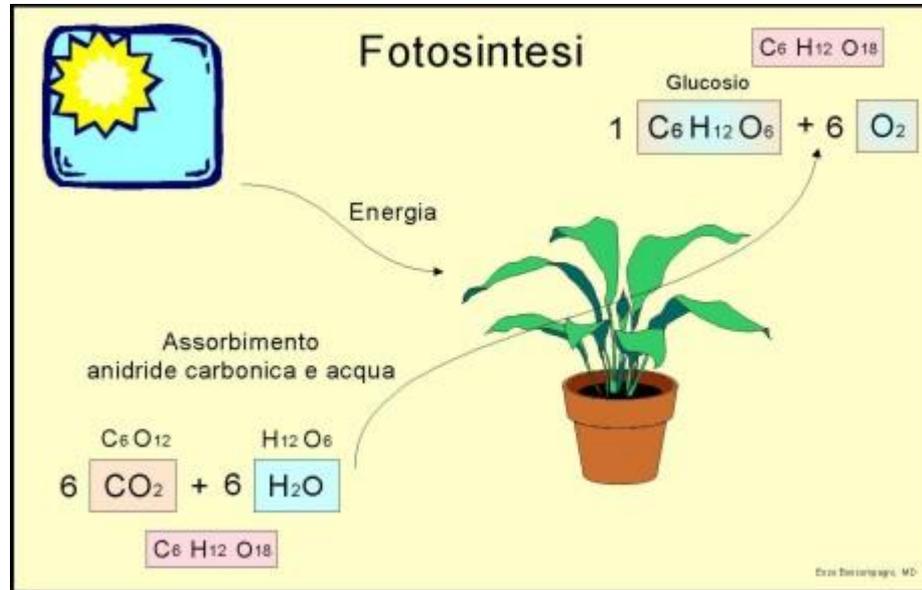
Combustion subsystem

- sample dropper (a)
- combustion column (b)
- reduction column (c)
- gas traps (water and optionally CO_2) (d)

GC Peak Separation:

The clean sample gases now pass through a gas chromatograph column (shown in the diagram block labelled GC) to separate the N_2 and CO_2 and permit these to reach the mass spectrometer at different times. N_2 elutes from the GC column first, then CO_2 .

Fotosintesi e ciclo del carbonio.



Le piante fissano la CO_2 atmosferica attraverso due principali meccanismi di fotosintesi: la Calvin-Benson, o C3, e la Hatch-Slack, o C4. Le piante C3 convertono la CO_2 atmosferica ad un composto fosfoglicerato con tre atomi di C, mentre le piante C4 convertono la CO_2 ad acido dicarbossilico, un composto a quattro-C. Gli isotopi del carbonio sono fortemente frazionati dalla fotosintesi ed i processi C3 e C4 coinvolgono differenti frazionamenti isotopici. L'effetto è più grande per il processo C3. In questo processo, la quantità di ^{13}C assorbita è del 2 - 3.2 %, a seconda del tipo di pianta (in media del 2.7 %), in meno di quanto ci si aspetterebbe se non ci fosse assorbimento selettivo e per estrapolazione si pensa che la quantità di ^{14}C assorbita sia quindi minore del 4-6.4 % (in media del 5.4 %). Per il processo C4 i valori misurati sono inferiori (dal 0.9 all' 1.7 %, media 1.3 %) per il ^{13}C .

Nelle piante terrestri, quindi, i rapporti $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ sono più bassi di quelli relativi alla CO_2 atmosferica. La maggior parte delle piante sono C3, in particolare quasi tutte le piante dell'Europa e del Nord America.

Le piante C4 sono caratteristiche delle zone calde ed aride: la fotosintesi C4 utilizza l'acqua in modo più efficiente. Il mais, il sorgo e la canna da zucchero sono piante C4.

La misura della concentrazione dell'isotopo ^{13}C è diventata un metodo standard per distinguere le piante C3 e C4.

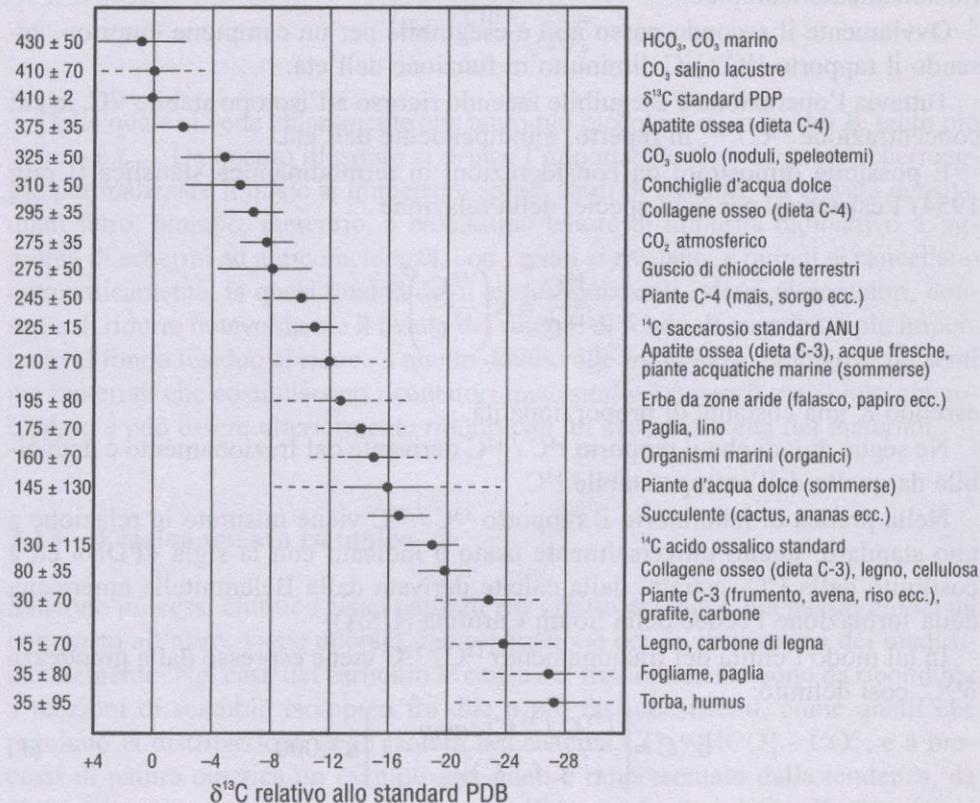
E' possibile per esempio determinare la proporzione di piante C3 e C4 nella dieta degli erbivori e avere informazioni sulle prede dei carnivori. Dato che le piante originarie del Nord America erano solo di tipo C3, è stato possibile determinare i tempi di introduzione dell'agricoltura del mais (A.D 1000-1200).

Correzione ai dati del Carbonio-14.

Se i campioni biologici accumulano selettivamente gli isotopi del Carbonio, l'età stimata dovrà essere corretta altrimenti la misura sarebbe soggetta ad un errore sistematico. La correzione dipende dal tipo di materiale e può essere stimata misurando il rapporto tra i due isotopi stabili di ^{13}C e ^{12}C e

Figura 3.20 Valori del $\delta^{13}\text{C}$ per le varie sostanze

Correzione dell'età \pm errore



Fonte: Gupta, Polach, *Radiocarbon Dating Practices at ANU-ANU*, Canberra, 1986

confrontandolo con lo standard "PDB" costituito dalla CO_2 estratta dalla calcite derivata dalla Belemnitella americana della formazione Peedee della South Carolina (USA).

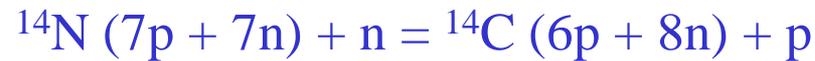
L'entità del frazionamento $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ è espressa da $\delta^{13}\text{C}$:

$$\delta^{13}\text{C} = \left[\frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{campione}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{PDB}}} - 1 \right] \times 1000$$

Il legno medio ha $\delta^{13}\text{C} = -25$.

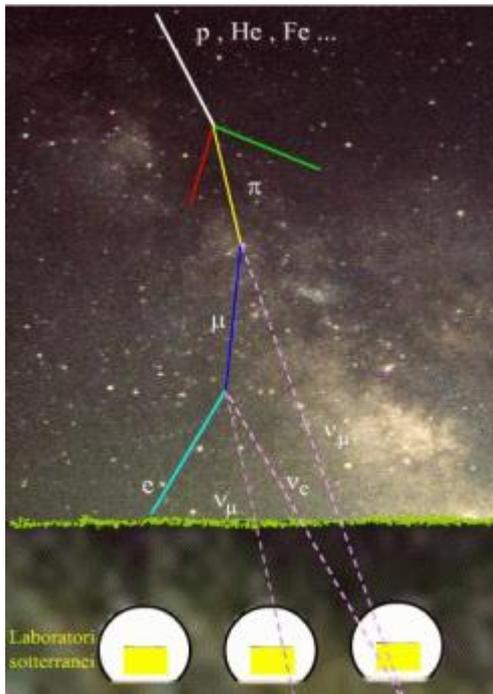
LA SORGENTE DEL ^{14}C

Il ^{14}C è prodotto negli strati alti dell'atmosfera dai raggi cosmici (principalmente protoni di alta energia). Questi protoni collidono con i nuclei dei componenti dell'atmosfera (principalmente azoto) producendo neutroni di energia più bassa. Alcuni di questi neutroni a loro volta collidono con nuclei di atomi di ^{14}N secondo la reazione nucleare:



Notare che in questa reazione si conservano sia la carica (7 e) sia il numero di nucleoni (7 protoni + 8 neutroni).

Gli atomi di ^{14}C così prodotti vanno a formare molecole di CO_2 che diffondono nell'atmosfera in modo tale da mantenere pressochè costante il rapporto $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$, nello spazio e nel tempo.



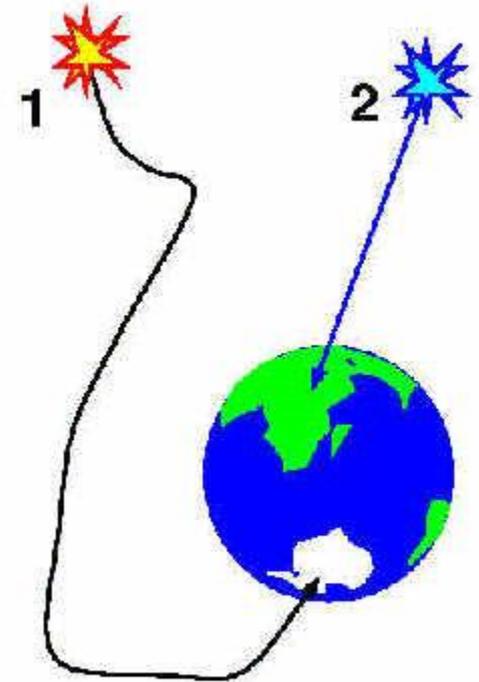
Ma in passato la concentrazione di ^{14}C è sempre stata la stessa di oggi ?

Ci sono altre sorgenti oltre ai raggi cosmici? Che ruolo ha l'attività del sole?

Hanno sempre lo stesso effetto? Potrebbero cambiare in intensità o potrebbero essere più o meno deflessi dal campo magnetico che non è costante nel tempo.

Quale è la scala di tempo del ciclo di carbonio?

Non abbiamo risposte precise a queste domande, ma possiamo provare a datare reperti con altri metodi, per esempio la dendrocronologia, per tempi non troppo lontani, e ricostruire così quella che è stata la concentrazione di ^{14}C nel tempo.



La traiettoria di un raggio cosmico carico (1) viene deviata dal campo magnetico terrestre, mentre un raggio cosmico neutro (2) mantiene la direzione di provenienza.

(http://www.lngs.infn.it/lngs_infn/index.htm?mainRecord=http://www.lngs.infn.it/lngs_infn/contents/lngs_it/public/educational/physics/cosmic_rays/)

Ricostruzione della storia della concentrazione di ^{14}C nell'atmosfera

Uno dei presupposti della validità del metodo è la conoscenza della concentrazione di ^{14}C di un organismo nel momento iniziale del decadimento radioattivo «non compensato», cioè al momento della sua morte. Ciò è equivalente alla conoscenza della concentrazione del radiocarbonio nell'atmosfera, esistendo, come si è mostrato, una relazione tra le due concentrazioni.

La costanza o la variazione di concentrazione sarà legata alla costanza o variazione della velocità di produzione. Questa a sua volta è legata a fenomeni naturali la cui costanza non può essere assunta in modo fideistico.

Già nel 1958 si mise in evidenza che la concentrazione di radiocarbonio nel 1700 e nel 1500 era stata di circa il 2 per cento più alta di quella del XIX secolo e si attribuì le variazioni a eventi perturbativi di carattere climatico.

Si giunse, nel 1959, all'individuazione di un risultato che fece traballare l'intero edificio della datazione: le età radiocarbonio di reperti provenienti dall'Egitto e appartenenti, per attribuzione storicamente certa, al terzo millennio a.C., risultarono più giovani di alcune centinaia di anni.

Questo risultato dette origine a un gran numero di iniziative tendenti da un lato a verificare l'esistenza di tali discrepanze anche in periodi diversi e dall'altro a indagare sulle possibili cause.

In questo contesto emerse la necessità di individuare «archivi di ^{14}C », cioè materiali che conservassero traccia della concentrazione di ^{14}C nell'atmosfera, dei quali fosse nota l'età.

Tali archivi furono individuati negli anelli degli alberi i quali scambiano con l'atmosfera soltanto nell'anno in cui si formano.

Una volta formati non sono più in grado di scambiare con il serbatoio e pertanto la concentrazione di ^{14}C decade secondo la nota legge esponenziale. Ne segue che la misura attuale della concentrazione di ^{14}C di un anello consente di risalire a quella dell'anno in cui si è formato se di esso si conosce l'età.

Questo è il compito della dendrocronologia la quale è in grado di determinare non solo l'età dei singoli anelli appartenenti a un medesimo albero, ma anche, qualora due alberi siano vissuti in periodi parzialmente sovrapposti, di ricostruire l'intera sequenza temporale.

Utilizzando prevalentemente alberi di lunga vita (Pinus Aristata, Sequoia Gigantea e querce) attualmente si dispone di una serie continua di anelli che va dal presente a circa 12.000 anni fa. Su tale serie sono state eseguite misurazioni di ^{14}C e di esse, essendo nota l'età, si è determinata la concentrazione di ^{14}C nell'anno della formazione dell'anello.

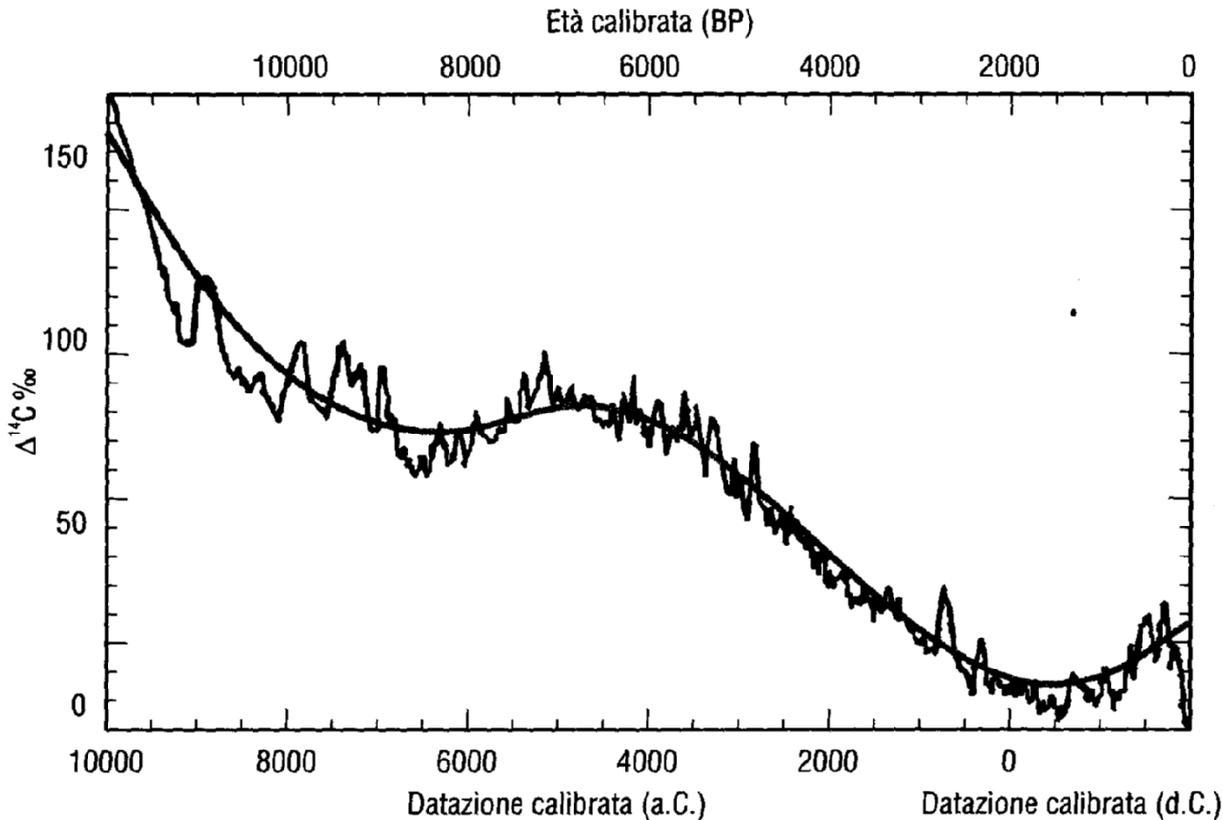
Si è in pratica ricostruita la storia di C_0 , la concentrazione iniziale. Il parametro utilizzato è la grandezza

$$\Delta^{14}\text{C} = \frac{C_0 - C_0^*}{C_0^*} \times 1000$$

cioè la variazione relativa di concentrazione rispetto a quella del Modern Standard, C_0^* .

C_0^* , detto anche Modern Reference Standard, fu costruito presso il National Bureau of Standards (USA) e riferito all'anno 1950, l'anno zero convenzionale. Tutti i laboratori sono dotati di un campione di riferimento.

Figura 3.7 Andamento temporale della variazione di ^{14}C nell'atmosfera dal presente a circa 12 Ka. Ricostruzione basata sulla dendrocronologia



Fonte: M. Stuiver, T.F. Braziunas, *Radiocarbon* 35, 1, 1993

Per quanto riguarda quest'ultimo aspetto, negli anni Settanta vi fu un lungo dibattito tra coloro che sostenevano che le variazioni rapide (le cosiddette wiggles) fossero effetti di fluttuazioni casuali e coloro i quali ritenevano invece che esse fossero legate a cause ben precise.

La seconda ipotesi si rivelò vincente.

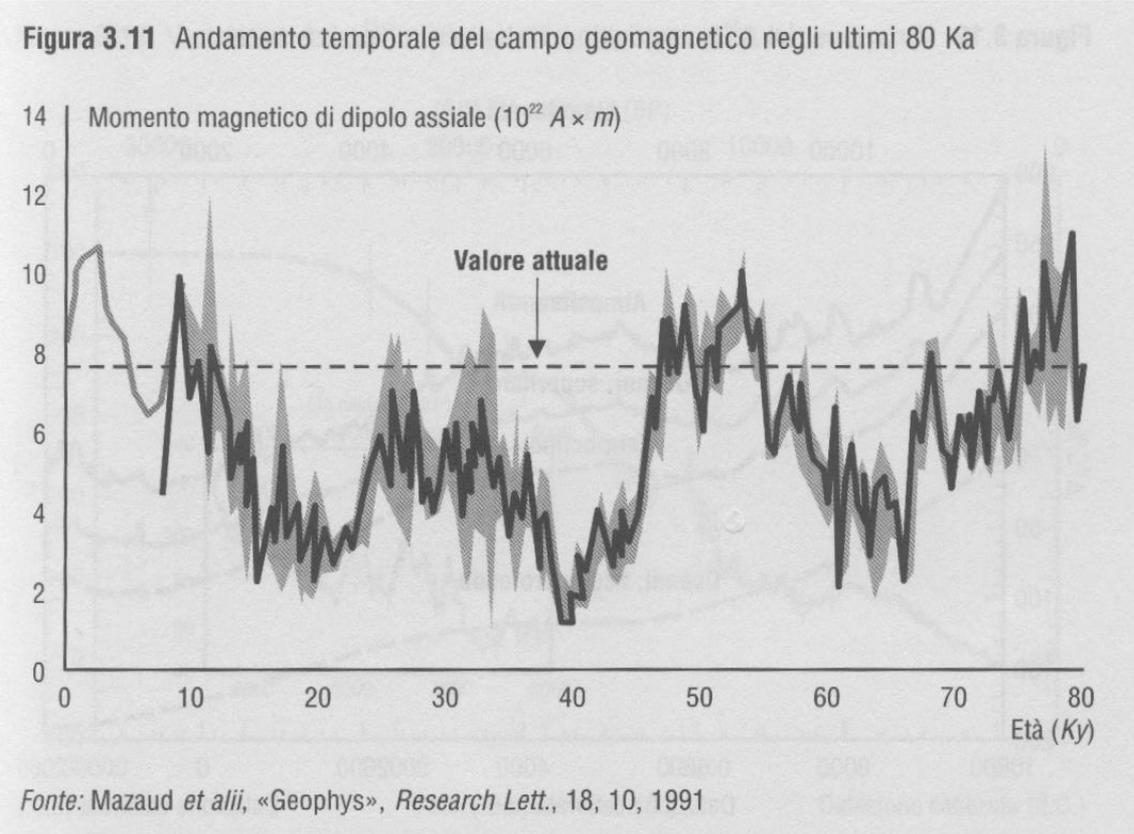
In Fig. 3.7 è riportata la curva di variazione di ^{14}C nel tempo, la cui costruzione ha richiesto circa trent'anni.

L'interpretazione della figura suggerisce che le variazioni di ^{14}C possono essere guardate come la sovrapposizione di una componente a lungo termine e di variazioni molto rapide.

L'idea che si è affermata è quella secondo la quale i raggi cosmici galattici, entrando nel sistema solare, subiscono deviazioni in dipendenza del vento solare e, in vicinanza della terra, del campo geomagnetico. Viene in tal modo alterato il flusso dei raggi cosmici che investe la terra e di conseguenza la velocità di produzione.

La componente lenta della variazione di ^{14}C è da attribuire alle variazioni del campo geomagnetico, del quale viene riportato in Fig. 3.11 un andamento nel periodo dal presente a 80 Ka.

Per quanto riguarda le wiggles, esse sono prevalentemente attribuibili alle variazioni dell'attività solare che modula il flusso dei raggi cosmici.



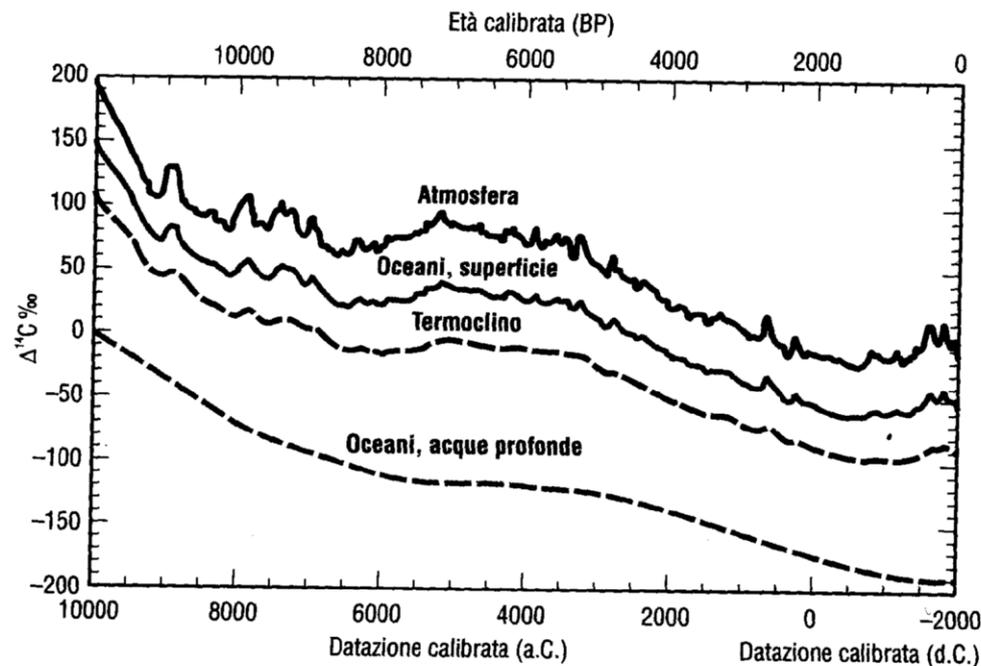
Variazioni climatiche, queste ultime a lungo periodo (per esempio quelle che hanno fatto seguito alla fine dell'ultimo periodo glaciale) possono aver alterato gli equilibri interni al sistema terra e avere anch'esse contribuito alla variazione di concentrazione di ^{14}C atmosferico.

Estensione agli altri serbatoi

La CO_2 atmosferica, e insieme a essa la componente «pesante» $^{14}\text{C}\text{O}_2$, diffonde nell'idrosfera secondo processi che conducono a un equilibrio dinamico per effetto del quale nei diversi strati degli oceani si ritrova distribuito il ^{14}C con concentrazioni che riflettono quella atmosferica, ma con tempi di residenza che sono crescenti con la profondità.

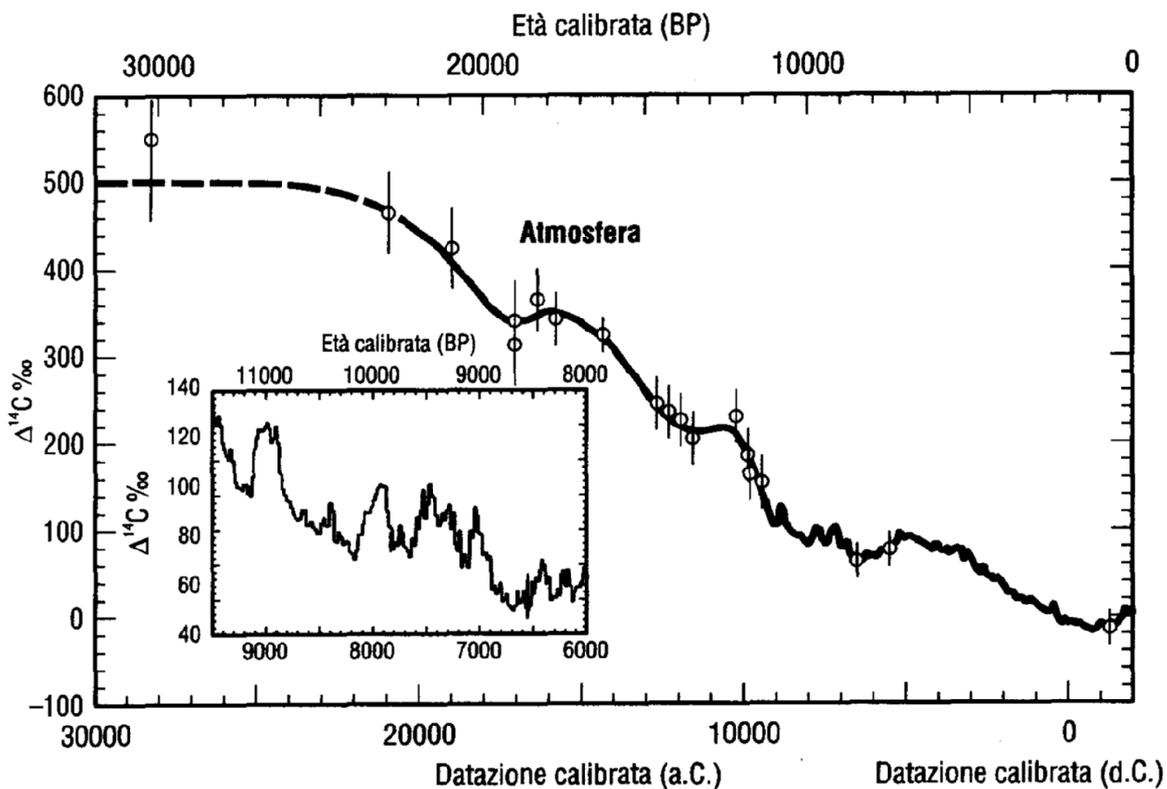
Ne segue una concentrazione stratificata e decrescente con la profondità la cui determinazione diretta è del tutto problematica essendo sensibilmente

ridotto il numero di reperti (conchiglie, coralli ecc.) di cui determinare l'età assoluta con altri metodi. Tuttavia è stata ricostruita la storia della concentrazione del ^{14}C per i diversi strati dell'oceano facendo ricorso a un modello matematico fenomenologico avente come base sperimentale la concentrazione della CO_2 atmosferica e i parametri di scambio derivati dalle misure dei coefficienti di diffusione.



A partire dai primi anni Novanta, i risultati di misurazioni congiunte ^{14}C e U / Th, eseguite su coralli e tenendo conto delle relazioni tra la concentrazione di ^{14}C tra atmosfera e strato superficiale dell'oceano (età apparente circa 400 anni), è stata eseguita una estensione temporale della «storia» di ^{14}C atmosferico fino a circa 22.000 anni dal presente.

Figura 3.13 Variazione del $\Delta^{14}\text{C}$ nell'atmosfera negli ultimi 22 Ka



Fino a 12000 anni fa i dati sono precisi (curva continua dalla dendrocronologia). I cerchi con la barra d'errore sono invece le misurazioni sui coralli con il metodo U/Th.

Notare che queste misure indicano che la concentrazione di ^{14}C era nel passato parecchio più alta di quella attuale. Un $\Delta^{14}\text{C}=500$ significa una concentrazione più alta di un fattore 1.5.

Stato attuale

Nel 1998 la comunità internazionale, ha dato il suo avallo all'estensione della curva di variazione del ^{14}C in atmosfera fino a 24.000 anni.

Si tratta di una curva che è una implementazione e un miglioramento di quella del 1993 che presenta però gradi diversi di affidabilità a seconda del numero e delle caratteristiche di misure disponibili per i vari periodi.

La curva può essere suddivisa in quattro periodi ognuno dei quali è caratterizzato da misure ^{14}C la cui età assoluta è stata determinata con metodi diversi che sono dipendenti sia dalla natura dei materiali sia dalle caratteristiche dei dati sperimentali.

Il primo periodo, basato su determinazioni cronologiche assolute eseguite su anelli di alberi provenienti sia dagli USA sia dall'Europa, si estende dal presente (1950) fino al 8329 a.C. La curva corrispondente è quella di maggior precisione.

Il secondo periodo estende quello precedente fino al 9908 a.C. Le misure relative sono costituite da una cronologia fluttuante, lunga 1900 anni, eseguita su pini provenienti dalla Germania. Le misure sono state «adattate» alla precedente cronologia assoluta con conseguente incertezza di 20 anni.

Il terzo periodo è basato sulla cronologia dei coralli, eseguita in modo assoluto con il metodo dell'Uranio-Torio. Si estende dal limite precedente fino all'anno 13.635 a.C. L'impiego di materiale marino ha reso necessaria un'assunzione per l'età apparente del reservoir. Essa è stata di 400 anni per età inferiori a 10 Ka BP e di 500 anni per età superiori.

Il quarto periodo, che estende il limite a 24.000 anni BP (before present), è basato sulla cronologia fluttuante di sedimenti laminati (varve marine) provenienti dal bacino Cariaco. L'età assoluta è determinata dal conteggio delle stratificazioni; la cronologia fluttuante, adattata a quella dendrocronologica e dei coralli, ne ha rafforzato l'andamento.

Variazioni recenti. Perturbazioni antropogeniche

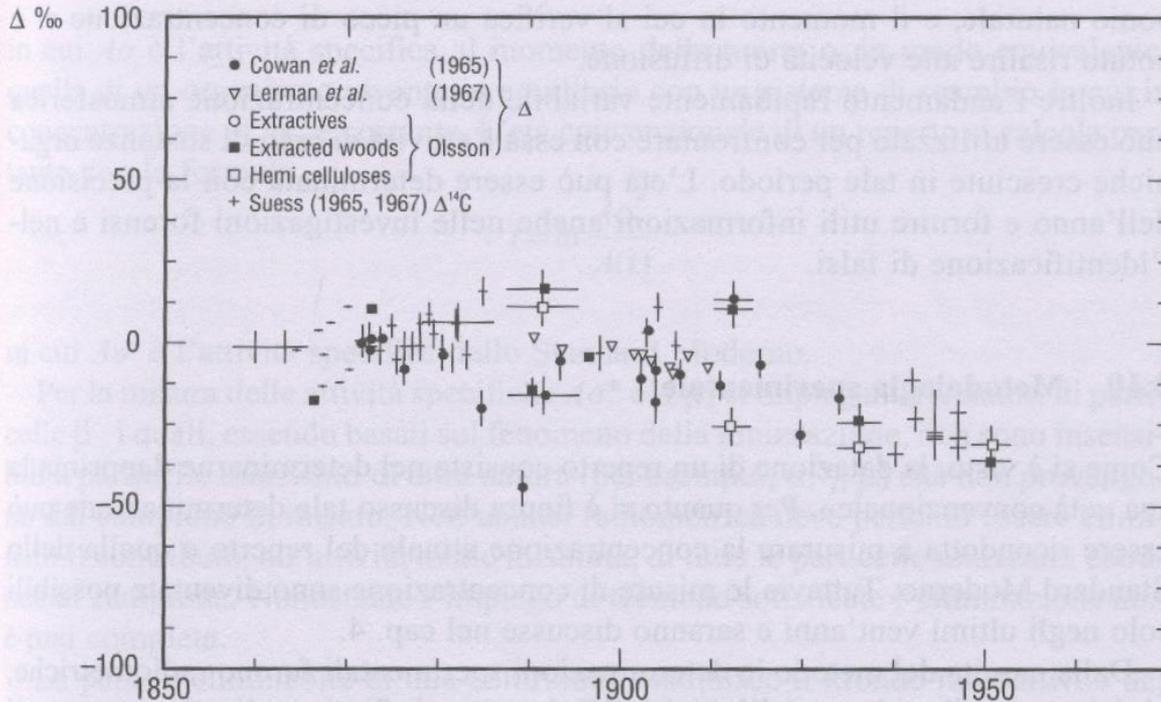
Le attività dell'uomo, in tempi recenti, hanno influenzato la concentrazione «naturale» di ^{14}C atmosferico in modo significativo, sebbene le disturbanze non interessino praticamente la datazione di reperti.

La prima di tali disturbanze, che va sotto il nome di «effetto Suess», fu evidenziata quando, misurando l'attività radiocarbonio di alberi cresciuti nel 1950, si ottenne un valore di circa il 3 per cento inferiore a quello relativo ad alberi cresciuti 100 anni prima.

La spiegazione, offerta da Hans Suess, è legata alla Rivoluzione Industriale. Infatti nella seconda metà del XIX secolo il grande sviluppo industriale fu possibile ricavando energia prevalentemente dalla combustione del carbone fossile e del petrolio, sostanze organiche di età (milioni di anni) talmente elevate da non contenere alcuna traccia di ^{14}C .

L'immissione in atmosfera di grandi quantità di $^{12}\text{C}\text{O}_2$ ha prodotto una diluizione della $^{14}\text{C}\text{O}_2$ diminuendo il rapporto $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$ nei vari serbatoi, con il risultato che materiali recenti mostravano un età apparente di qualche centinaio di anni.

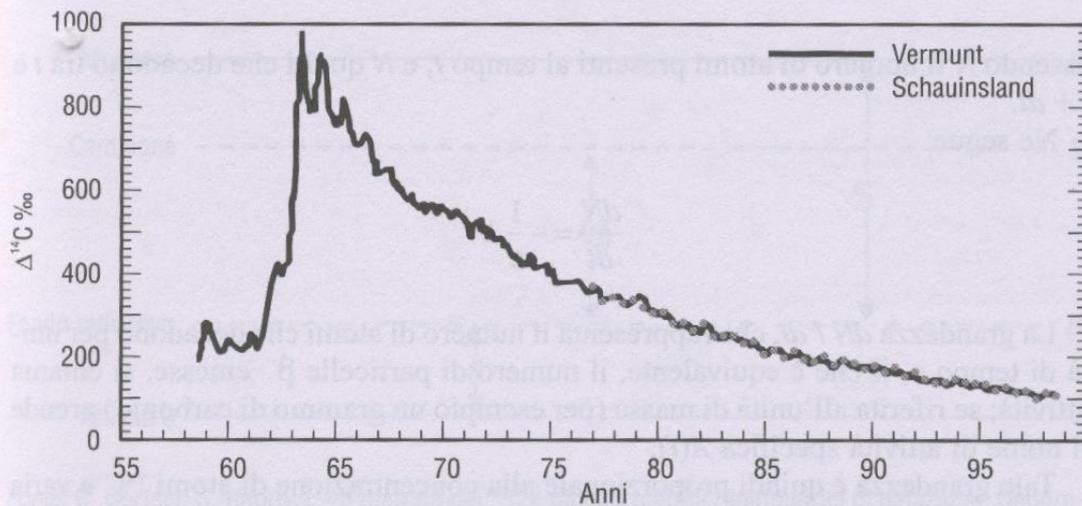
Figura 3.14 Diminuzione del $\Delta^{14}\text{C}$ in atmosfera del 1850: evidenza dell'effetto industriale (o Suess)



Fonte: I.U. Olsson, *Earth-Science Rev.*, 4, 1968

Osservando la figura si nota che la curva si arresta all'anno 1954. Ciò non è casuale. Infatti con l'anno 1954 iniziò l'era degli esperimenti termonucleari in atmosfera che ebbe culmine intorno ai primi anni Sessanta.

Figura 3.15 Variazioni del $\Delta^{14}\text{C}$ in atmosfera (emisfero settentrionale) dal 1958: evidenza dell'effetto bomba



Fonte: I. Levin, B. Kromer, *Radiocarbon* 39, 2, 1997

Esso si è prevalentemente distribuito negli oceani con un tempo di diffusione di circa 10 anni come si evidenzia dall'esame della parte decrescente della curva il cui inizio coincide con la cessazione dei test nucleari in atmosfera.

Dalla misura dell'intervallo di tempo intercorso fra l'esplosione, peraltro avvenuta a quote paragonabili a quelle in cui si forma il radiocarbonio naturale, e il momento in cui si verifica un picco di concentrazione si è potuto risalire alle velocità di diffusione.

Inoltre l'andamento rapidamente variabile della concentrazione atmosferica può essere utilizzato per confrontare con essa l'attività di resti di sostanze organiche cresciute in tale periodo. L'età può essere determinata con la precisione dell'anno (applicazioni: investigazioni forensi, falsi ...)

Il risultato degli esperimenti fu una notevole crescita della concentrazione di ^{14}C in atmosfera (effetto bomba) come evidenziato in Fig. 3.15. Infatti i processi di fissione e fusione liberano una grande quantità di neutroni i quali, interagendo con l'azoto, producono una notevole quantità di ^{14}C .

ETA' CONVENZIONALE

Se non ci fossero tutte le complicazioni che abbiamo descritto e, in particolare, la variazione nel tempo della concentrazione in aria di radiocarbonio, dovuta a vari effetti ancora non del tutto chiari,

in altre parole, se la concentrazione di ^{14}C fosse sempre stata la stessa nel tempo, il metodo di datazione sarebbe relativamente semplice.

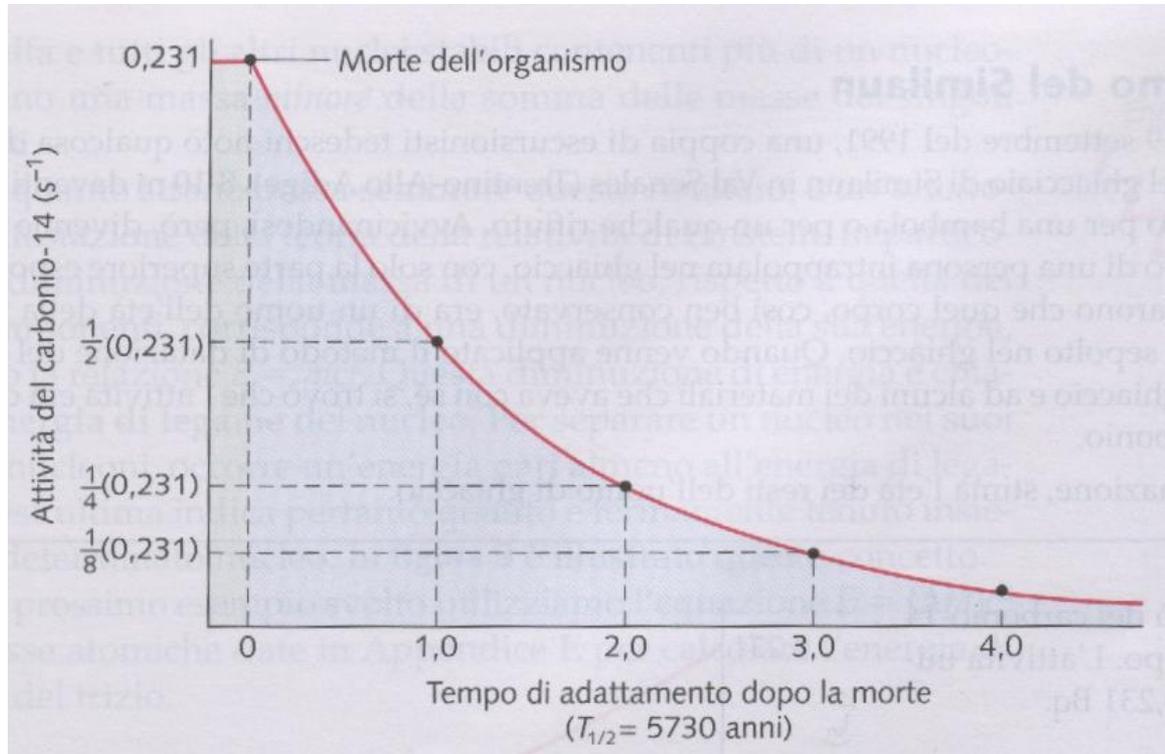
[Del frazionamento isotopico, per cui alla morte del campione la concentrazione dei tre isotopi di carbonio non è la stessa di quella dell'aria, possiamo tenerne conto, apportando le opportune correzioni, se conosciamo il tipo di materiale.]

Basterebbe infatti misurare la concentrazione di ^{14}C di un campione (direttamente con uno spettrometro di massa o misurando l'attività radioattiva) e confrontarla con quella iniziale, assunta costante, utilizzando la legge del decadimento esponenziale.

Sappiamo infatti che l'attività $R(t)$ al tempo t dopo la morte del campione si è ridotta rispetto a quella iniziale R_0 secondo la legge:

$$R(t) = R_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \text{da cui} \quad t = \tau \ln\left(\frac{R_0}{R(t)}\right)$$

Graficamente, basterebbe andare a leggere a che tempo t si deve misurare l'attività $R(t)$ nella figura, naturalmente riferita (normalizzata) ad un grammo di carbonio nel campione.



Questo è quanto si faceva all'inizio, prima che sorgessero tanti dubbi e che si verificasse che era necessario apportare delle correzioni, tanto più importanti quanto più vecchi erano i campioni.

Ora chiamiamo il risultato di tale procedura: ETA' CONVENZIONALE.

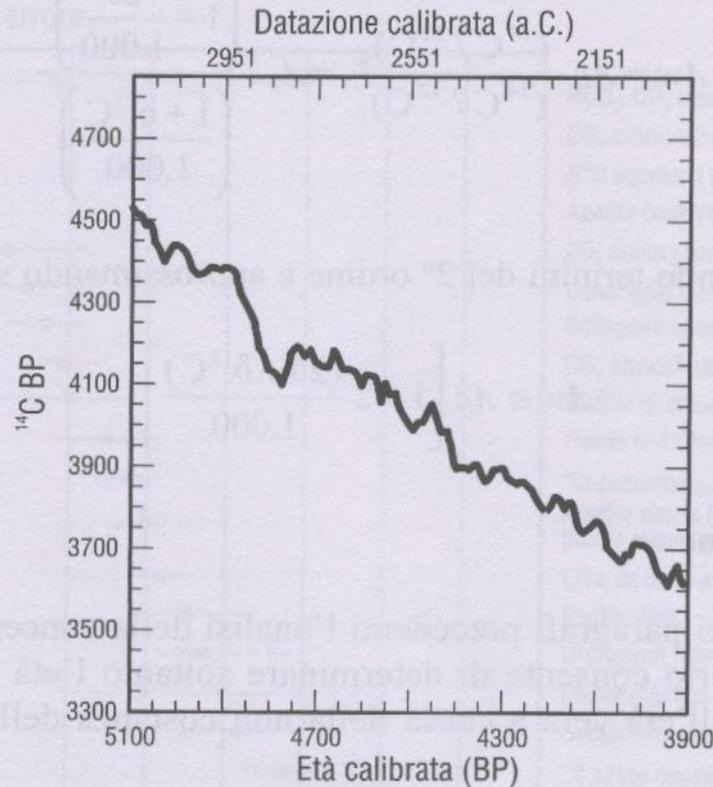
Calibrazione

L'analisi della concentrazione residua del ^{14}C di un reperto consente quindi di determinare soltanto l'età convenzionale la quale è diversa dall'età vera a causa della non costanza della concentrazione atmosferica.

Tuttavia la possibilità di disporre per il periodo compreso tra il presente (1950) e 24.000 anni fa, di misurazioni congiunte, sugli stessi materiali, di età convenzionali ed età assolute consente di costruire una «curva di calibrazione» mediante la quale si risale dall'età convenzionale all'età vera.

La curva di calibrazione attuale, cui ci si riferisce con il nome di INTCAL 98, è quella basata sulle misure per la ricostruzione storica del $\Delta^{14}\text{C}$.

Figura 3.21 Curva di calibrazione INTCAL 98. Tratto relativo alla dendrocronologia



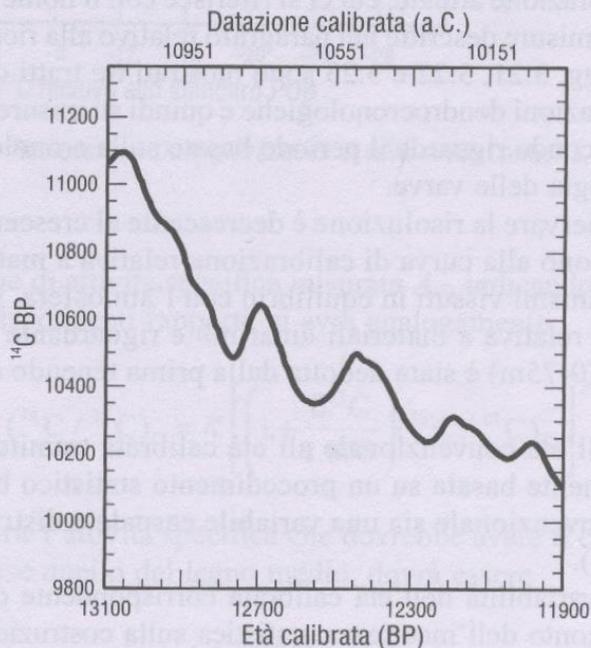
Fonte: M. Stuiver et alii, *Radiocarbon* 40, 3, 1998

In ordinata (a sinistra) è riportata l'età convenzionale (BP).

In ascissa è riportata l'età calibrata (corretta) nell'unità di tempo convenzionale (Before Present = prima del 1950, in basso, e nelle unità storiche, in alto)

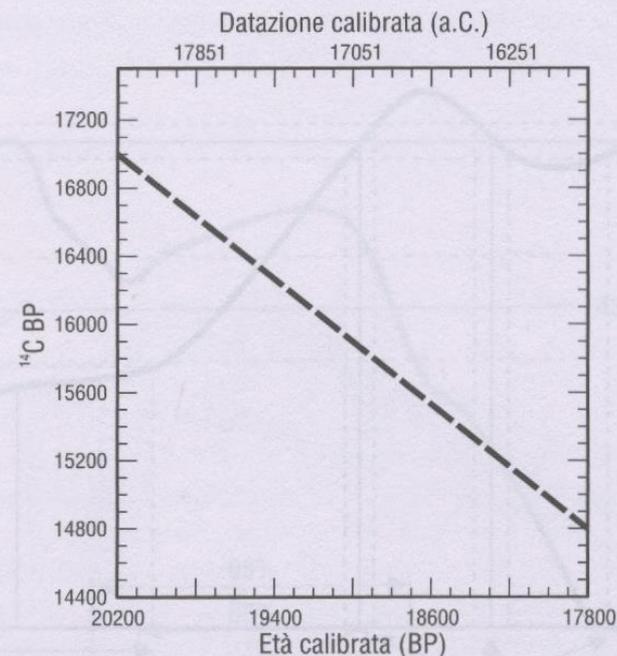
Per esempio, ad una età convenzionale di circa 4500 anni BP corrisponde un'età calibrata (la stima attuale migliore per l'età vera) di 5100 anni BP, ad una età convenzionale di circa 3600 a BP corrisponde un'età calibrata di 3900 a BP.

Figura 3.22 INTCAL 98. Tratto relativo alla cronologia dei coralli



Fonte: M. Stuiver et alii, *Radiocarbon* 40, 3, 1998

Figura 3.23 INTCAL 98. Tratto relativo alla cronologia delle varve

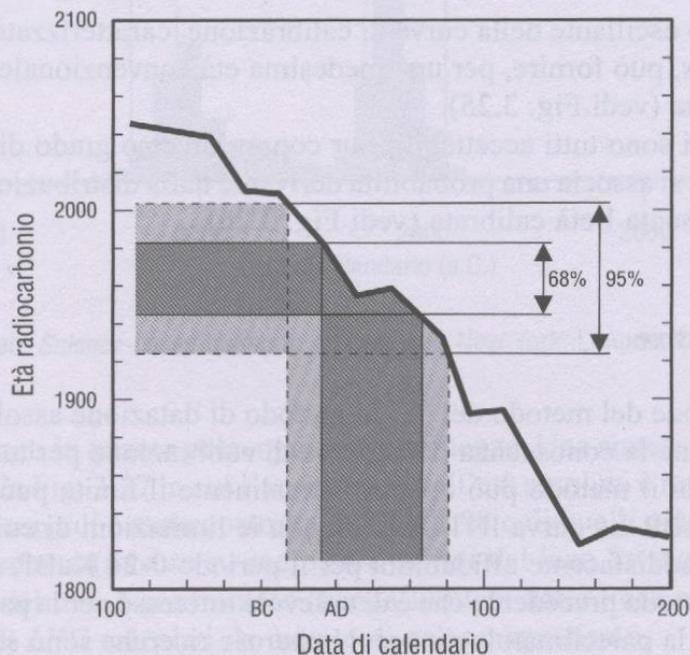


Fonte: M. Stuiver et alii, *Radiocarbon* 40, 3, 1998

Come si può osservare la risoluzione è decrescente al crescere dell'età. I tratti riportati si riferiscono alla curva di calibrazione relativa a materiali «terrestri», cioè a resti di organismi vissuti in equilibrio con l'atmosfera. Una seconda curva di calibrazione relativa a materiali «marini» e riguardante lo strato superficiale dell'oceano (0-75m) è stata dedotta dalla prima tenendo conto dell'età del serbatoio.

Il passaggio dall'età convenzionale all'età calibrata tramite la curva di calibrazione è ovviamente basata su un procedimento statistico basato sull'assunzione che l'età convenzionale sia una variabile casuale a distribuzione gaussiana. Se l'accuratezza nella misura della concentrazione residua ha portato ad una stima dell'errore sulla età convenzionale che è fornita tramite la deviazione standard σ (nel caso della figura $\sigma = 20$ a), questo si riflette in un errore sulla età calibrata, che può essere ricostruito graficamente.

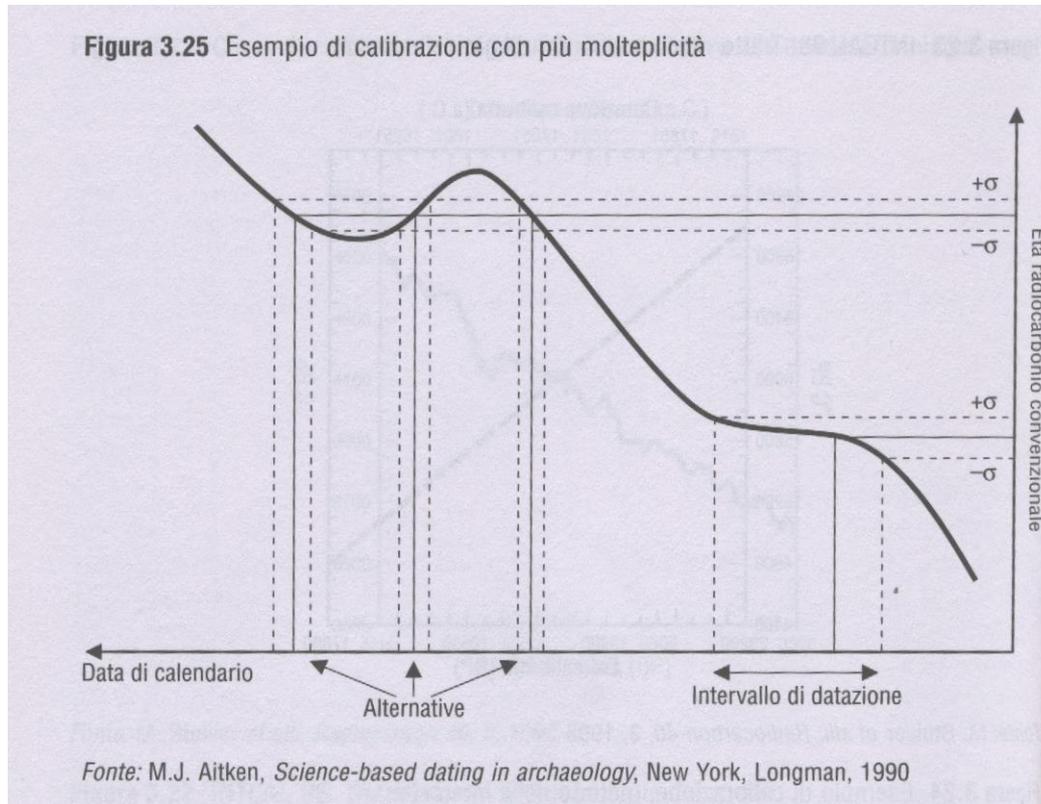
Figura 3.24 Esempio di calibrazione: metodo delle intercette



L'intervallo di variabilità dell'età calibrata corrispondente deve essere incrementato tenendo conto dell'incertezza statistica sulla costruzione della curva di calibrazione. Queste operazioni sono attualmente eseguite mediante vari programmi facilmente accessibili.

L'andamento oscillante della curva di calibrazione, caratterizzato dalla presenza delle wiggles, può fornire, per una medesima età convenzionale, più intervalli dell'età calibrata.

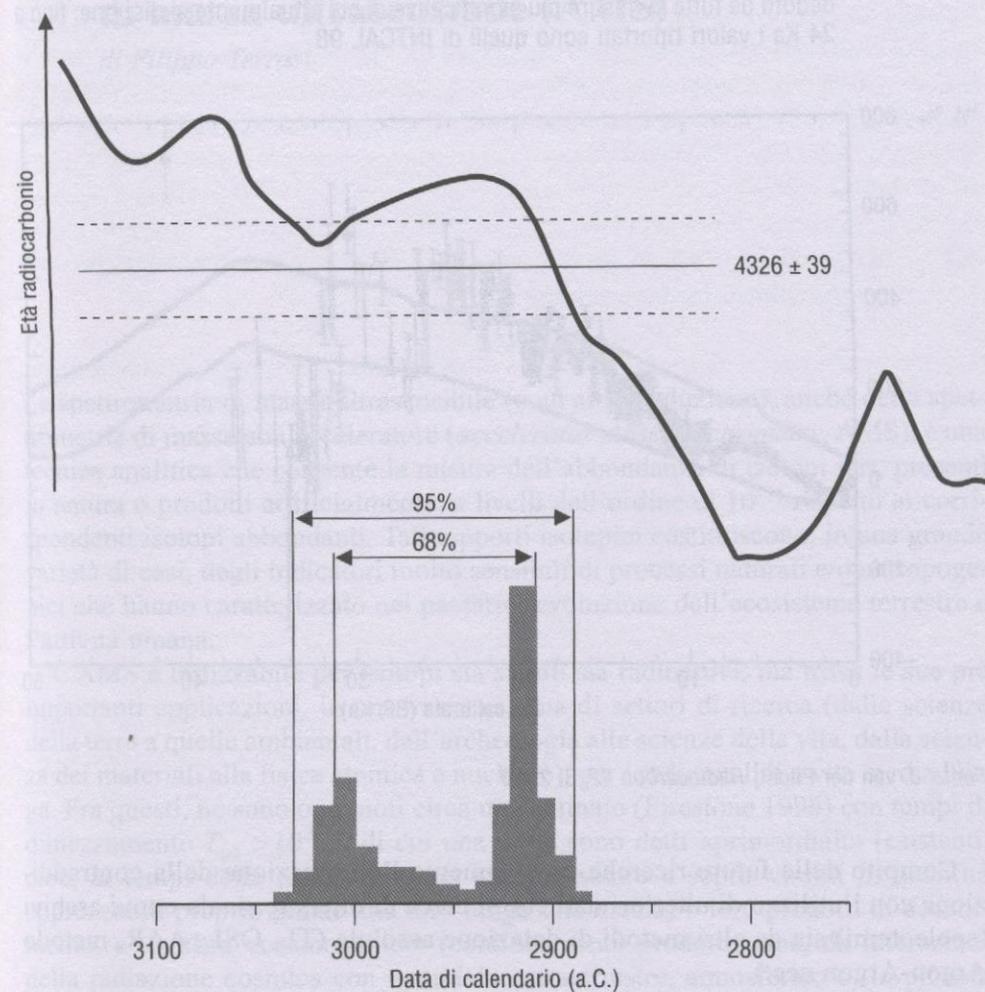
Tali intervalli sono tutti accettabili, pur con un diverso grado di affidabilità: a ciascuno di essi si associa una probabilità derivante dalla distribuzione della variabile che rappresenta l'età calibrata.



La forma della curva di calibrazione ha dunque come conseguenza il fatto che, a partire da una distribuzione di probabilità normale (la gaussiana descritta dall'ampiezza σ) per l'età convenzionale, si arriva ad una distribuzione di probabilità per l'età vera che può essere complessa.

In figura è portato un esempio. L'informazione sulla data è articolata e non facilmente rappresentabile con una data più probabile corredata da una barra di errore.

Figura 3.26 Contenuto in probabilità dell'età calibrata



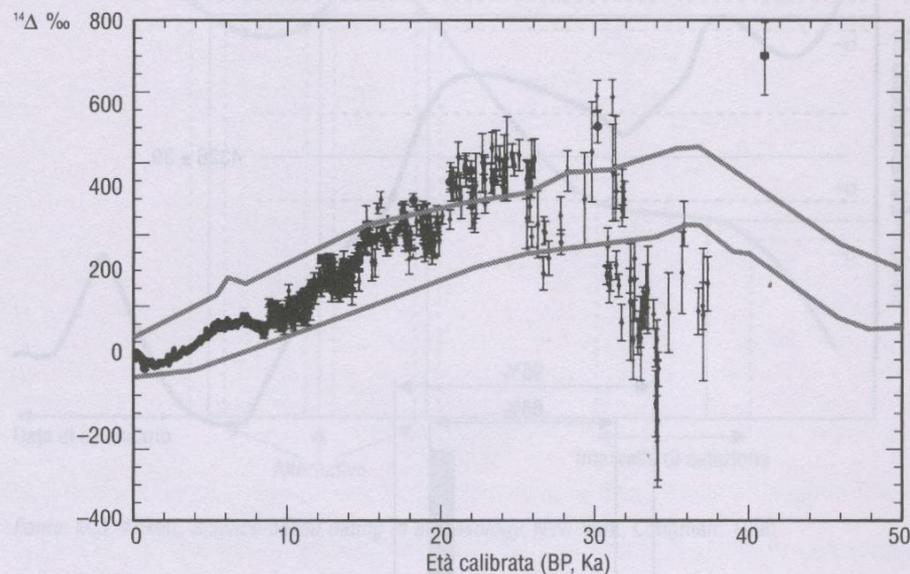
Fonte: M.J. Aitken, *Science-based dating in archaeology*, New York, Longman, 1990

La trasformazione del metodo del ^{14}C in metodo di datazione assoluto, come si è visto, presuppone la conoscenza della curva di calibrazione per tutto l'intervallo di tempo per cui il metodo può operare: attualmente il limite può essere fissato intorno a 50 KaBP. La curva FNTCAL 98, con le limitazioni di cui si è discusso, consente una soddisfacente affidabilità per il periodo 0-24 KaBP, ma lascia scoperto tutto il periodo precedente che è di notevole interesse per la paleontologia, la geocronologia, la paleoclimatologia ecc. Numerose ricerche sono state intraprese, e sono attualmente in corso, aventi l'obiettivo di completare ed eventualmente migliorare l'attuale curva di calibrazione e molti dati sono attualmente disponibili ma non utilizzati in quanto presentano incongruenze.

Una sintesi dello stato attuale è riportato in figura. L'andamento dell'età assoluta è rappresentato sulla base dei dati con cui è stata costruita INTCAL 98 e di quelli più attendibili per il periodo precedente (misure su sedimenti varvati del lago Singetsu). L'insieme dei dati è confrontato (banda limitata dalle linee a tratto continuo) con i valori di $\Delta^{14}\text{C}$ calcolati da misure di paleomagnetismo.

Come si vede l'accordo è buono fino a circa 20 KaBP mentre esiste un notevole disaccordo al di sopra di 30 KaBP.

Figura 3.27 $\Delta^{14}\text{C}$ in atmosfera fino a 50 KaBP dedotta da misure di paleomagnetismo (curve a tratto continuo). Incertezza 2σ . I punti sperimentali discontinui sono dedotti da tutte le misure più significative di cui attualmente si dispone: fino a 24 Ka i valori riportati sono quelli di INTCAL 98



Metodi di datazione mediante spettrometria di massa ultrasensibile (AMS)

La spettrometria di massa ultrasensibile (o ad alta risoluzione), anche detta spettrometria di massa con acceleratore (accelerator mass spectrometry, AMS), è una tecnica analitica che consente la misura dell'abbondanza di isotopi rari, presenti in natura o prodotti artificialmente, a livelli dell'ordine di 10^{-15} rispetto ai corrispondenti isotopi abbondanti. Tali rapporti isotopici costituiscono, in una grande varietà di casi, degli indicatori molto sensibili di processi naturali e/o antropogenici che hanno caratterizzato nel passato l'evoluzione dell'ecosistema terrestre e l'attività umana.

L'AMS è utilizzabile per isotopi sia stabili sia radioattivi, ma trova le sue più importanti applicazioni, in una vasta gamma di settori di ricerca (dalle scienze della terra a quelle ambientali, dall'archeologia alle scienze della vita, dalla scienza dei materiali alla fisica atomica e nucleare), per i radionuclidi a vita media lunga. Fra questi, ne sono oggi noti circa un centinaio con tempi di dimezzamento $T_{1/2} > 10^3$ a, di cui una parte sono detti «primordiali» (esistenti, cioè, ai tempi della formazione del sistema solare e sopravvissuti in quantità apprezzabili proprio grazie alla loro lunga vita media) o loro prodotti di decadimento, e un'altra «cosmogenici» (continuamente prodotti, cioè, da interazioni della radiazione cosmica con materiale extraterrestre, atmosferico o, in piccola parte a causa dell'effetto di schermo da parte dell'atmosfera, terrestre). In ogni caso, la loro abbondanza rispetto ai rispettivi isotopi stabili è tipicamente di molti ordini di grandezza inferiore all'unità. Per una decina di essi sono possibili analisi di routine con l'AMS.

Le applicazioni dell'utilizzazione di cronometri naturali come il ^{14}C si estendono su un vastissimo spettro di campi di indagine, dalla biomedicina alla climatologia, dall'idrologia all'oceanografia, dalla paleoantropologia al paleomagnetismo, dalla fisica ambientale alla vulcanologia.

Ma quella di gran lunga più diffusa e meglio conosciuta è costituita dalla datazione radiocarbonica di reperti archeologici.

PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO dell' AMS.

Un grammo di C «moderno», il cui rapporto isotopico $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$ è pari a $1,2 \cdot 10^{-12}$, contiene circa $5 \cdot 10^{22}$ atomi di ^{12}C e $6 \cdot 10^{10}$ atomi di ^{14}C . Con una costante di decadimento $\lambda = 4 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-1}$, si avrà un'attività $\lambda N = (4 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-1})(6 \cdot 10^{10}) = 0,24$ decadimenti al secondo che, assumendo un'efficienza di rivelazione del 100 per cento, potrà essere misurata con una precisione dell' 1% (accumulando 10000 conteggi) **in 40000 s, ovvero circa 100 ore** (stiamo facendo una stima di ordini di grandezza (vedi Problemi alla Fermi) per un'analisi critica delle risposte che possono fornire diversi esperimenti). Consideriamo quindi come figura di merito il prodotto della massa per il tempo di conteggio necessario per ottenere una determinazione all' 1 %:

$$M t [1\%] = 10 \text{ g h} \quad (\text{g} = \text{massa di C in grammi, h} = \text{durata della misura di attività})$$

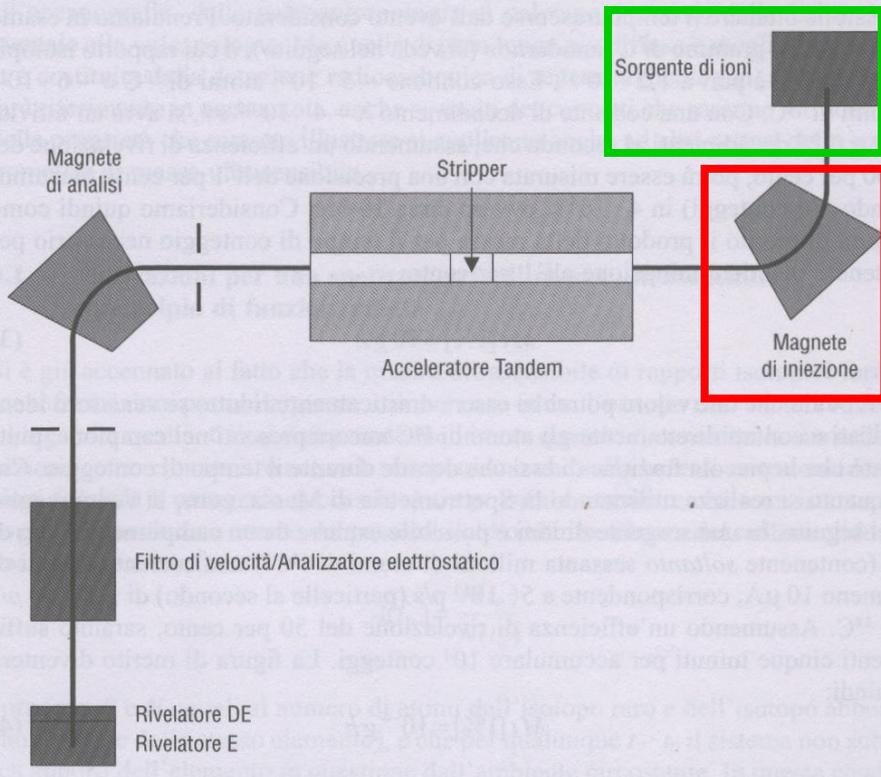
È ovvio che tale valore potrebbe essere drasticamente ridotto se venissero identificati e contati direttamente gli atomi di ^{14}C ancora presenti nel campione, piuttosto che la piccola frazione di essi che decade durante il tempo di conteggio. Ciò è quanto si realizza utilizzando la Spettrometria di Massa: in una sorgente di ioni è possibile estrarre da un campione di 1 mg di C (contenente soltanto sessanta milioni di atomi di ^{14}C) una corrente di ioni di almeno $10 \mu\text{A}$, corrispondente a $5 \cdot 10^{13}$ p/s (particelle al secondo) di ^{12}C e 60 p/s di ^{14}C . Assumendo un'efficienza di rivelazione del 50 per cento, saranno sufficienti cinque minuti per accumulare 10 conteggi. La figura di merito diventerà quindi: **$M t [1\%] = 10^{-4} \text{ g h}$.**

È quindi possibile ottenere la stessa precisione disponendo di una quantità di materiale molto più piccola (**valori tipici dell'ordine del mg**) e/o con tempi di misura molto più brevi (**alcuni minuti**, la figura di merito massa × tempo di misura è migliorata di 5 ordini di grandezza rispetto alla tecnica di misura dell'attività).

Il problema, d'altra parte, è identificare gli ioni di ^{14}C rispetto alle altre specie atomiche e molecolari di massa vicina.

Le differenze di massa relative delle coppie isobariche ^{14}C - ^{14}N , ^{14}C - ^{13}CH e ^{14}C - $^{12}\text{CH}_2$ sono, per esempio, 1/80.000, 1/1.000 e 1/2.000, rispettivamente. Anche se questi contaminanti sono presenti in traccia nel campione, essi saranno in ogni caso di molti ordini di grandezza più abbondanti dell'isotopo raro. Qui i concetti di risoluzione e sensibilità della tecnica analitica sono strettamente interconnessi: anche disponendo, con uno spettrometro di massa convenzionale, di una risoluzione confrontabile con le differenze di massa in gioco, la coda della funzione di risposta associata a una massa interferente oscurerebbe completamente il segnale corrispondente all'isotopo raro. C'è un grosso problema di contrasto, simile a quello che impedisce di vedere, a occhio nudo, le stelle di giorno. La tecnica AMS è detta ultrasensibile proprio perché, sfruttando le elevate energie impresse da un acceleratore alle specie atomiche e molecolari, consente di ridurre drasticamente il fondo di isobari e isotopi interferenti. In tal modo gli ioni che giungono nel rivelatore sono identificati, in maniera non ambigua, dalla misura della loro energia e del loro numero atomico, e contati individualmente.

Figura 4.1 Schema di principio di un sistema AMS basato su un acceleratore Tandem



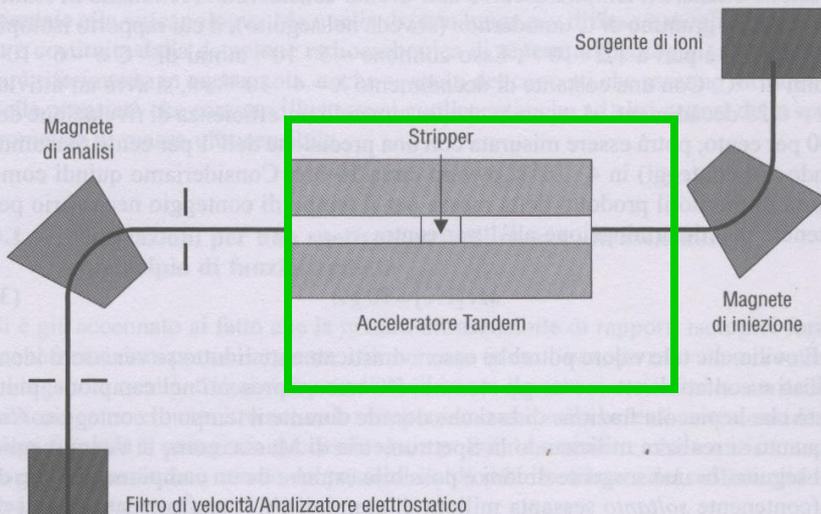
Lo schema di principio di un dispositivo AMS è mostrato in Fig. 4.1, che illustreremo con riferimento al caso della misura del rapporto isotopico $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$.

Sorgente sputtering

Il campione è posto nella sorgente “sputtering” in forma di “grafite”. Gli atomi di Carbonio sono estratti dal campione e ionizzati mediante bombardamento con ioni di Cesio. Gli ioni così prodotti sono accelerati ad energie di circa 60 keV e focalizzati mediante lenti elettrostatiche.

Le specie atomiche e molecolari subiscono quindi una prima selezione in massa nel magnete di iniezione. La risoluzione limitata di questo magnete consente una prima separazione in massa di ioni e molecole ionizzate di massa compresa tra 12 e 14, tutte iniettate nel tandem, da altre più pesanti o più leggere.

Figura 4.1 Schema di principio di un sistema AMS basato su un acceleratore Tandem



**Il nuovo acceleratore Tandetron del
Laboratorio di Tecniche Nucleari
Applicate ai Beni Culturali di Firenze**

IL TANDEM

Nel tandem, le due estremità sono poste "a massa", mentre il terminale è posto ad una alta tensione positiva (tipicamente 2 milioni di volt).

Gli ioni negativi iniettati nell'acceleratore vengono accelerati verso il terminale ad alta tensione. All'interno del terminale gli ioni collidono con un sottile foglio di carbonio (stripper), che strappa alcuni o tutti gli elettroni degli ioni negativi, producendo ora ioni positivi con diversi stati di carica. Inoltre, le specie molecolari si dissociano. Ad esempio il ^{13}CH si dissocia in un protone (H^+) e in uno ione positivo ^{13}C che può avere diversi stati di carica (dipendenti dal numero di elettroni persi). Gli ioni positivi vengono ora accelerati dal secondo stadio del tandem.



Luglio 2003

<http://www.na.infn.it/LA/spettrometria%20di%20massa.htm>

Magnete di analisi a 90°

Questo magnete è utilizzato, come nella spettrometria di massa convenzionale, per la selezione della specie ionica desiderata (sequenzialmente ^{12}C , ^{13}C e ^{14}C).

Filtro di velocità

Gli ioni ^{14}C subiscono una ulteriore selezione per eliminare le interferenze eventualmente prodotte dalle rotture molecolari allo “stripper”.

Coppe di Faraday

Gli ioni ^{12}C e ^{13}C sono iniettati nelle rispettive linee di fascio e fermati in “Coppe di Faraday” che forniscono la misura dell’intensità dei fasci.

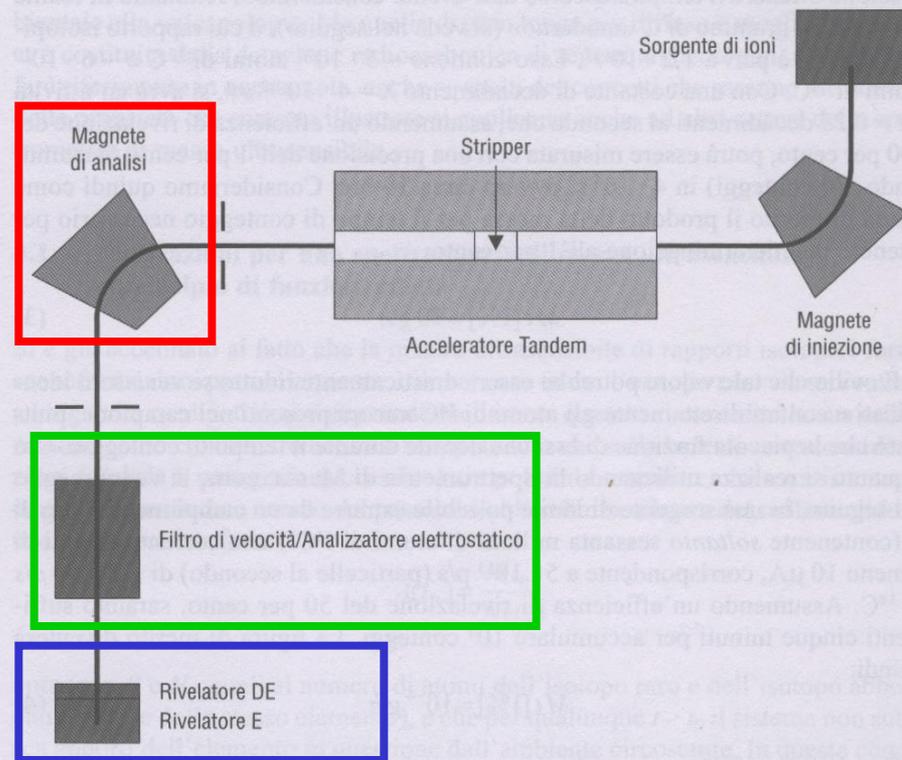
Rivelatore di particelle dE-E

Gli ioni “rari” di ^{14}C sono focalizzati in un rivelatore a gas telescopico. In tale rivelatore essi si fermano ionizzando le molecole del gas di rivelazione. La misura dell’energia depositata nei diversi settori del rivelatore permette una completa identificazione degli ioni.

Elettronica ed acquisizione dati

Dopo vari trattamenti dei relativi segnali viene effettuato il rapporto tra le misure di ^{14}C e di ^{13}C . Attraverso tali rapporti e dopo una operazione di calibrazione viene determinata l’età del campione.

Figura 4.1 Schema di principio di un sistema AMS basato su un acceleratore Tandem



La limitazione più stringente del metodo AMS su campioni microscopici è costituita, più che dal ridotto tasso di conteggio, dalla difficoltà di non introdurre contaminazioni di C contemporaneo durante il trattamento di campioni di dimensioni ridotte; questa fase della procedura di datazione si è rivelata la più critica, a dispetto dell'elevato livello di complessità dell'apparato di misura. L'affinamento delle tecniche di trattamento in condizioni di bassissima contaminazione ha consentito recentemente di effettuare datazioni su reperti di massa inferiore al centinaio di μg . E' in ultima analisi dovuto allo stesso problema del fondo proveniente dalla contaminazione il fatto che sia andata delusa la speranza, intravista agli inizi dell'introduzione del metodo AMS, di estendere il limite superiore dell'età dei reperti misurabile oltre 50-60 migliaia di anni, tipico del metodo del radiocarbonio convenzionale.

La preparazione dei campioni necessita di procedure delicate e complesse descritte in testi specialistici: Metodi di datazione mediante spettrometria di massa ultrasensibile (AMS) di Filippo Terrasi in Elementi di archeometria (metodi fisici per i Beni Culturali), a cura di A. Castellano, M. Martini, E. Sibilìa, ed Egea (ISBN 88-238-2009-X).

Da notare che per ottenere un campione di 1 g (o 1 mg) di C, si parte da una massa spesso molto maggiore, variabile a seconda del tipo di reperto

Dall'entrata in funzione dei primi sistemi AMS l'indagine scientifica in archeologia ha potuto compiere, in molti casi, un salto di qualità, grazie essenzialmente alla notevole riduzione della quantità minima di materiale dei reperti databili rispetto ai valori caratteristici del radiocarbonio convenzionale. D'altra parte, come sempre avviene quando una tecnologia sofisticata è utilizzata nel campo delle scienze umane, una buona comprensione dei fondamenti del metodo e delle ipotesi che soggiacciono alla sua applicazione è necessaria per una impostazione corretta del problema scientifico. Riepiloghiamo, quindi, i punti essenziali:

il reperto da datare deve contenere materiale il cui carbonio derivi chiaramente da processi biochimici la cui cessazione può essere datata, ponendo attenzione al fatto che si suppone che la matrice dalla quale è derivato il carbonio sia l'atmosfera terrestre. Se, come avviene in alcuni casi, tale ipotesi non è giustificata, una opportuna correzione di questo «effetto serbatoio» deve essere effettuata. La data ottenuta deve essere posta in relazione con il contesto archeologico;

il carbonio contenuto in materiali estranei contaminanti deve poter essere separato chimicamente o per altra via. In ogni caso il trattamento può a sua volta introdurre una contaminazione. A parità di quantità relativa di contaminante rispetto al campione l'effetto sull'età misurata è tanto più grande quanto più “vecchio” il campione;

l'evento archeologico da datare deve risalire a meno di ≈ 50.000 anni fa. La precisione strumentale ottenibile può variare da alcune decine ad alcune centinaia di anni a secondo dell'età e delle condizioni del reperto. L'intervallo di età calibrata («calendariale») può avere ampiezza variabile, a parità di incertezza sull'età radiocarbonica, e può anche essere multiplo, a causa della variabilità della pendenza della curva di calibrazione e dell'eventuale presenza di fluttuazioni;

Esempi di contaminazione

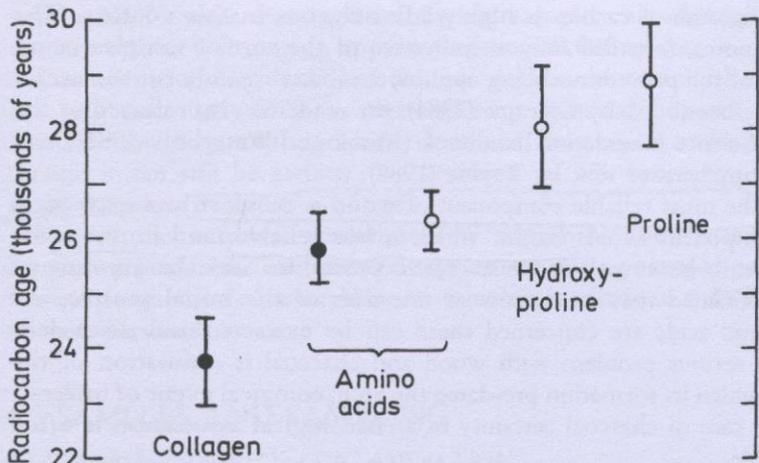


Fig. 4.4 Radiocarbon ages for different fractions extracted from a rhinoceros bone. Open symbols indicate AMS dating (at Oxford) and closed symbols conventional beta-decay counting (at the British Museum). The older ages given by the proline and hydroxyproline, which are amino acids generally specific to bone, suggest contamination by intrusive amino acids in the other fractions.

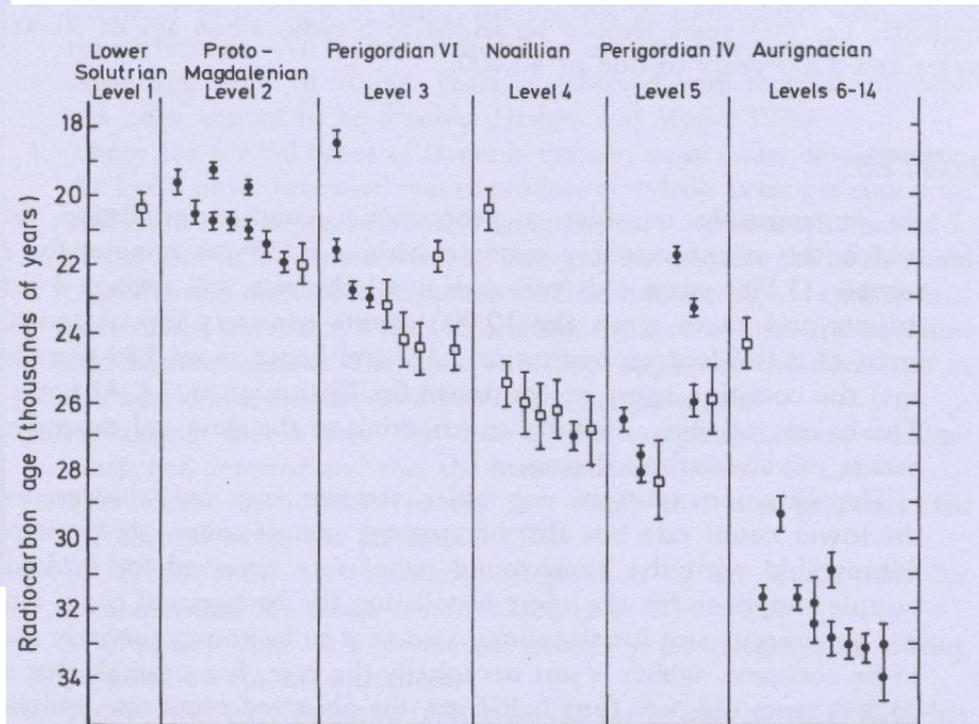


Fig. 4.13 Radiocarbon ages for bone samples, arranged in stratigraphic order, from the Upper Paleolithic site at Abri Pataud, France; closed symbols are for total amino acid extracts dated by AMS (at Oxford); open symbols are for samples dated by beta-decay counting (at Groningen) mostly using collagen. Although the majority are in excellent concordance with stratigraphy there are a few samples for which the date appears to be anomalously too recent; these samples all have a rather small amount of collagen remaining (less than 4% of the original content) suggesting the possibility of contamination by intrusive amino acids from the soil despite precautions taken. (From Hedges 1987; see also Waterbolk 1971; Mellars and Bricker 1986).

Impatto dell'AMS sull'archeometria

Le piccole quantità di materiale necessario per la datazione con AMS rendono possibili:

- analisi virtualmente non distruttive di oggetti unici;
- maggiore libertà di scelta del materiale da datare, cui consegue la possibilità di una migliore correlazione con il contesto archeologico-ambientale;
- una chimica di decontaminazione più rigorosa;
- la possibilità di effettuare misure su più campioni (o frazioni) dello stesso materiale o date multiple su reperti in relazione temporale tra di essi.



Il 21 aprile 1988 da una zona marginale della Sindone vengono prelevati tre campioni di tessuto per essere sottoposti alla datazione con il metodo del radiocarbonio. Il successivo 13 ottobre, in un'affollata conferenza stampa, il Card. Anastasio Ballestrero, allora Arcivescovo di Torino e Custode Pontificio della Sacra Sindone, annuncia i risultati ottenuti dai tre laboratori incaricati dell'esame (Oxford, Zurigo e Tucson (U.S.A.)), **risultati che assegnano al tessuto della Sindone un'età compresa nell'intervallo 1260-1390 d.C.**

La datazione della Sindone di Torino è anche un ottimo esempio di intercalibrazione su diversi campioni incogniti. Fu sufficiente prelevare alcuni fili da un pezzetto del tessuto per ottenere i campioni sottoposti a datazione in tre laboratori AMS. A ciascuno di questi un campione della Sindone fu inviato “alla cieca” insieme ad altri tre campioni di reperti archeologici di età nota. Il caso ha voluto che proprio per il campione della Sindone l'accordo tra i risultati, in generale eccellente, fosse il più scadente, ma comunque entro il limite di 2σ e largamente al di sotto del limite che potrebbe dare adito a dubbi sull'attribuzione.

Si può pertanto concludere che il problema della datazione del telo sindonico è attualmente totalmente aperto, in quanto, a causa di possibili contaminazioni di tipo chimico e biologico avvenute nel corso dei secoli (contaminazioni da verificare e soprattutto da valutare quantitativamente con indagini opportune), la “data radiocarbonica” ottenuta nel 1988 potrebbe essere notevolmente diversa da quella reale.

http://www.sindone.it/ricerche_datazione.asp?sm=sindone&check=null

<http://www.sindone.org/it/ostens/sf970702.htm>



«Scacchi di Venafro».



Si tratta di una collezione di pezzi di un gioco di pedine (verosimilmente gli scacchi) in osso animale, rinvenuta in una sepoltura romana di epoca imperiale a Venafro (IS), e conservata presso il Museo archeologico nazionale di Napoli. La giacitura del reperto, all'epoca della sua scoperta a opera di archeologi dilettanti intorno al 1932, scatenò una disputa tra esperti della storia del gioco degli scacchi, che si riteneva essere stato introdotto in occidente dagli Arabi intorno al decimo secolo, provenendo dall'India, dove era praticato già intorno al VI secolo. Qualcuno speculò di una possibile derivazione dal gioco latino dei latrunculi, e la proposta di effettuare una datazione ^{14}C , per dirimere la questione, fu accantonata per l'ovvio motivo di non distruggere una preziosa collezione di così raffinata fattura. Il metodo della spettrometria di massa con acceleratore ha permesso di effettuare una analisi praticamente non distruttiva degli scacchi di Venafro per determinarne l'età (Terrasi 1994). Dal più grande dei pezzi è stato prelevato, da una parte non lavorata né lucidata, un frammento del peso di 2,3 g. Di questo, una frazione pari a circa 1 g è stata conservata a scopo cautelativo, nell'eventualità di una successiva analisi. I rimanenti 1.3 g sono stati sottoposti a un trattamento avente lo scopo di estrarne il materiale organico (il collagene), rimuovere le impurezze estranee (e quindi presumibilmente non contemporanee) all'osso e convertire il collagene in grafite. Il frammento è stato pulito superficialmente e polverizzato. La frazione organica (79 mg), ottenuta mediante attacco acido, è stata quindi carbonizzata in flusso di azoto. Il prodotto di pirolisi risultante (19 mg) è stato convertito in anidride carbonica, per combustione in presenza di ossido di rame, e quindi riconvertito in forma solida (grafite) per riduzione con idrogeno, catalizzata da ferro. L'età radiocarbonica degli scacchi, o meglio delle ossa dalle quali essi sono stati ricavati, è risultata di 1090 ± 70 anni BP, cui corrisponde l'intervallo di età calibrata 885-1017 d.C. (1σ), in pieno accordo, quindi, con l'ipotesi originaria sull'origine del gioco. Quanto alle ipotesi sulla ragione della giacitura anomala del reperto, la più accreditata sembra quella di una riutilizzazione da parte saracena di una sepoltura romana.

Conclusioni

L'AMS è una metodologia consolidata nonostante l'elevato grado di sofisticazione e complessità tecnica. Lo sfruttamento delle sue potenzialità richiede grande attenzione nel porre la data del reperto in relazione corretta con il contesto archeologico-ambientale.

Solo un regime di cooperazione tra fisici e operatori nell'ambito dei beni culturali in tutte le fasi di una datazione, dalla scelta e il prelievo del campione fino all'interpretazione dei risultati, può assicurare che al fisico vengano poste le richieste in modo adeguato e che questi fornisca le risposte nei termini giusti.

Metodi di datazione mediante spettrometria di massa ultrasensibile (AMS) di Filippo Terrasi in Elementi di archeometria (metodi fisici per i Beni Culturali), a cura di A. Castellano, M. Martini, E. Sibilia, ed Egea (ISBN 88-238-2009-X)

FORMULE UTILI

$$A = A_0 \exp(-t / 8267)$$

$\tau = 8267$ anni *vita media*

Descrive sia la diminuzione nel tempo dell'attività, sia il calo del numero di atomi di C14

$$t_{1/2} = 0.693 \tau$$

$$t_{1/2} = 5730 \text{ anni}$$

Tempo di dimezzamento

$$t = -8267 \ln\left(\frac{A}{A_0}\right) = 8267 \ln\left(\frac{A_0}{A}\right) = 19.035 \log\left(\frac{A_0}{A}\right)$$

età

Logaritmo naturale

Logaritmo decimale

Un errore dell' 1% su A_0 (sulla curva di calibrazione) comporta un errore di 80 anni sull'età calibrata.

Un errore dell' 1% su A (sull'attività misurata o sul numero di atomi di ^{14}C in una misura allo spettrometro di massa) comporta un errore di 80 anni sull'età calibrata.

Un errore dell' 10% su A (sull'attività misurata o sul numero di atomi di ^{14}C in una misura allo spettrometro di massa) comporta un errore di 800 anni sull'età calibrata, qualunque sia l'età.

L'errore statistico è la radice quadrata del numero di eventi misurati.

Per avere un errore dell' 1% bisogna misurare 10.000 eventi (errore assoluto = $\sqrt{10.000}=100$, errore relativo $100/10.000=0.01=1\%$)

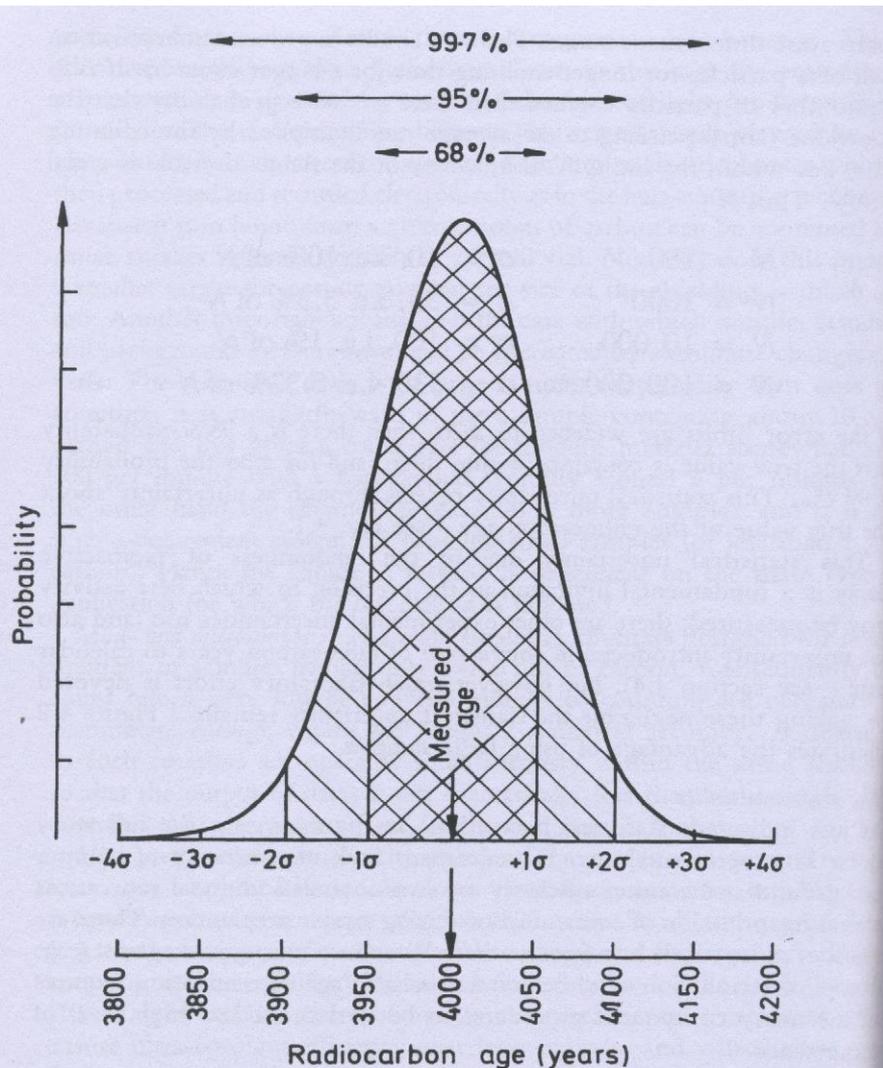


Fig. 4.1 Probability that true age differs from measured age by a given amount - expressed in terms of the standard error (or deviation), σ . The probability that the true age lies within a certain interval is given by the area under the curve for that interval; the probabilities of the true age lying within $\pm 1\sigma$, $\pm 2\sigma$ and $\pm 3\sigma$ of the measured age are indicated at the top. The scale at the bottom refers to a sample for which the measured age is quoted as 4000 ± 50 years. The probability curve shown is known as the *normal* or *Gaussian* distribution.

da $R(t) = R_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$, invertendo, si ha

$$t = \tau \ln\left(\frac{R_0}{R(t)}\right) \quad \sigma_t = \tau \frac{\sigma_R}{R} = \tau \frac{\sigma_N}{N} = \frac{\tau}{\sqrt{N}}$$

$$N=100 \quad \sigma=10 \quad \sigma/N=0.1 \quad \sigma_{\text{età}}=800 \text{ anni}$$

$$N=1000 \quad \sigma=33 \quad \sigma/N=0.033 \quad \sigma_{\text{età}}=260 \text{ anni}$$

$$N=10000 \quad \sigma=100 \quad \sigma/N=0.01 \quad \sigma_{\text{età}}=80 \text{ anni}$$

$$N=100000 \quad \sigma=330 \quad \sigma/N=0.0033 \quad \sigma_{\text{età}}=26 \text{ a}$$

$$N=10^6 \quad \sigma=10^3 \quad \sigma/N=10^{-3} \quad \sigma_{\text{età}}=8 \text{ anni}$$

Questi sono però gli errori statistici e σ misura la larghezza della distribuzione che si ottiene se si misurano tante volte campioni equivalenti. Oltre a questi questi errori casuali vanno considerati gli errori sistematici dovuti alla tecnica, alla precisione della curva di calibrazione, alla possibile contaminazione con C di età diverse.

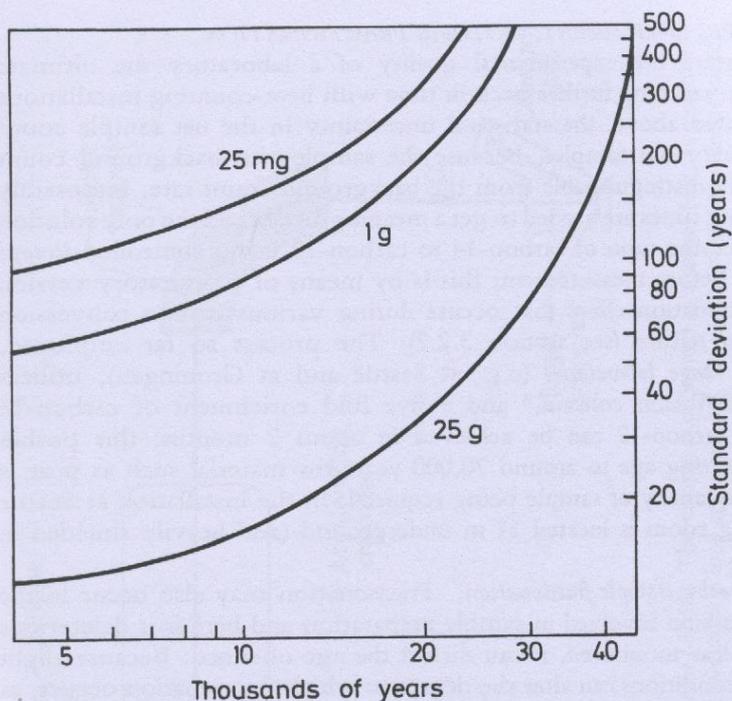


Fig. 4.2 Error limits (at 1 standard deviation) arising from statistical uncertainty versus age for several weights of carbon. Counting times: 1 month for 25 mg, 2 days for 1 g and also for 25 g. The data are from Mook and Waterbolk (1985) and based on routine procedure at the Groningen laboratory.

Minicounters.

Piccoli contatori a gas che misurano per molti mesi l'attività di piccoli campioni.

In una misura di attenuazione, l'errore statistico della datazione dipende da quanto C14 c'è nel campione, che a sua volta dipende da quanto è e da quanto vecchio. Dipende inoltre dal tempo di misura e dal fondo naturale, che può essere ridotto installando il laboratorio in profondità.

Table 4.1 Optimum sample weights (in grams)

Material	Beta counting		Accelerator
	Conventional	Minicounter	
Charcoal	5-10	0.1-0.5	0.01-0.1
Wood, dry	10-20	0.5-1	0.05-0.1
Wood, wet	40-80	1-2	0.1-0.2
Bone	100-500	10-50	0.5-5
Shell	50-100	0.5-2	0.05-0.1
Carbonates	100-200	2-10	0.1-0.2
Peat, dry	50-100	1-3	0.1-0.2
Peat, wet	100-200	3-5	0.2-0.5
Sediment, dry	100-200	3-5	0.5-5
Sediment, wet	200-500	10-50	1-10

Note: This table is from Gillespie (1984) who adds that these are approximate weights and for samples free of soil, sand and artefacts, etc.; also that in some cases smaller samples will be acceptable but with possible increase in cost and poorer precision. If the sample is likely to be contaminated and/or more than 20,000 years old then the amounts given above should be doubled.