

DATAZIONE PER OSSERVAZIONE DELL'ALTERAZIONE SUPERFICIALE: SELCI, VETRI ARTIFICIALI, OSSIDIANA.

Il fenomeno che viene generalmente preso in considerazione è l'alterazione superficiale, la cui intensità è funzione di vari fattori, uno dei quali è sempre il tempo.

MANUFATTI IN SELCE

Molti manufatti in selce mostrano di aver subito un'alterazione superficiale che, nel corso di centinaia o di migliaia di anni, ha prodotto una 'corteccia' di materiale alterato, o patina. Se si possono controllare i fattori indipendenti dal tempo che hanno presieduto alla formazione di tale patina, è possibile dal suo spessore risalire all'età dell'oggetto. Le selci composte di silice pura o che contengono impurità chimicamente inerti non danno luogo a patine. Sono alterabili, al contrario, quelle che contengono impurità costituite da minerali instabili, come carbonati, ossidi di ferro e manganese, solfuri e minerali argillosi.

Lo spessore della patina dipende soprattutto da:

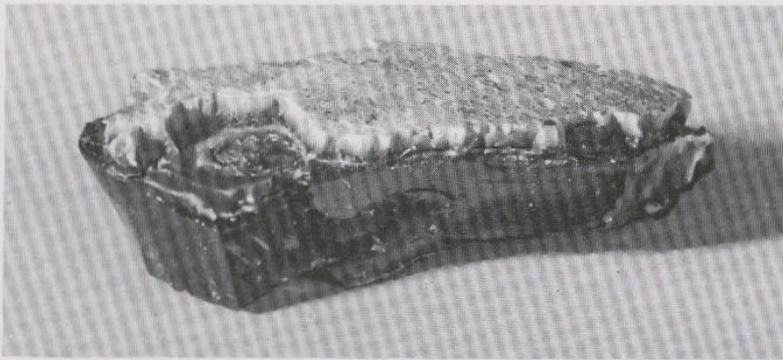
- 1) il tipo, la percentuale e la distribuzione delle impurità,
- 2) la tessitura e la microstruttura della selce,
- 3) fattori ambientali come la temperatura e la composizione chimica del suolo,
- 4) il tempo.

I primi due gruppi di variabili (il tipo, la percentuale e la distribuzione delle impurità, la tessitura e la microstruttura della selce) possono essere studiati con le normali tecniche petrografiche.

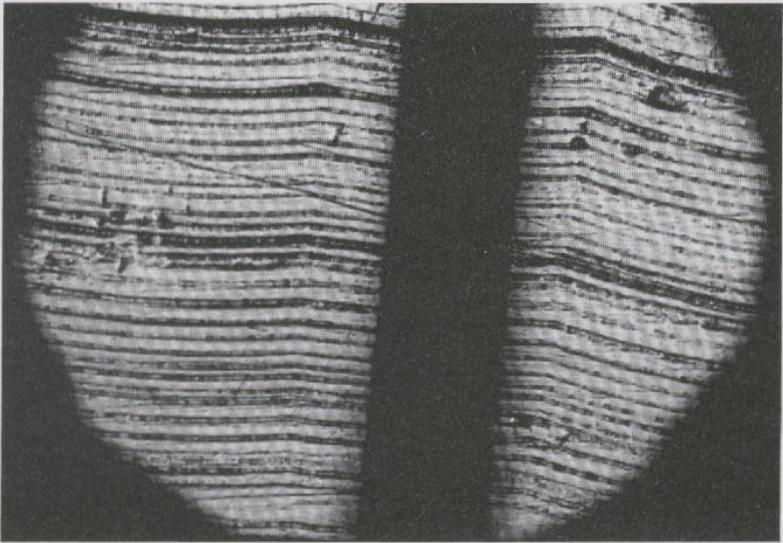
Il terzo (fattori ambientali come la temperatura e la composizione chimica del suolo) può essere considerato studiando di tipo di suolo e la storia climatica.

Una volta stabilito come variano questi fattori, lo spessore dipende solo dal tempo.

Entreremo più in dettaglio nella valutazione dei parametri importanti e nella legge temporale trattando la datazione delle ossidiane.



Sopra: frammento di una antica bottiglia da vino recuperato dal fondo del mare al largo di Port Royal (Giamaica), che fu sommerso da un terremoto nel 1692. È ben visibile la crosta superficiale prodotta dall'alterazione. Sotto: sezione della crosta di alterazione di un frammento di bottiglia recuperato dal relitto della fregata inglese Charon, affondata nello York River nel 1781, durante l'assedio di Yorktown. Lo spessore degli strati può essere stimato confrontandolo con quello di un capello umano (banda scura al centro). Il conteggio degli strati ha indicato, come data dell'affondamento, il 1779, con un errore di soli due anni (*Corning Museum of Glass*).



Manufatti in vetro. Quando gli oggetti in vetro rimangono sepolti nel sottosuolo o immersi nell'acqua per lungo tempo, subiscono una lenta trasformazione chimica che produce una crosta di alterazione alla superficie del vetro; questa alterazione è dovuta soprattutto all'azione dell'acqua che asporta i componenti più solubili. Le croste di alterazione così prodotte, che possono avere uno spessore di 1-2 mm, osservate in sezione al microscopio rivelano una struttura a sottilissimi strati, lo spessore dei quali varia da 0,3 a 15 μm . La formazione di tali strati avviene secondo un ciclo annuale, in dipendenza dalle variazioni della temperatura e delle precipitazioni; le condizioni ideali per lo sviluppo di queste strutture si verificano nei paesi che hanno un inverno piovoso, durante il quale ha luogo l'alterazione, seguito da un'estate molto secca in cui i prodotti dell'alterazione si consolidano in strati ben definiti.

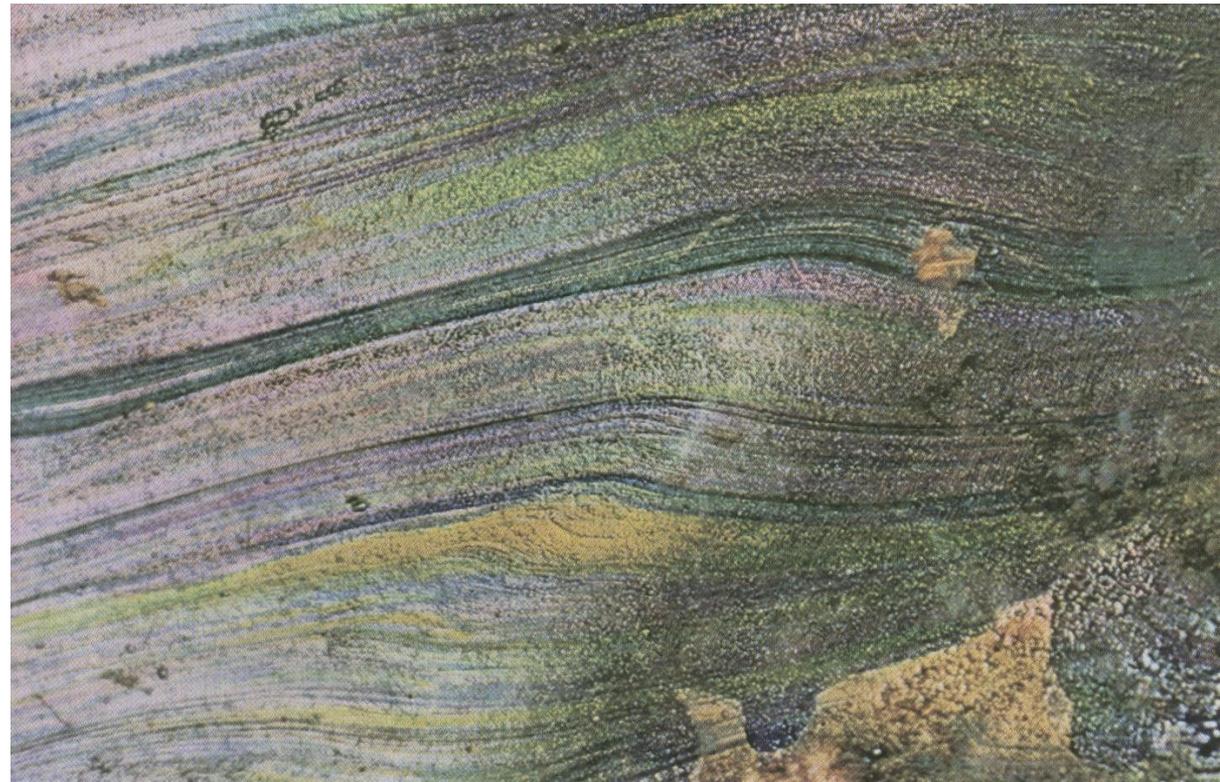
Mediante il conteggio degli strati alterati sono stati datati con successo oggetti del XVII e del XVIII secolo nell'America settentrionale e campioni di vetri islamici e antichi del Medio Oriente. Alcuni oggetti provenivano da scavi, altri erano stati recuperati dalle acque, come nel caso di relitti di naufragio. L'approssimazione, nei casi favorevoli, è stata di 10-15 anni.

DATAZIONE DEI VETRI

Età	Gruppo	Composizione
2000-1000 a.C.		ricchi di Mg e K, poveri di Sb
600 a.C. - 400 d.C.		ricchi di Sb
400-900 d.C.	gruppo romano	ricchi di Mn
800-1000 d.C.	gruppo islamico antico	ricchi di Mg, K, Mn
	gruppo islamico del piombo	ricchi di Pb, poveri di Mg, K, Mn

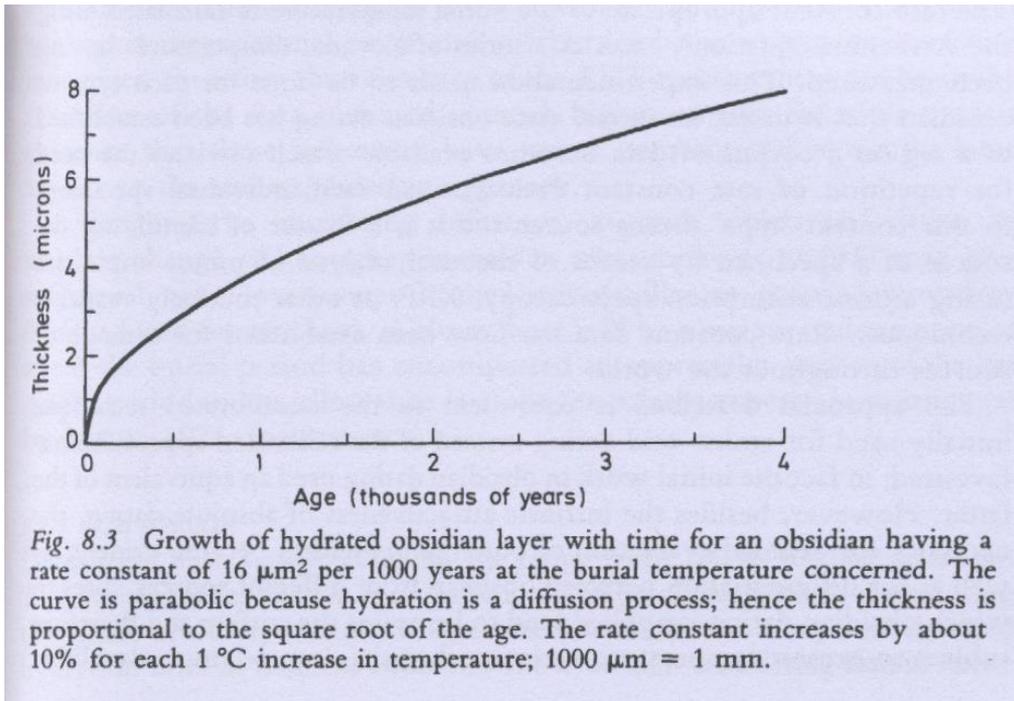


Alterazione di un frammento di vetro islamico di circa 1000 anni orsono. I tre ingrandimenti qui e sulla pagina a fronte mettono in evidenza gli strati di materiale alterato; i colori sono dovuti a effetti di interferenza fra strato e strato (*Corning Museum of Glass*).



DATAZIONE DELLE OSSIDIANE

I vetri, in generale, sono debolmente igroscopici. L'acqua diffonde nella struttura del vetro con un processo attivato termicamente. Il fronte della diffusione si sposta verso l'interno, a partire dalla superficie, proporzionalmente alla radice quadrata del tempo, legge che regola la fisica della diffusione di particelle. Il fronte di penetrazione dell'acqua è osservabile a occhio nudo o al microscopio, perché separa la parte interna del vetro, non ancora degradata, da quella superficiale idratata, che ha un indice di rifrazione più alto.



Lo spessore, x , del bordo idratato è legato al tempo di sepoltura, t , da

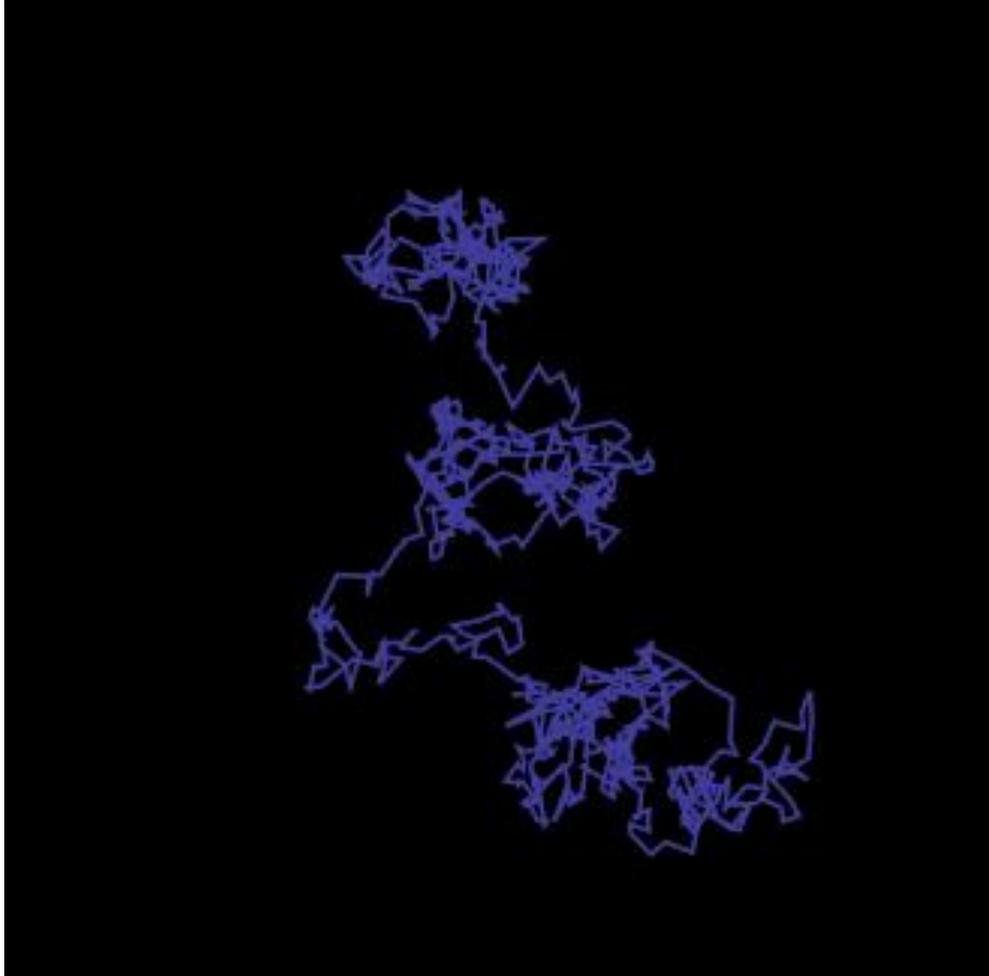
$$x^2 = K t$$

Dove la costante di rate del processo, k , è legata alla temperatura dalla legge di Arrhenius

$$K = A \exp(-E/kT),$$

A dipende dal tipo di vetro ed E è l'energia delle barriere che gli OH devono superare nel processo di diffusione.

Questa dipendenza della lunghezza di penetrazione dalla radice quadrata del tempo è tipica dei fenomeni di diffusione. Il moto Browniano di una particella in un liquido ha questo comportamento.



Esempio della traiettoria seguita da una particella in moto browniano.

Oggi si possono costruire queste traiettorie al computer dando per esempio la stessa probabilità alla particella di muoversi in una delle tre direzioni su un reticolo cubico.

La particella va a caso avanti e indietro a destra e a sinistra in basso ed in alto.

In media si allontana dal punto di partenza proporzionalmente alla radice quadrata del numero di passi.

Il termine "moto browniano" deriva dal nome del botanico scozzese Robert Brown, che lo osservò nel 1827 mentre stava studiando al microscopio le particelle di polline della Pulchella clarkia in acqua; egli osservò che i granuli di polline erano in continuo movimento e in ogni istante tale moto avveniva lungo direzioni casuali.

Dopo avere appurato che il movimento non era dovuto a correnti o evaporazione dell'acqua, Brown pensò che queste particelle fossero "vive", analogamente agli spermatozoi. Testò quindi la sua teoria eseguendo lo stesso esperimento con una pianta morta, con minuscoli frammenti di legno fossile e con frammenti di vetro, osservando tuttavia lo stesso fenomeno. Ciò significava che il movimento delle particelle non era da attribuire ad alcuna "forza vitale", ma Brown non seppe fornire nessun'altra spiegazione a tale fenomeno.

Nel 1905 Albert Einstein pubblicò un articolo dal titolo "*Über die von der molekularkinetischen Theorie der Bewegung von Wärme geforderte in ruhenden suspendierten Flüssigkeiten Teilchen*", dove fornì una spiegazione del fenomeno del moto browniano, attribuendo la causa del moto agli urti delle molecole d'acqua con i piccoli granuli di polline; Einstein diede inoltre una descrizione quantitativa del fenomeno.

Quando un fluido si trova all'equilibrio termodinamico si potrebbe pensare che le molecole che lo compongono siano essenzialmente ferme o che comunque vibrino attorno alla loro posizione di equilibrio per effetto della temperatura. Se però si osserva il moto di un tale fluido, ad esempio disperdendovi delle particelle colorate molto leggere ed osservandone il movimento, si nota che queste sono tutt'altro che a riposo. Quello che si osserva è che ciascuna particella segue un moto disordinato la cui natura appare essere indipendente dalla natura della particella stessa.

Questo è dovuto al fatto che la particella in questione subisce un gran numero di eventi di scattering da parte delle molecole del fluido in cui è immersa.

Quanto più piccole sono le particelle tanto più rapido è il moto browniano. Questo moto contrasta la forza di gravità e rende stabili le soluzioni colloidali. Questa caratteristica permette di valutare se una sospensione di particelle abbia carattere colloidale o no: infatti all'aumentare delle dimensioni delle particelle la dispersione colloidale si avvicinerà sempre più ad una sospensione in cui le risultanti degli urti con la fase disperdente sarà pressoché nulla, presentando un moto Browniano quasi nullo (ciò che avviene nel fluido non newtoniano).

$$\langle x^2(t) \rangle = 2Dt$$

D è il coefficiente di diffusione.

La velocità di diffusione dell'acqua è praticamente indipendente dall'umidità dell'ambiente e dipende invece dalla temperatura: essa è massima all'equatore e decresce verso i poli fino a meno di 1/20 del valore massimo ed è stata determinata in base allo studio di molti campioni di età nota.

Per la determinazione dell'età si asporta una piccola porzione del manufatto, tagliandola ad angolo retto rispetto alla superficie, e se ne ricava una sezione sottile (0,01 mm di spessore); tale sezione viene poi studiata al microscopio. Poiché l'ossidiana idratata ha un indice di rifrazione maggiore di quella anidra, nel campo del microscopio è chiaramente visibile la linea di separazione fra le due zone. Lo spessore dello strato idratato può variare fra 0,2 e 20 μm o più; le misure al microscopio hanno un'approssimazione di 0,2 μm .

La costante A che regola il ritmo del processo di idratazione dipende dal tipo di vetro. Le ossidiane provenienti dalle diverse cave utilizzate sono state studiate e le costanti A sono oramai note e tabulate.

Bisogna evidentemente riconoscere il tipo di ossidiana (la zona di provenienza e la composizione). Il metodo più usato per determinare la sorgente è l'analisi delle molte inclusioni cristalline, tipiche di ogni vulcano e non solo, perché la composizione può variare da colata a colata.

Il metodo si può usare per età fra i 70 e i 200 000 anni e ha un'approssimazione del 5% per età sopra i 1000 anni.

REIDRATAZIONE

Il metodo di datazione per reidratazione (Rehydroxylation [RHX] dating) è un metodo di datazione di ceramica-argilla cotta. Si basa sul fatto che un campione di ceramica dopo che viene rimosso dal forno al momento della produzione, inizia immediatamente a ricombinarsi chimicamente con l'umidità dell'ambiente. Questa reazione reincorpora gruppi idrossilici (OH) gruppi nel materiale ceramico, ed è descritto come rehydroxylation (RHX). Il processo RHX produce un aumento del peso del campione. Questo aumento di peso fornisce una misura precisa della portata del rehydroxylation. L'orologio per la datazione è fornito dalla constatazione sperimentale che la reazione RHX segue una legge cinetica precisa: il peso aumenta colla radice quarta del tempo trascorso dalla cottura. Questa cosiddetta legge di potenza e il metodo RHX che segue da esso sono stati scoperti dagli scienziati dell'Università di Manchester e l'Università di Edimburgo. Dopo il primo lavoro del 2003 di Wilson e collaboratori, il metodo RHX è stato quindi descritto in dettaglio nel 2009 per i materiali laterizi, e in relazione alla ceramica nel 2011. Il metodo non è ancora di routine o disponibile in commercio. È oggetto di numerosi studi di ricerca e convalida in diversi paesi.

Dating fired-clay ceramics using long-term power law rehydroxylation kinetics

BY MOIRA A. WILSON^{1,*}, MARGARET A. CARTER¹, CHRISTOPHER HALL²,
WILLIAM D. HOFF¹, CEREN INCE¹, SHAUN D. SAVAGE¹, BERNARD MCKAY¹
AND IAN M. BETTS³

¹*School of Mechanical, Aerospace and Civil Engineering, University of Manchester, PO Box 88, Manchester M60 1QD, UK*

²*School of Engineering and Centre for Materials Science and Engineering, University of Edinburgh, The King's Buildings, Edinburgh EH9 3JL, UK*

³*Museum of London Archaeology, Mortimer Wheeler House, 46 Eagle Wharf Road, London N1 7ED, UK*

Fired-clay materials such as brick, tile and ceramic artefacts are found widely in archaeological deposits. The slow progressive chemical recombination of ceramics with environmental moisture (rehydroxylation) provides the basis for archaeological dating. Rehydroxylation rates are described by a (time)^{1/4} power law. A ceramic sample may be dated by first heating it to determine its lifetime water mass gain, and then exposing it to water vapour to measure its mass gain rate and hence its individual rehydroxylation kinetic constant. The kinetic constant depends on temperature. Mean lifetime temperatures are estimated from historical meteorological data. Calculated ages of samples of established provenance from Roman to modern dates agree excellently with assigned (known) ages. This agreement shows that the power law holds precisely on millennial time scales. The power law exponent is accurately 1/4, consistent with the theory of fractional (anomalous) 'single-file' diffusion.

PDF]A introduction to Rehydroxylation dating - The University of ...

<http://www.mace.manchester.ac.uk/media/eps/schoolofmechanicalaerospaceandcivilengineering/research/themes/rhx/RHX-booklet.pdf>

