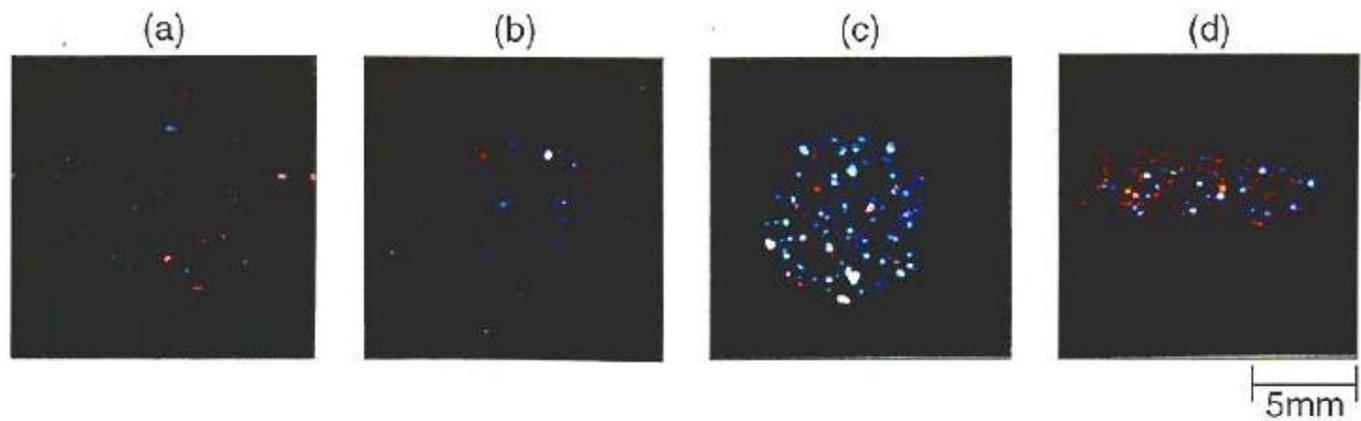


## TERMOLUMINESCENZA-INTRODUZIONE

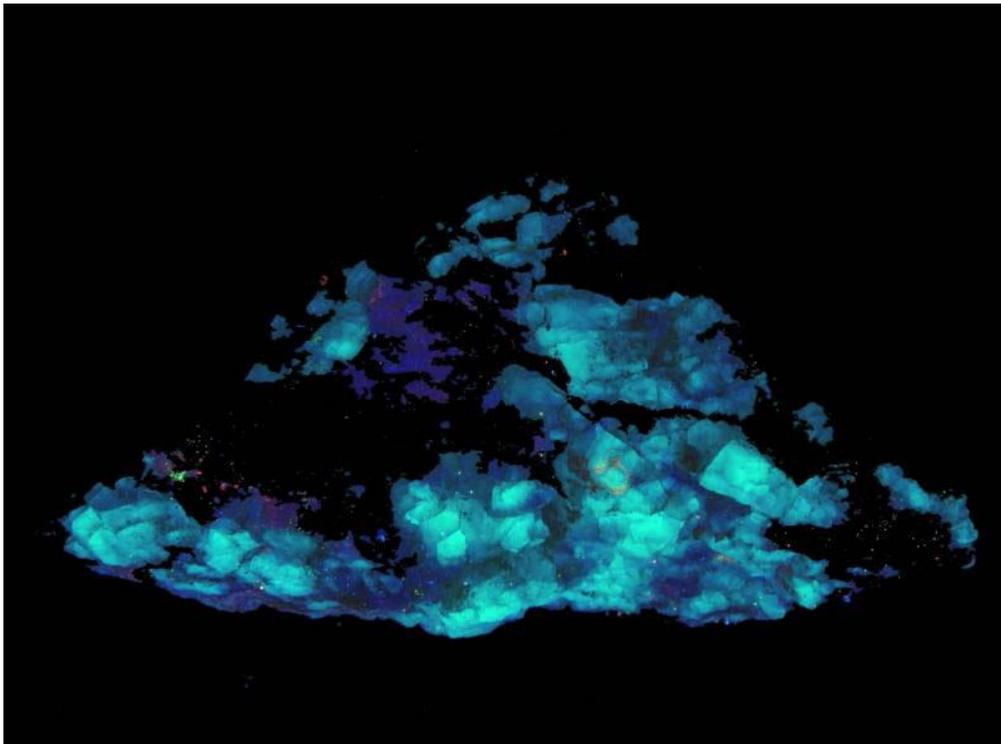
- Utilizza lo stesso fenomeno fisico delle tracce di fissione, ma è in grado di rivelare anche difetti creati da decadimenti alfa e beta.
- Nata per datare oggetti di ceramica e terracotta, ora è utilizzabile anche per datazioni ben oltre il limite (50.000 anni) del C14 fino mezzo milione di anni di materiali vari, stalagmiti, pietre bruciate, depositi sedimentari e vulcanici.
- Misura la data dell'ultimo riscaldamento sopra una certa temperatura che pone a zero l'orologio.
- Ha però in genere una precisione inferiore a quella del C14 a parte il caso di date recenti (<1000 anni).

Vedremo in seguito altre tecniche di datazione basate su misure di luminescenza. Luminescenza è chiamata l'emissione della luce da un materiale a seguito di una qualche eccitazione con luce (fotoluminescenza) con riscaldamento (termoluminescenza) o altro. Con fosforescenza si intende una luminescenza con tempi di risposta lunghi, ma la differenza è solo qualitativa e ormai si parla solo di luminescenza.



**Figure 7.**

*TLCLs from Sueki pottery pieces. (a) Suemura kiln, Osaka, Japan, (b) Asakura kiln, Fukuoka, Japan, (c) Shoryuji kiln, Chiba, Japan, (d) Takidera kiln, Niigata, Japan. These images were obtained in 120 to 380°C ranges after X-ray irradiation of 7kGy.*



[users.ece.gatech.edu/.../  
uvminerals/thermo.htm](http://users.ece.gatech.edu/.../uvminerals/thermo.htm)

Scaldando una ceramica ANTICA si osserva una DEBOLE emissione di luce, osservabile con uno strumento sensibile come un fotomoltiplicatore o un CCD.

Se la si riscalda nuovamente o se si scalda una ceramica appena prodotta, non si osserva questa luminescenza nello spettro visibile, ma solo una coda nel rosso di una emissione IR tipica di tutti i corpi caldi. Lo spettro di emissione di corpo nero fu studiato da Plank nel 1900 e la teoria sviluppata dà conto di intensità e forma spettrale dell'emissione termica di un corpo a temperatura  $T$ .

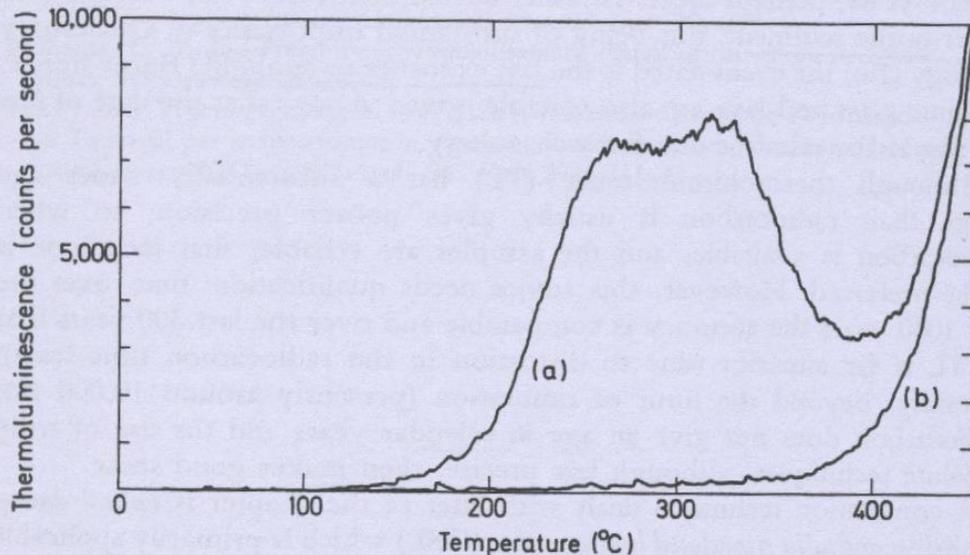


Fig. 6.1 Thermoluminescence glow-curve observed from small sample taken from a terracotta statue (measurement by D. Stoneham). Curve (a) shows the light emission observed during the first heating (at a rate of 20 °C/sec), and curve (b) the light observed during a second heating. The latter is the red-hot glow, or incandescence, that occurs whenever a sample is heated, but during the first heating there is in addition substantial emission of TL – resulting from exposure during antiquity to the weak flux of ionizing radiation emitted by natural radioactivity in the clay and soil. (From Aitken 1985.)

Spiega perché il colore di un forno cambia da rosso cupo a rosso più vivo ad arancione e a giallo all'aumentare della temperatura e riproduce lo spettro del sole e di altre stelle più o meno calde. La stella polare è più calda del sole ed emette uno spettro di luce centrato più verso il blu rispetto al sole che è centrato nel verde.



## Planck, 1900 : Radiazione termica: la prima evidenza contro la natura ondulatoria della luce; l'ipotesi di Planck dell'energia quantizzata

<http://nobelprize.org/physics/laureates/1918/planck-bio.html>

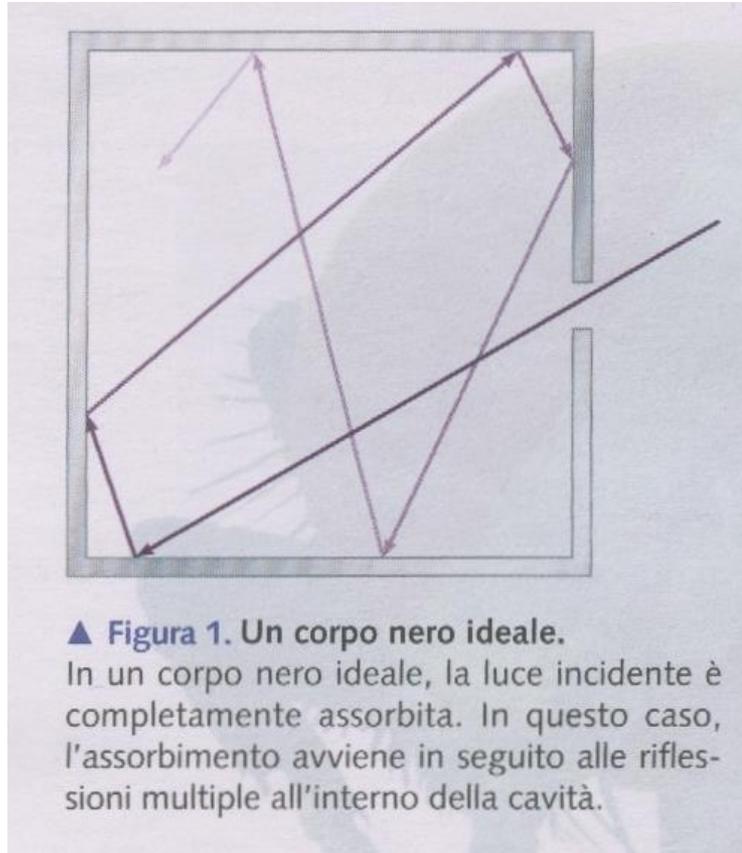
Se guardiamo attraverso una piccola apertura all'interno di una fornace calda, vediamo il bagliore associato alla sua alta temperatura. All'aumentare della temperatura, vediamo il colore della luce emessa passare da **rosso** ad **arancione** a **giallo** ....

Definizione di **corpo nero**: un corpo nero ideale assorbe tutta la radiazione elettromagnetica che incide su di esso.

I corpi che usualmente vediamo in natura non sono mai perfettamente neri: l'erba è verde perché illuminata dalla luce solare bianca assorbe la luce rossa e diffonde quella verde, il cielo è blu perché diffonde più la luce blu che quella rossa....

Temperatura. Misuriamo la temperatura (T) in gradi Kelvin (K) che è la scala "assoluta" di T. Lo zero di temperatura corrisponde a  $-273.15$  °C. L'acqua ghiaccia a  $T=273.15$  K e bolle a  $373.15$  K.

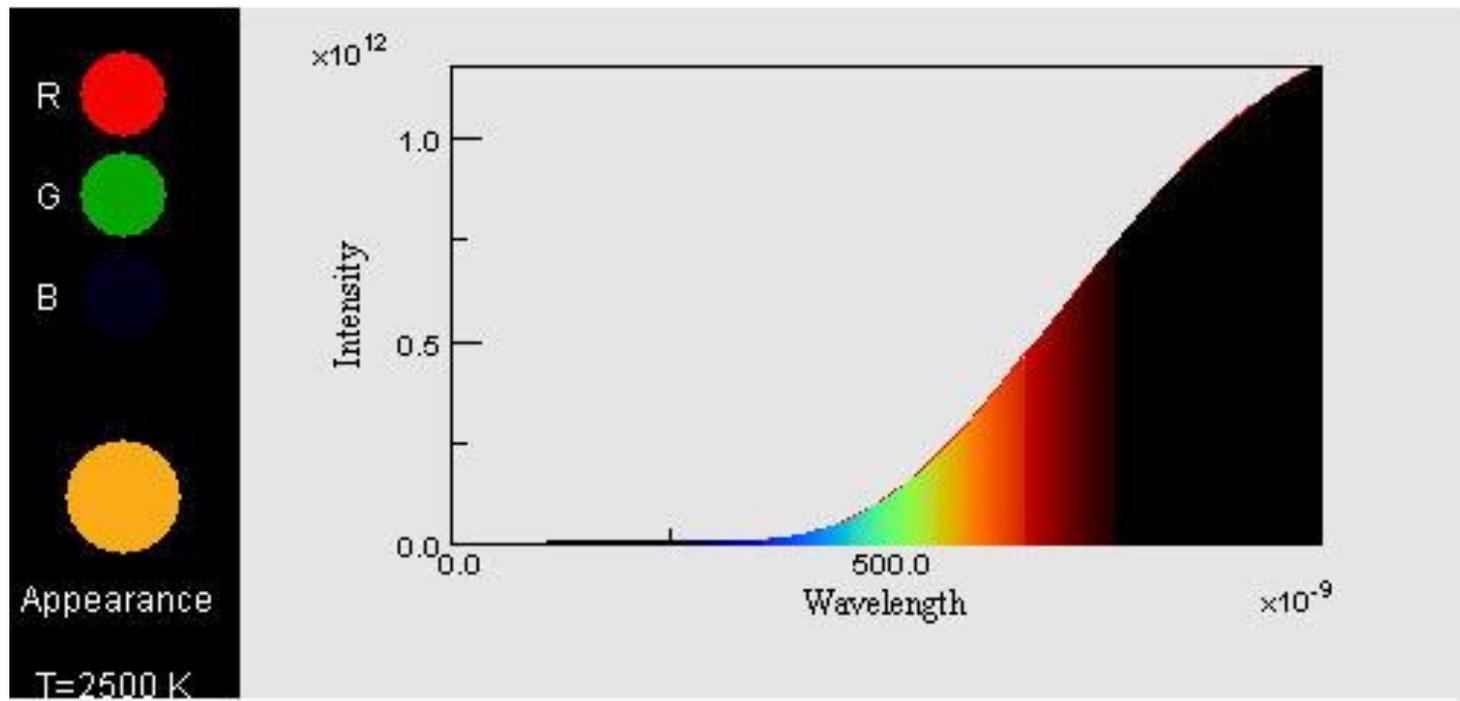
Operativamente, possiamo costruire un “corpo nero” a temperatura  $T$  costruendo una cavità termalizzata a temperatura  $T$ , dotata di un forellino.

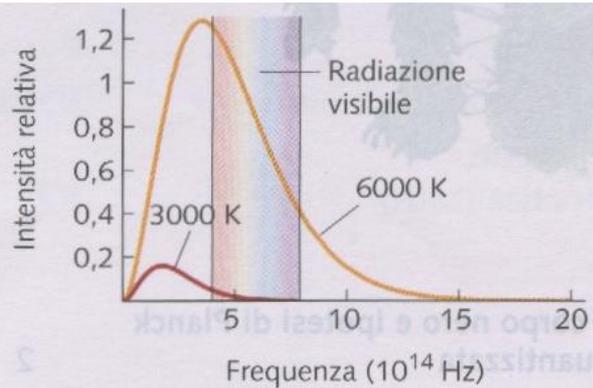


Un corpo nero ideale è anche un emettitore ideale: la radiazione emessa non dipende dal materiale con cui la cavità è costruita. La distribuzione di radiazione emessa nei diversi colori (diverse frequenze o lunghezze d'onda) dipende solo dalla temperatura ed è quindi una proprietà della radiazione elettromagnetica all'equilibrio con la materia alla temperatura  $T$ .

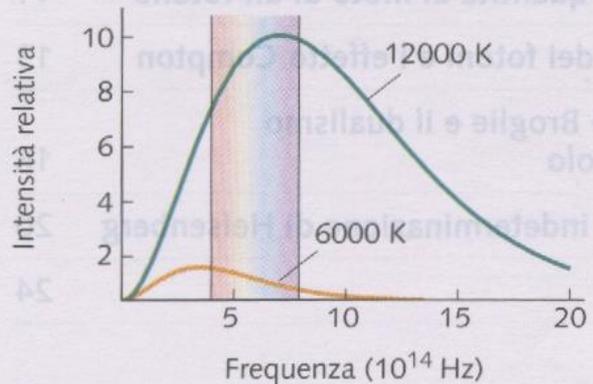
In quegli anni, a Berlino, si riuscì a misurare accuratamente l'intensità della radiazione emessa da un corpo nero a diverse temperature, scomponendola nei diversi colori (intensità in funzione della frequenza o della lunghezza d'onda).

# RADIAZIONE di CORPO NERO





A



B

▲ **Figura 2. Radiazione di corpo nero.**

La radiazione di corpo nero in funzione della frequenza a varie temperature.

A 3000 K e 6000 K.

B 6000 K e 12000 K.

Osserviamo che al crescere della temperatura il picco della radiazione si sposta verso le alte frequenze.

1) l'intensità totale, energia/(tempo-area), aumenta con la temperatura secondo la *legge di Stefan*,  $I = \sigma T^4$  ( $\sigma = 5.7 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$  è la costante di Stefan-Boltzmann).

2) all'aumentare della temperatura il massimo di radianza si sposta verso piccole lunghezze d'onda (alta frequenza: riscaldando un corpo passa dal rosso al giallo, da  $\sim 700 \text{ nm}$  a  $\sim 500 \text{ nm}$ ), secondo la *legge dello spostamento di Wien*,  $\lambda_{\text{max}} T = 2.9 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$ , ovvero

$$\nu_{\text{max}} = (5.88 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}\text{K}^{-1}) T$$

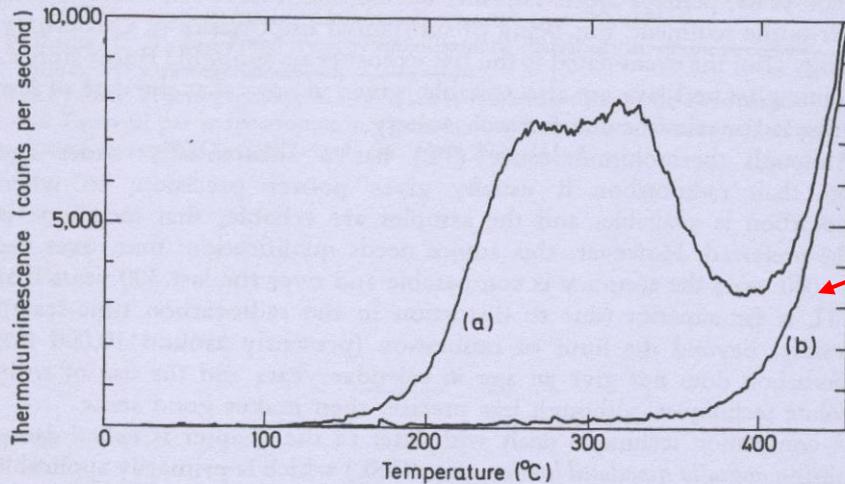


Fig. 6.1 Thermoluminescence glow-curve observed from small sample taken from a terracotta statue (measurement by D. Stoneham). Curve (a) shows the light emission observed during the first heating (at a rate of 20 °C/sec), and curve (b) the light observed during a second heating. The latter is the red-hot glow, or incandescence, that occurs whenever a sample is heated, but during the first heating there is in addition substantial emission of TL – resulting from exposure during antiquity to the weak flux of ionizing radiation emitted by natural radioactivity in the clay and soil. (From Aitken 1985.)

Questa è l'emissione termica che avviene per tutti i materiali.

Con termoluminescenza si intende invece l'altra luminescenza attivata termicamente e che non si rivede se si riscalda una seconda volta il campione.

Evidentemente ha un'origine fisica diversa.

Si è visto che:

- Proviene principalmente da grani di quarzo e feldspato
- E' dovuta all'esposizione prolungata alla debole radiazione emessa dalla ceramica (e dal suolo circostante) a seguito del decadimento radioattivo di nuclei come il potassio<sup>40</sup>, l'uranio<sup>234,235,238</sup> e loro figli. Tutti queste impurezze radioattive (pochi ppm, normalmente) hanno tempi di vita lunghi (dell'ordine del MA o più) e quindi il loro flusso di radiazione può essere considerato costante sui tempi di interesse archeologico.
- Il riscaldamento elimina gli effetti delle radiazioni (difetti nel cristallo).

C'è quindi un orologio interno che viene azzerato all'atto della cottura della ceramica. I difetti creati in precedenza nel materiale sono eliminati dal trattamento termico e ricominciano a formarsi dopo il raffreddamento ad un ritmo costante nel tempo. La termoluminescenza misurata è proporzionale al tempo trascorso dall'ultima cottura.

La quantità di termoluminescenza è proporzionale (ma finisce per saturare) anche al flusso di radiazione (si parla di dose annuale) e alla sensibilità del materiale nel formare difetti termoluminescenti.

E' quindi necessario misurare queste quantità relative al reperto e al suolo in cui viene ritrovato.

Questo viene fatto esponendo una porzione del campione stesso ad una sorgente calibrata di radiazione che simuli quella naturale.

Almeno in principio, quindi l'età viene misurata dall'equazione:

$$età = \frac{TL \text{ archeologica}}{(dose \text{ annuale}) \times (TL \text{ unità di dose})}$$

In pratica ci sono diversi tipi di complicazione che impongono di misurare molti altri parametri.

# TERMOLUMINESCENZA

## CAMPI DI APPLICAZIONE

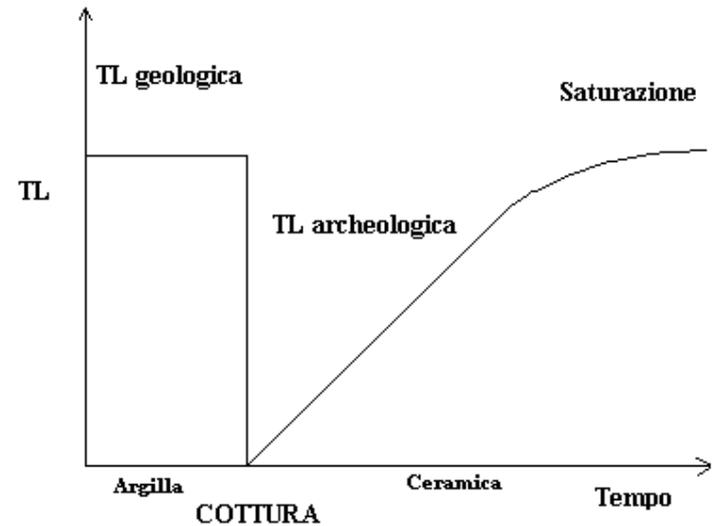
Ceramica e laterizi

Terre di fusione

Scorie di metallurgia

Vetri

Selci bruciate



# TORRE DEGLI ASINELLI, BOLOGNA



Il periodo di edificazione della torre e l'identificazione delle sue successive complesse fasi costruttive non sono determinabili dalle fonti. E' stata effettuata una campagna di datazione di laterizi prelevati dalle murature esterne a differenti altezze.

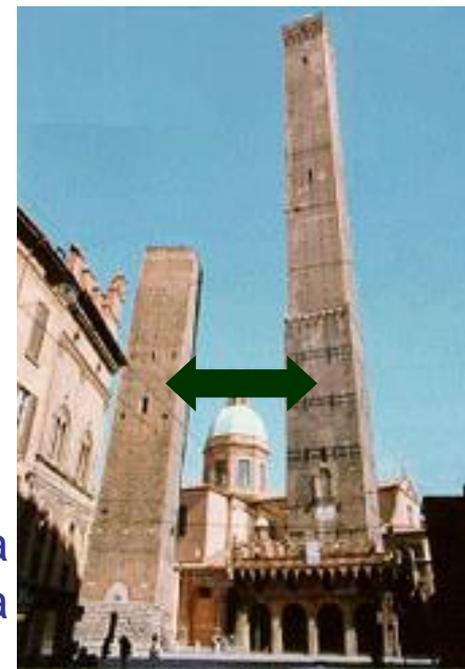
**Fase più antica:  $1070 \pm 20$ ;  $\pm 60$  d.C.**

**Aggiunta di merli e beccatelli: XIV sec.**

**Settore intermedio:  $1420 \pm 20$ ;  $\pm 40$  d.C. !!!**

**1412: devastante incendio che ha distrutto la piattaforma di legno che univa la torre alla Garisenda.**

Il primo errore riportato ( $\pm 20$  anni) deriva da un'analisi statistica su diversi mattoni, il secondo (più grande) da una stima della precisione della misura basata su una complessa procedura.



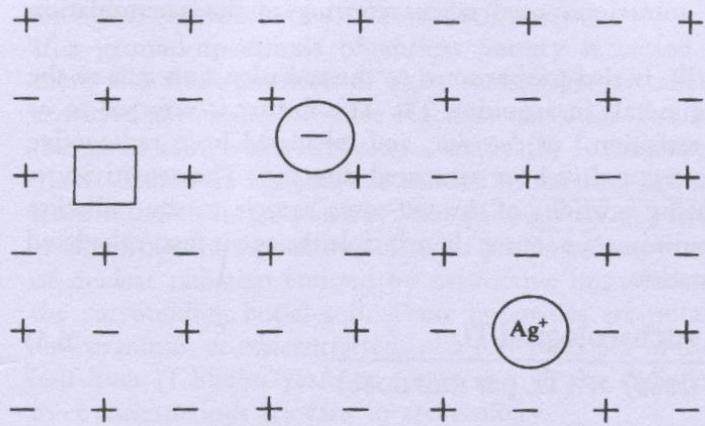


Fig. 6.2 Simple types of defect in the lattice structure of an ionic crystal. From left to right: negative-ion vacancy, negative-ion interstitial, substitutional impurity centre. (From Aitken 1985.)

I difetti che danno termoluminescenza sono tipici di ogni materiale e solo in pochi casi sono ben compresi i meccanismi microscopici. Nei cristalli ionici i difetti principali sono vacanze (manca uno ione in un sito), interstiziali (c'è uno ione in eccesso in un qualche posto interstiziale) e sostituzionale (un impurezza al posto di un qualche ione).

Le impurezze possono anche occupare un sito interstiziale.

La vacanza di uno ione negativo tende a catturare un elettrone (centro F). Le vacanze sono presenti anche nel cristallo non irraggiato. L'irraggiamento libera elettroni che vengono intrappolati dalla vacanza. Sono questi centri che restano stabili a temperatura ambiente, ma si destabilizzano a alta temperature a causa delle vibrazioni reticolari, che provocano la luminescenza. Il colore della radiazione emessa dipende dal tipo di centro: Ag<sup>+</sup> emette nel blu-viola, le impurezze di manganese danno una luminescenza arancione.

Ogni cristallo ha diversi tipi di centri termoluminescenti che dipendono anche dal tipo di impurezze presenti e quindi dal deposito dell'argilla utilizzata.

Riassumendo, questi sono i passi successivi:

- 1) Ionizzazione provocata dalla radiazione
- 2) Cattura di alcuni elettroni da trappole presenti
- 3) Liberazione di un elettrone da una trappola, liberazione attivata dalla temperatura. Ogni trappola ha la sua temperatura caratteristica.

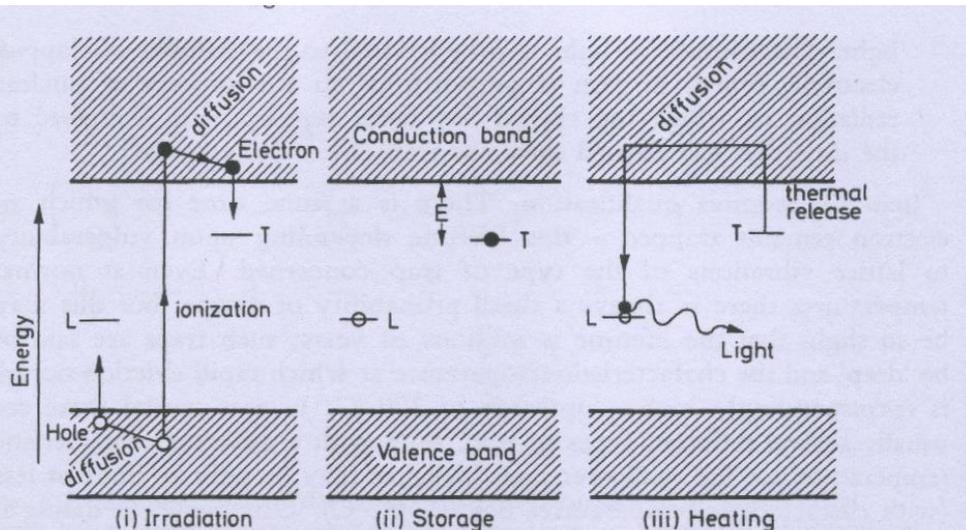
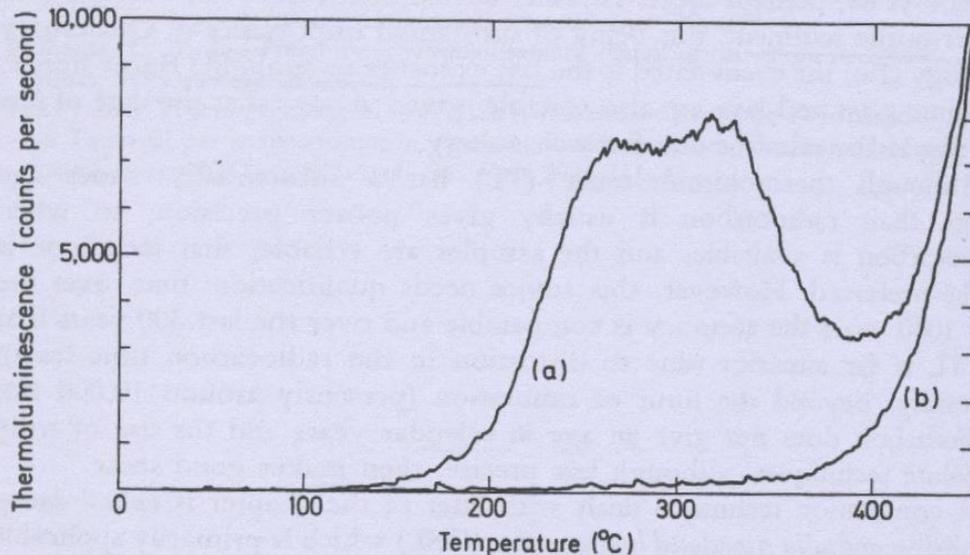


Fig. 6.3 Energy-level representation of TL process. (i) Ionization due to exposure of crystal to nuclear radiation, with trapping of electrons and 'holes' at defects, T and L respectively. (ii) Storage during antiquity; the lifetime of the electrons in the traps needs to be much longer than the age span of the sample in order that leakage is negligible. This lifetime is determined by the depth E of the trap below the conduction band and for dating purposes we are interested in those deep enough ( $\sim 1.5$  eV) for the lifetime to be the order of a million years or more. (iii) To observe TL the sample is heated and there is a certain temperature at which the thermal vibrations of the crystal lattice causes eviction. Some of these evicted electrons reach luminescence centres and if so, light is emitted in the process of combining into those centres. Alternatively, the electron may recombine at a non-luminescence centre (a 'killer' centre) or be captured by a deeper trap. (From Aitken 1985.)

- 4) Ricombinazione di un elettrone liberato con un centro luminescente, accompagnata dall'emissione di un fotone.

I processi 2, 3, 4 avvengono con probabilità proporzionale (per tempi di attesa non troppo lunghi) alla quantità di ionizzazione che è proporzionale al tempo trascorso dall'ultima cottura.

Gli elettroni catturati da una trappola (2) hanno però una qualche probabilità di liberarsi anche a bassa T. Si parla di trappole più o meno profonde a secondo del valore di questa probabilità. Le trappole davvero profonde possono tenerli intrappolati per milioni di anni e liberarli solo a  $T > 300$  °C. Trappole meno profonde, invece, possono vuotarsi più facilmente anche a temperatura ambiente e vengono svuotate facilmente a temperature di 100-200 °C. Un materiale contiene molte trappole di diversa natura. Per questo la curva di termoluminescenza comincia tipicamente a 100 °C e raggiunge un massimo intorno ai 300 °C.



*Fig. 6.1* Thermoluminescence glow-curve observed from small sample taken from a terracotta statue (measurement by D. Stoneham). Curve (a) shows the light emission observed during the first heating (at a rate of 20 °C/sec), and curve (b) the light observed during a second heating. The latter is the red-hot glow, or incandescence, that occurs whenever a sample is heated, but during the first heating there is in addition substantial emission of TL – resulting from exposure during antiquity to the weak flux of ionizing radiation emitted by natural radioactivity in the clay and soil. (From Aitken 1985.)

## TECNICA DI MISURA

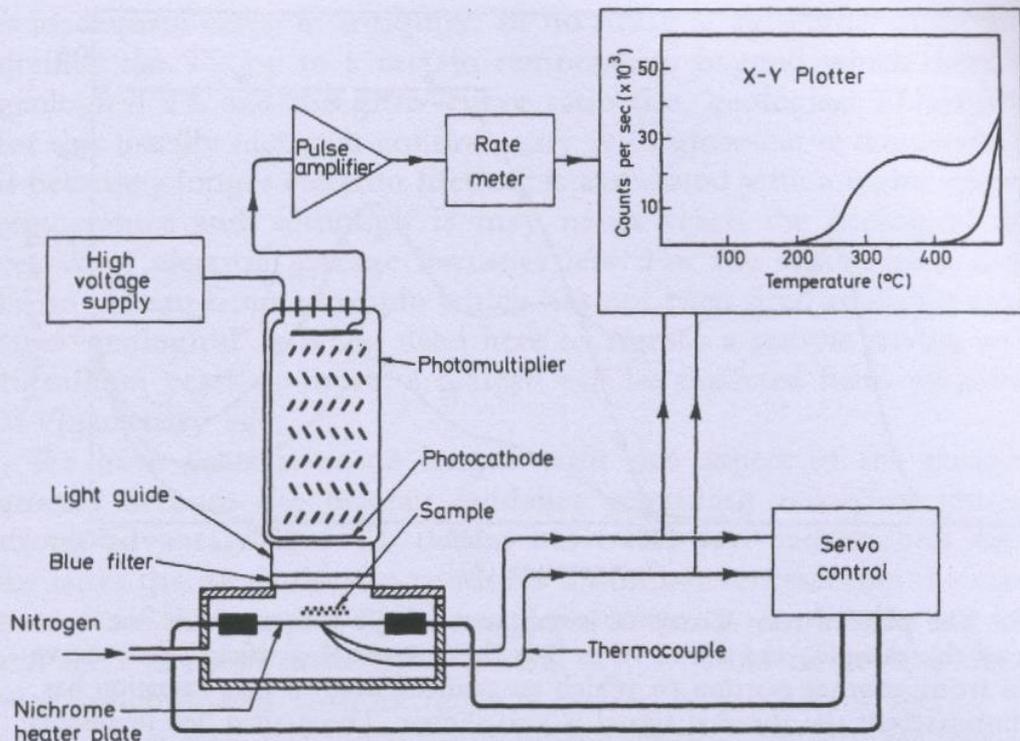


Fig. 6.4 Diagrammatic illustration of apparatus for TL measurement. (From Aitken 1985.)

La tecnica di misura è piuttosto delicata e qui accenniamo ai problemi principali.

- Bisogna sottrarre il fondo di emissione di corpo nero, si mette un filtro blu o meglio uno spettrometro con rivelatore CCD che rivela la forma dello spettro, registrando una serie di spettri presi a temperature crescenti.
- Bisogna evitare, o correggere, altre luminescenze “spurie”, che non derivano dai difetti prodotti dalla radiazione ionizzante, ma da contaminazioni chimiche di varia natura. La camera deve essere svuotata dall’aria e riempita di un gas inerte per eliminare ossigeno ed acqua. I grani da misurare vanno puliti chimicamente in una soluzione acida diluita.
- Evitare di illuminare il materiale dal momento della raccolta a quello della misura

# Typical Monochromator

- Features

- Entrance slit
- Collimating mirror
- Grating
- Focusing mirror
- Exit slit

(note: entrance slit is imaged on exit slit)

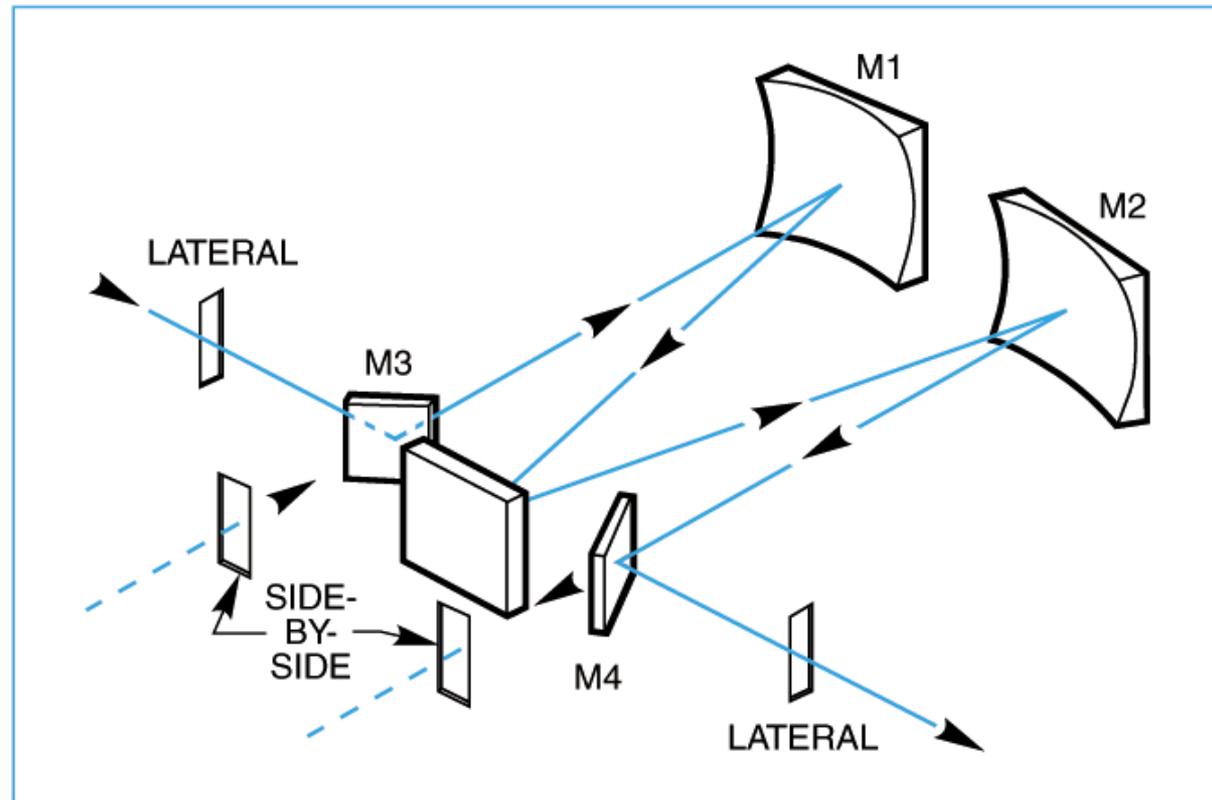
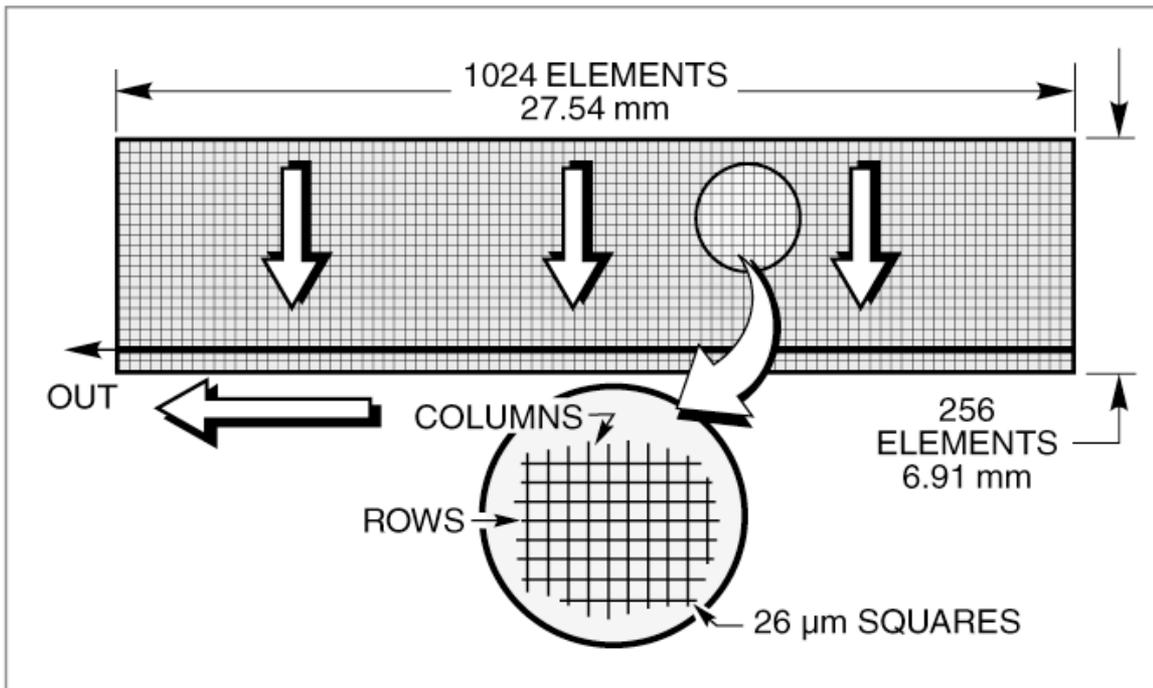


Fig. 1 The optics of the 77200 1/4 m Monochromator.

## WHAT IS A CHARGE COUPLED DEVICE?



**Fig. 2 Layout of Spectroscopic Charge Coupled Device (CCD).**

A charge coupled device (CCD), Fig. 2, is a one or two dimensional array of photosensors, and like the PDA, comes in a semiconductor “chip” package. The readout mechanism for these devices differs greatly from the PDA's. On a CCD, each pixel is overlaid with a small voltage carrying element known as an electrode. During illumination of the chip, charge accumulates in the pixel. To collect the data, a sequence of voltages is applied across the electrodes to move the charge row by row down the vertical dimension of the chip and into a shift register at the bottom of the array

Se durante il riscaldamento, si misura lo spettro di luminescenza ogni pochi gradi, si possono costruire immagini tridimensionali come quella in figura. Nella misura classica, con un filtro colorato ed un fotomoltiplicatore, invece, si raccoglie ad ogni temperatura l'intensità di luce emessa integrata su tutto lo spettro. E' evidente che nella figura c'è molta più informazione. Si distinguono bande di luminescenza a diverse lunghezze d'onda. Sezionando a qualche lunghezza d'onda si ottiene l'andamento della luminescenza in funzione della temperatura per ognuna delle trappole di interesse per la datazione.

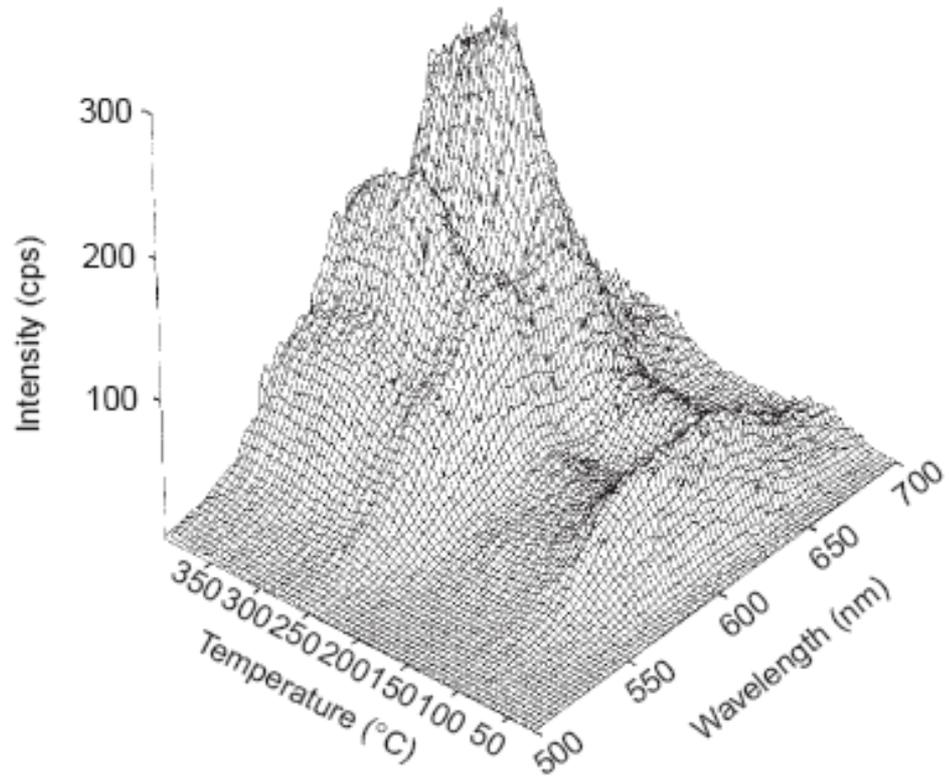


Figure 4. TL spectra recorded from a mixture of aragonite and calcite fragments.

Per ridurre l'interferenza dovuta fenomeni spuri si utilizza il test del plateau.

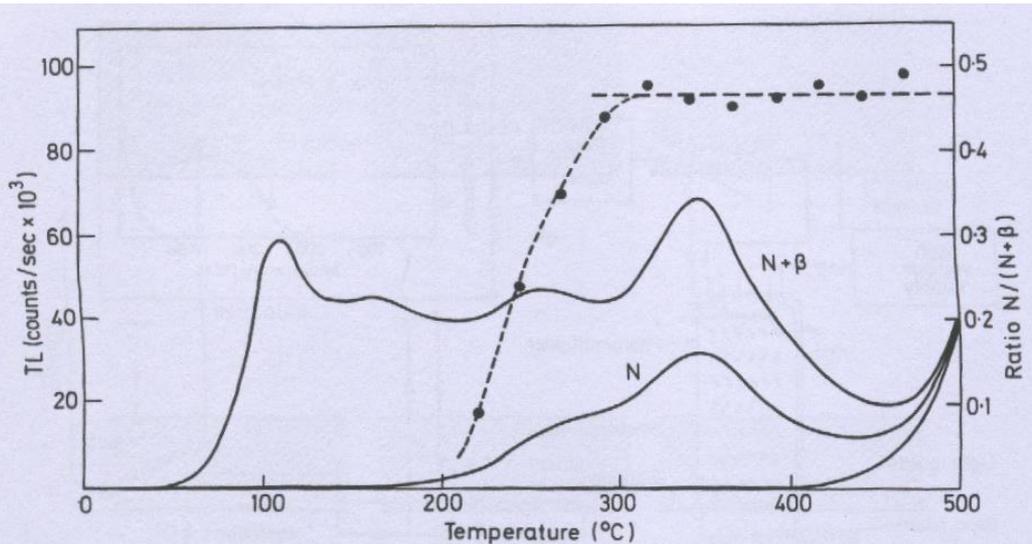


Fig. 6.5 The plateau test. Curve  $N$  is the 'natural' glow-curve from one portion of the sample, and curve  $N + \beta$  is the 'natural + artificial' glow-curve obtained from another portion to which an artificial dose of beta radiation has been administered; the thermal signal is also shown. The dashed line represents the ratio of the two glow-curves; the plateau level of 0.47 indicates that the dose equivalent to the natural TL is  $0.47/(1 - 0.47)$ , i.e. 0.89 times the artificial dose used. (From Aitken, 1985.)

Si confronta la termoluminescenza che esce dal campione originario con quella che esce da un campione identico irraggiato. Il loro rapporto deve essere costante sopra un certa temperatura (intorno ai 300 °C) per essere sicuri che la termoluminescenza osservata provenga solo da trappole profonde prodotte in antichità a seguito di irraggiamento e non da contaminazioni varie.

L'assenza del plateau può essere dovuta anche ad una cottura parziale originaria o seguente a causa di qualche evento come un incendio. Per cottura parziale si intende un trattamento termico a bassa temperatura in grado di svuotare le trappole meno profonde.

Una volta confrontata la quantità di difetti prodotti dalla radiazione nei secoli in cui il reperto o la roccia, per misure geologiche, è stato esposto con quella prodotta artificialmente (nelle figura sono circa eguali), per risalire all'età bisogna però conoscere il ritmo di aumento di trappole occupate. Si deve quindi confrontare la dose equivalente nel nostro campione (paleodose, dose archeologica, dose accumulata,...) con quella annuale:

$$età = \frac{paleodose}{dose\ annuale}$$

Le sorgenti radioattive interne alla ceramica o presenti nel terreno circostante sono, essenzialmente, il potassio ( $^{40}\text{K}$ ) e gli isotopi di uranio e torio.

Decadendo, questi isotopi emettono sia raggi alfa che beta che gamma con diversa penetrazione (cammino libero medio).

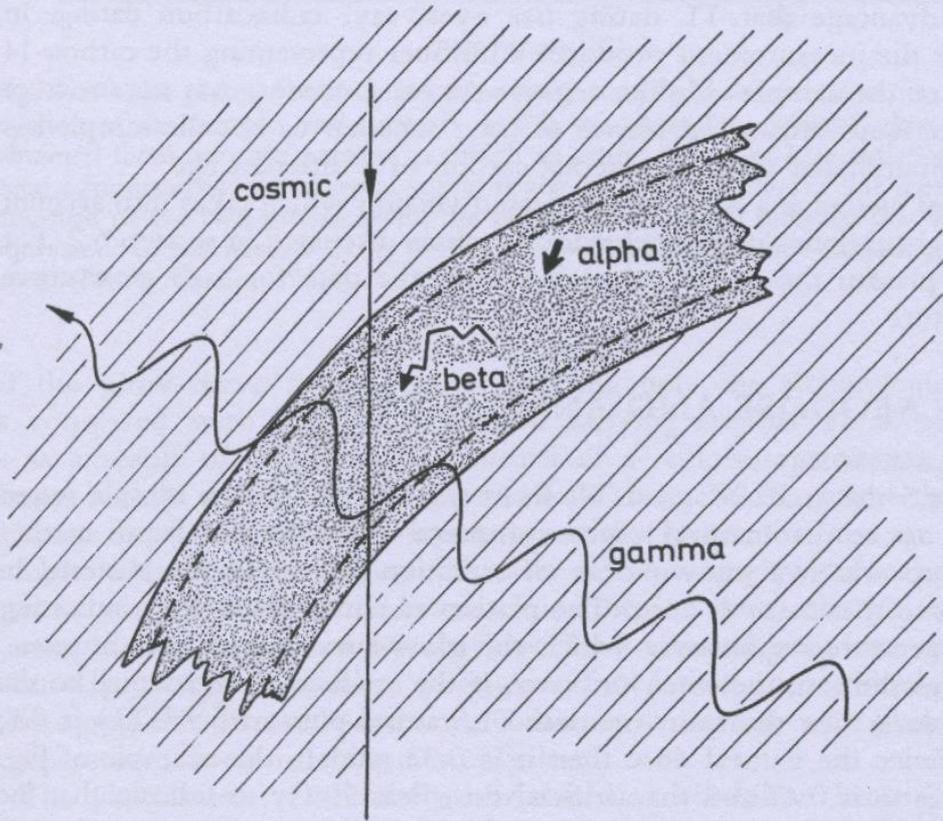


Fig. 6.6 Whereas the alpha-particle contribution to the 'natural' TL of a pottery fragment is entirely from thorium and uranium impurities carried by the clay of the fragment, the gamma-ray contribution is almost entirely from the surrounding burial soil, because of the greater penetration of this type of radiation. Beta particles have a penetration depth of a few millimetres of pottery, and as long as a 2 mm surface layer is discarded the beta contribution is entirely of internal origin. For 'typical' pottery and soil the relative contributions (to fine grains – see Table 6.1) are: alpha, 45%; beta, 30%; gamma, 21%; cosmic 3%. The relative contributions from the three principal radioactive impurities are: potassium, 21%; thorium, 37%; uranium, 39%.

Le particelle alfa vengono frenate in un percorso molto corto (0.01-0.05 mm, ma fanno molti danni sul loro cammino.

Le beta (elettroni) sono frenate in pochi mm nella ceramica, mentre i raggi gamma sono molto più penetranti (decine di centimetri).

La figura mostra come il grosso della radiazione gamma efficace per formare centri termoluminescenti venga dal terreno. Il terreno fornisce raggi beta al reperto solo per lo strato superficiale di pochi millimetri e praticamente non dà alcun contributo alfa.

Nella formula dell'età, la dose archeologica va quindi divisa per la dose annuale interna + quella esterna che crea centri termoluminescenti per radiazione proveniente dal terreno e dai raggi cosmici.

$$Età = \frac{P}{D'_{\alpha} + D_{\beta} + D_{\gamma} + D_c}$$

- $D'_{\alpha}$  è la dose interna efficace dovuta alla radiazione alfa,  $D'_{\alpha} = k D_{\alpha}$ , dove il fattore  $k = 0.1-0.3$  tiene conto del fatto che la radiazione alfa produce una grande densità di ionizzazione nel percorso di frenamento della particella e c'è una saturazione delle trappole nella parte centrale della traccia.
- $D_{\beta}$  è la dose interna annuale dovuta alla radiazione  $\beta$ .
- $D_{\gamma}$  è la dose esterna dovuta alla radiazione gamma
- $D_c$  è la dose annuale dovuta ai raggi cosmici
- La dose esterna dovuta ai raggi beta interessa solo lo strato superficiale (circa 2 mm) del materiale ed è qui trascurata (bisogna però aver eliminato questi primi 2 mm di materiale. La radiazione alfa esterna è sempre del tutto trascurabile.

Table 6.1 Annual radiation doses for 'typical' pottery and soil<sup>a</sup>

	Alpha	Effective alpha <sup>b</sup>	Beta	Gamma	Effective totals
Potassium	—	—	0.83	0.24	1.07
Rubidium	—	—	0.02	—	0.02
Thorium	7.39	1.11	0.29	0.51	1.91
Uranium	8.34	1.25	0.44	0.34	2.03
Cosmic	—	—	—	0.15	0.15
	15.73	2.36	1.58	1.24	5.18

<sup>a</sup> The values are quoted in gray per 1000 years (Gy/ka). The values given correspond to pottery and soil having 1% potassium, 0.005% rubidium, 10 ppm natural thorium and 3 ppm natural uranium.

<sup>b</sup> The effective alpha contribution assumes a value of 0.15 for  $k$ , the alpha effectiveness in inducing TL relative to the effectiveness of the beta and gamma radiation. This contribution is appropriate when the 'fine-grain' technique is being used.

ESEMPIO:

$$Età = \frac{8.5}{2.36 + 1.58 + 1.24} = 1.64 \text{ ka}$$

Qui il fattore di efficacia per la radioattività alfa è stato stimato a  $k = 0.15$ .

Notare che si è stimato che quasi un quarto della dose annuale sia dovuta alla radiazione gamma del terreno.

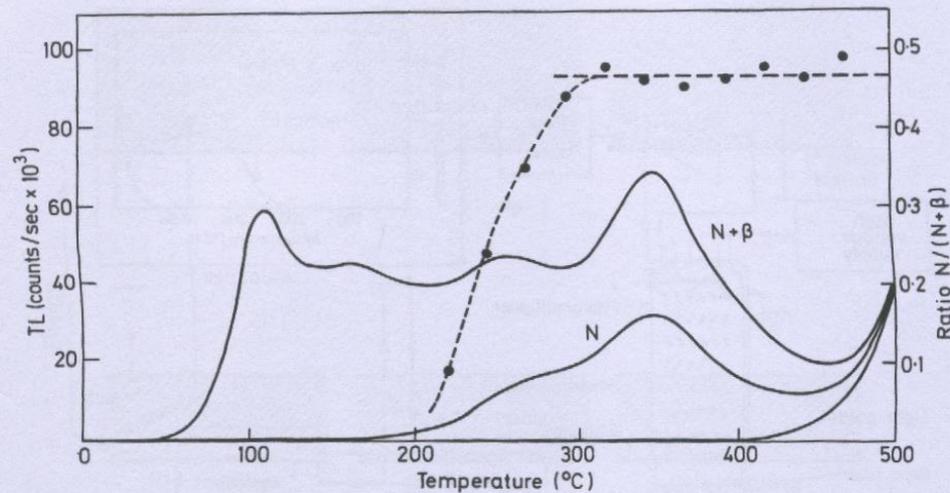


Fig. 6.5 The plateau test. Curve  $N$  is the 'natural' glow-curve from one portion of the sample, and curve  $N + \beta$  is the 'natural + artificial' glow-curve obtained from another portion to which an artificial dose of beta radiation has been administered; the thermal signal is also shown. The dashed line represents the ratio of the two glow-curves; the plateau level of 0.47 indicates that the dose equivalent to the natural TL is  $0.47/(1 - 0.47)$ , i.e. 0.89 times the artificial dose used. (From Aitken, 1985.)

## Procedure al sito:

Per avere una datazione precisa bisogna tener conto di un gran numero di parametri. E' necessario uno stretto rapporto di collaborazione tra l'archeologo che lavora allo scavo ed il tecnico che esegue le misure di laboratorio, che sarebbe bene fosse presente o almeno visitasse il sito.

In particolare, è necessario analizzare il terreno che fornisce una dose annuale che in qualche caso (quarzo, calcite delle stalagmiti, selci bruciate) può superare il 50% del totale. Un fattore critico in terreni non secchi è la quantità d'acqua e la porosità del materiale e del terreno. L'acqua nei pori del materiale o del suolo può assorbire una parte della radiazione che altrimenti sarebbe arrivata ai grani cristallini del materiale. Se non se ne tiene conto, l'età viene sottostimata. La situazione è complessa perché bisognerebbe ricostruire la storia del terreno per quanto riguarda la concentrazione d'acqua nei periodi passati, concentrazione che può essere cambiata per fenomeni naturali o antropici.

La situazione ideale è quella in cui il terreno è omogeneo per uno spessore di 30 cm intorno al campione e può essere analizzato in laboratorio.

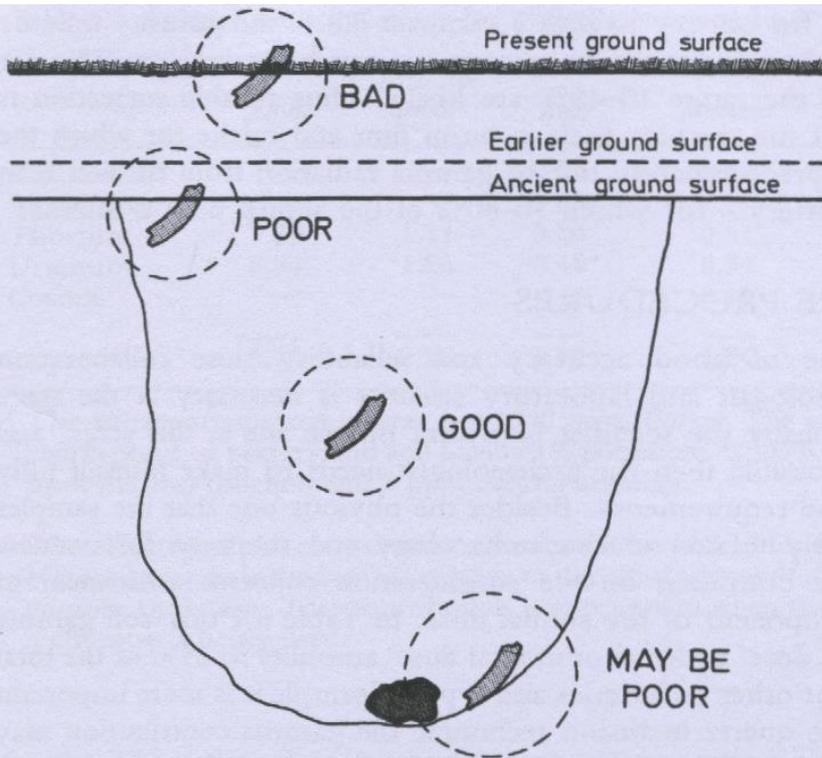


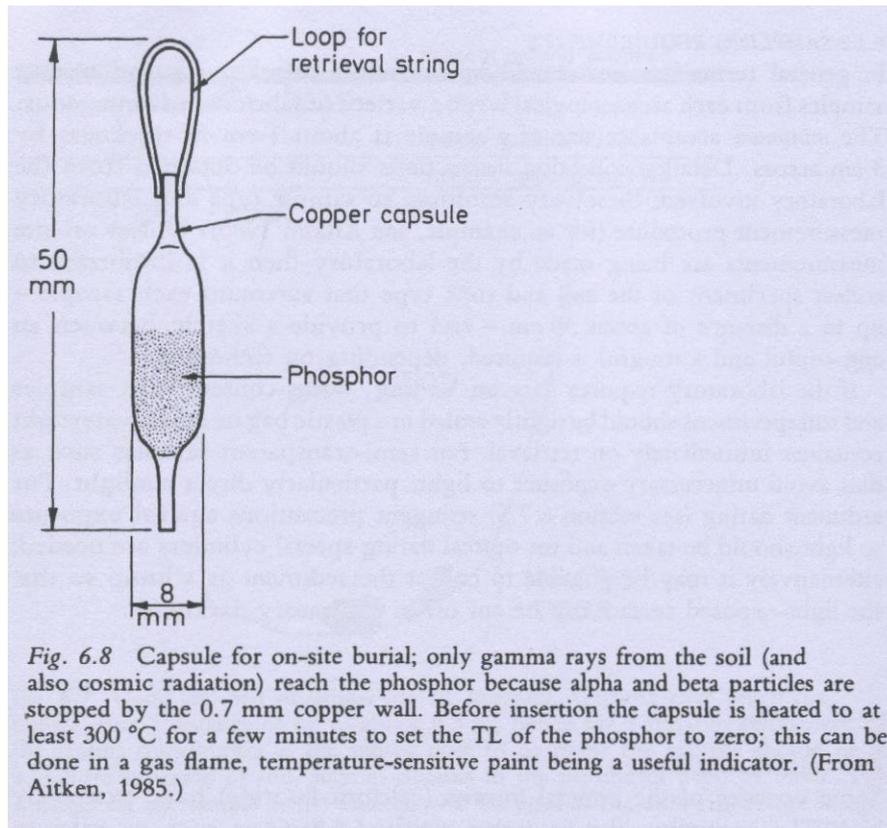
Fig. 6.7 Good and bad situations for TL samples. Gamma rays reach the sample from a distance of up to about 0.3 m; hence for a reliable assessment of the gamma contribution to the annual dose to be made the sample should be in a uniform surround of soil, such as obtains in the middle of a pit or ditch. The situation for the sample at the bottom will be poor if the subsoil, or the lump of rock, has an appreciably different level of radioactivity to that of the filling of the pit.

Le dimensioni minime accettabili di campioni da analizzare sono dell'ordine di qualche centimetro.

Se il materiale è (parzialmente) trasparente bisogna evitare che prenda luce solare sia allo scavo che in laboratorio dove si lavorerà in luce rossa per evitare che il numero di trappole occupate sia modificato dalla radiazione.

Trappole profonde sono sensibili alla luce UV-blu-verde.

Per misurare la radioattività gamma del terreno si può utilizzare un materiale molto sensibile alla radiazione (fosforo artificiale).



Si seppellisce una capsula e la si lascia nel terreno per un anno in modo da mediare sulle quattro stagioni riguardo all'umidità del suolo.

Se ciò non è possibile si misura l'attività gamma con uno spettrometro gamma da campo che distingue le principali emissioni, da potassio, uranio e torio. In questa maniera si evidenziano possibili contaminazioni quali quella del cesio137 emesso dall'incidente di Chernobil.

## MISURE IN LABORATORIO

Le inclusioni cristalline, presenti nell'argilla naturale o addizionate per aumentare le proprietà refrattarie, danno generalmente molto più TL che non l'argilla cotta, tipicamente un fattore 10 in più.

La taglia dei cristalli è importante e si deve quindi raccogliere quelli utili.

In estrema sintesi si procede così:

- Si toglie i primi 2 mm di superficie con una sega diamantata. Infatti la dose beta in questo spessore ha origine sia interna che esterna; la luce solare potrebbe aver svuotato alcune trappole; il suolo potrebbe aver contaminato la regione superficiale del reperto. L'operazione va fatta in luce rossa.
- I frammenti sono stretti in morsa e i frantumi sono sciolti in acetone. Si ottiene una sospensione di grani di diversa taglia che depositano sul fondo del recipiente con tempi diversi. Si scarta il primo deposito formato da grani di dimensioni maggiori di circa 0.01 mm. I grani fini vengono risciolti e fatti precipitare su dischetti di alluminio per evaporazione dell'acetone. Di solito si preparano 16 dischetti di 1 cm. Alcuni serviranno per la misura diretta, altri per essere prima irradiati. Le misure sui diversi campioni dovranno dare lo stesso risultato, entro l'errore.

- Un gruppo di dischi è usato per misurare la TL naturale, un gruppo per misurare la TL dopo averli irraggiati con raggi beta o gamma a diverse dosi, un terzo gruppo per misurare la TL dopo averli irraggiati con alfa.

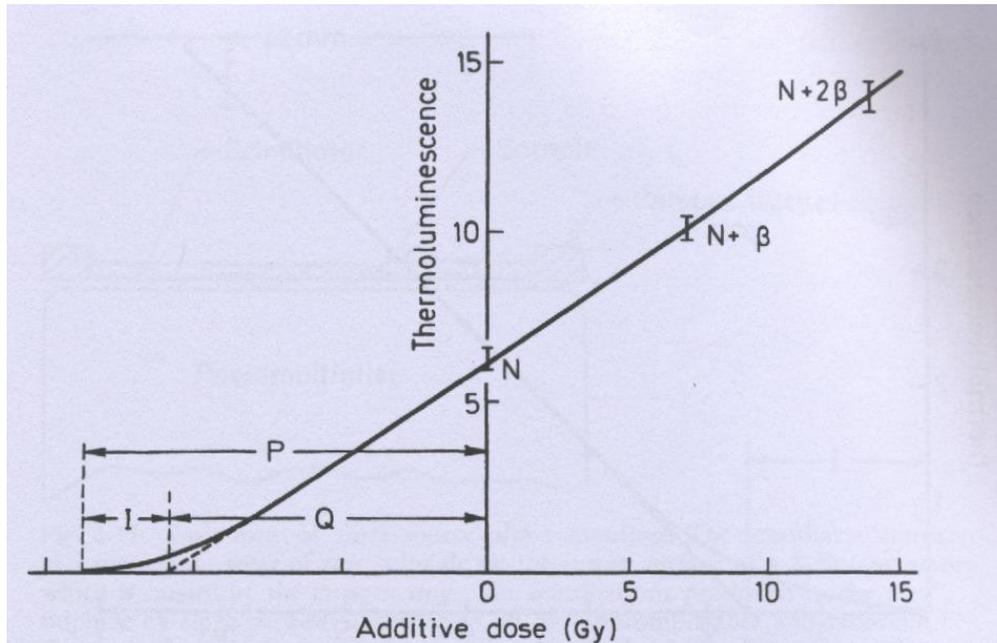
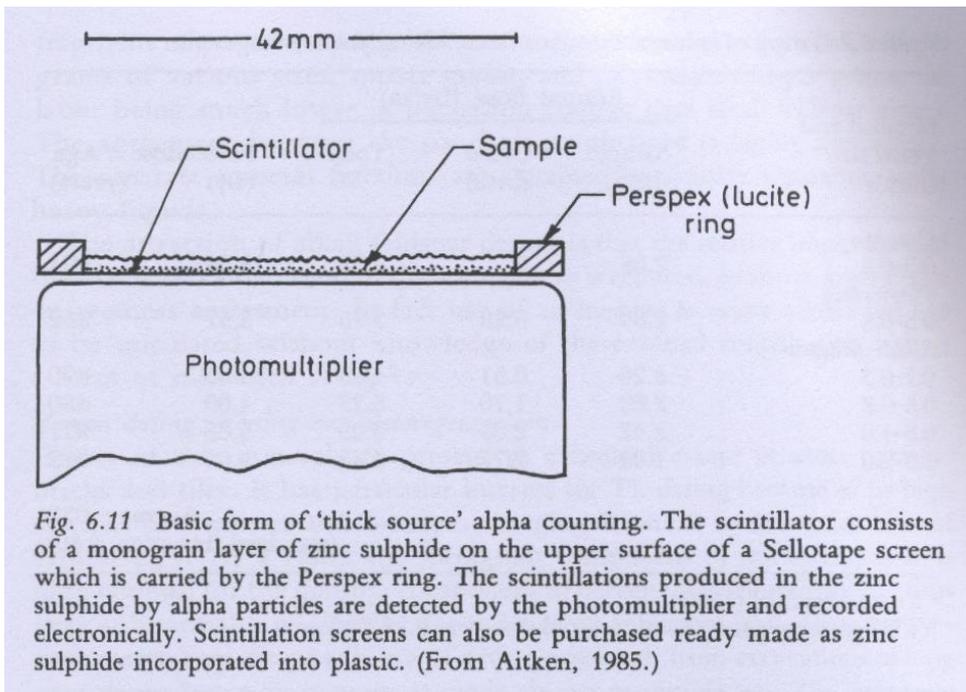


Fig. 6.9 The additive method for evaluation of the equivalent dose,  $Q$  (often referred to as  $ED$ ). At least two levels of additive dose (which can be administered either with beta or with gamma radiation) should be used in order to check for linearity of response above the level of the natural TL. The palaeodose,  $P$ , that the sample has received during antiquity is usually greater than  $Q$  because of initial supralinearity of response. Evaluation of the correction,  $I$ , for this is as shown in Fig. 6.10. (From Aitken 1985.)

Prima della misura, i campioni irraggiati devono essere tenuti per almeno una settimana a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  per simulare la perdita di TL dei campioni naturali dovuta allo svuotamento delle trappole poco profonde.

Bisogna poi determinare la dose annuale misurando la concentrazione dei materiali radioattivi, potassio, torio e uranio o misurando separatamente la loro attività alfa, beta e gamma.



Si sfrutta la diversa penetrazione delle radiazioni alfa beta e gamma per misurarle separatamente.

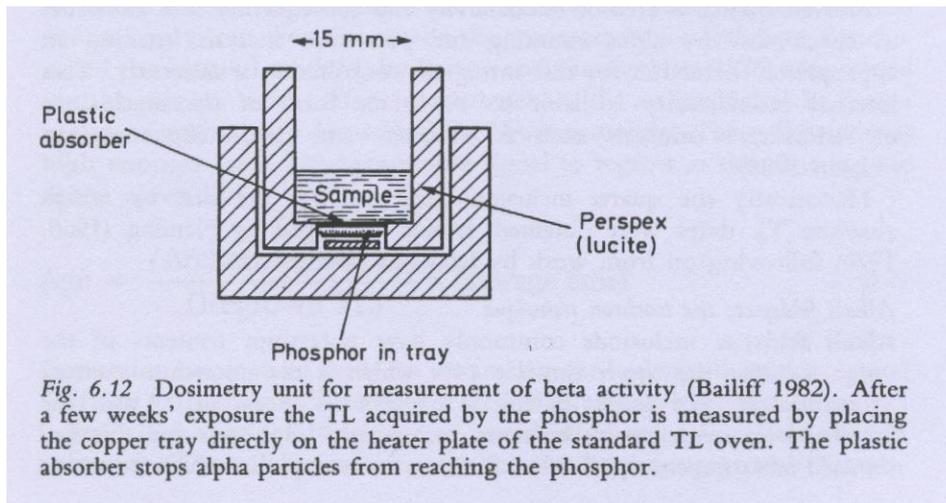


Table 6.2 Dating of mineral fractions from Viking pottery fragment<sup>a</sup>

Mineral and grain size (mm)	Annual dose (Gy/ka)			Palaeodose (Gy)	Age (years)
	Sample (beta)	Grain (beta)	Total <sup>b</sup>		
<i>Quartz</i> 0.3–0.5	2.98	0	3.76	3.36	894
<i>Plagioclase</i> 0.5–0.8	2.69	0.28	3.75	3.57	952
<i>Alkali-feldspar</i> 0.1–0.3	3.26	0.51	4.55	4.05	890
0.5–0.8	2.69	1.76	5.23	4.60	880
0.8–1.0	2.42	2.03	5.23	5.08	971
1.0–2.0	1.93	2.77	5.48	5.00	912
Average 920 (standard deviation ±40)					

<sup>a</sup> From Mejdahl (1983).

<sup>b</sup> The gamma-plus-cosmic annual dose was 0.78 Gy/ka

Se è possibile si separano fisicamente diverse componenti del materiale da analizzare per tipo di cristallo e per taglie diverse. Grani di diverso tipo danno diversa risposta alla termoluminescenza avendo anche diversi contributi alle dosi interne ed esterne di alfa beta e gamma. Si possono in questo caso datare diversi materiali costituenti la ceramica e confrontare le età stimate.

La precisione della misura dipende da tantissimi parametri. Gli errori casuali possono essere ridotti misurando tanti campioni equivalenti e facendo un'analisi statistica che fornisce la distribuzione delle date intorno al valore medio e permette di stimare l'errore sul valore più probabile ( $\sigma_{\text{media}} = \sigma/\sqrt{N}$ , dove  $\sigma$  dà la larghezza della distribuzione ed  $N$  è il numero di campioni misurati).

Table 6.3 Dating<sup>a</sup> of the church of Santa Maria Foris Portas, Lombardy, Italy

Age (years) of individual samples, with predicted overall error limits

1158 ± 92	1167 ± 94	1126 ± 99	1174 ± 94
1168 ± 97	1152 ± 90	1127 ± 85	1183 ± 99
Weighted average <sup>b</sup>		1157	
Predicted random error limits		±27	
Predicted overall error limits		±90	

Citation

Aitken and Alldred system<sup>c</sup> AD 828 (±7, ±90, Mi TL Cal(a-h))

Ancient TL system<sup>d</sup>; TL Context Date<sup>e</sup>  
828 AD ± 90 (Mi 85 TL fg) Cal (a-h) tile SMFP

<sup>a</sup> The data have been taken from *Ancient TL Date List*<sup>d0</sup> no. 1 (October 1987); report by Martini, Sibilina and Spinolo.

<sup>b</sup> See note 9.

<sup>c</sup> The first error limit quoted is the standard error, obtained by dividing the root-mean-square deviation ( $\sigma_{n-1}$ , on a hand calculator) of the individual ages by the square root of the number of samples; 'Mi' refers to Milan where the laboratory concerned is located; 'Cal' is the laboratory reference.

<sup>d</sup> '85' refers to the year in which the determination was made; 'fg' - fine grain technique; 'SMFP' - archaeological reference.

<sup>e</sup> For sites earlier than Neolithic the age is given instead, counting the year of determination as zero.

Ci sono però un gran numero di possibili errori sistematici nella determinazione delle grandezze in gioco. Spesso l'errore sistematico più importante deriva dalla scarsa conoscenza dell'umidità del terreno nel periodo dalla sepoltura al rinvenimento. Questi errori sistematici danno il limite di precisione delle misure di datazione col metodo della TL. Raramente l'errore è inferiore al 5% ( $\sigma$ , ossia al 68 % di confidenza), più frequentemente l'errore è del 7-10 %.

# SANTA MARIA FORIS PORTAS (CASTELSEPRIO)

**E' una delle più importanti chiese medievali lombarde. La sua datazione è controversa: bizantina o medievale?**

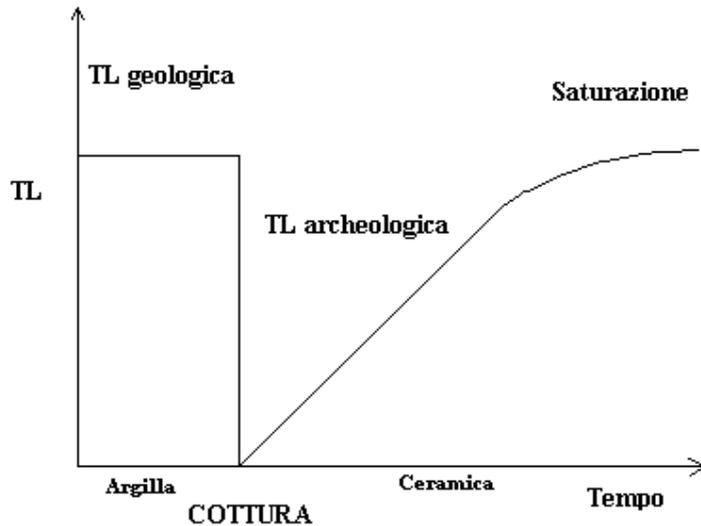


**Le datazioni (8 tegoloni della copertura originale del tetto e 3 mattoni prelevati dallo scavo del pavimento più antico) indicano con elevata precisione che la chiesa è stata edificata nell'IX secolo ( $830 \pm 10; \pm 45$  d.C.) in accordo con datazioni al C-14 (legno e carboni coevi), e con la più recente attribuzione stilistica degli affreschi.**

**Errore globale: 4%**

## INTERVALLO DI ETA' MISURABILI

La TL è in grado di datare le ceramiche più antiche e materiali ancora più antichi. Il limite, diverso da materiale a materiale, è dovuto ad effetti di saturazione.



Per il quarzo questo limite è intorno a 30000-50000 anni. In ceramiche con un contenuto alto di nuclidi radioattivi, la saturazione si ha ad età inferiori.

I felpati e la calcite permettono di usare la TL fino a circa 500.000 anni di età.

Il limite di misura di ceramiche recenti dipende dal fatto che la TL è debole (troppo poche trappole riempite) e la percentuale di TL spuria è alta. Sono comunque state datate ceramiche di tre secoli e anche meno e la tecnica è usata per test di autenticità.

E' possibile datare bronzi contenenti la terra di fusione cotta nel processo di fusione del metallo.

# STATUA DI SAN PIETRO

Si tratta di opera paleocristiana o medioevale?



**Cottura della terra di fusione: 1310+10;+40 d.C.**

**E' confermata con elevata precisione la datazione tardo medioevale, ed il risultato non esclude l'attribuzione dell'opera ad Arnolfo di Cambio (1245-1310).**

La termoluminescenza è in grado di datare non solo la ceramica che è una scoperta recente dell'uomo e le terrecotte in generale. Può datare oggetti molto più antichi, ben oltre il limite del C14 di 40000-50000 anni. Può datare selci e pietre bruciate, lava vulcanica ed anche materiali non bruciati quali la calcite delle stalagmiti ed i sedimenti.

## SELCI BRUCIATE

L'uomo del paleolitico ha fatto largo uso di oggetti di selce (quarzo) che possono essere datati colla TL (la data dell'ultima cottura sopra i 300-400 °C)

Ci sono due principali difficoltà:

- 1) La dose esterna di radiazione gamma è dominante su quella interna per cui la dipendenza dall'ambiente è fondamentale.
- 2) Pochi oggetti dei siti del paleolitico medio o inferiore sono ben bruciati, perché caduti accidentalmente in un focolare o perché scaldati deliberatamente per indurirli, o abbastanza grandi.

Il test per verificare se l'oggetto è stato scaldato a sufficienza è quello del plateau nel rapporto tra TI naturale e indotta da irraggiamento. L'aspetto non sempre è sufficiente per distinguere una selce bruciata da una che non è stata trattata.

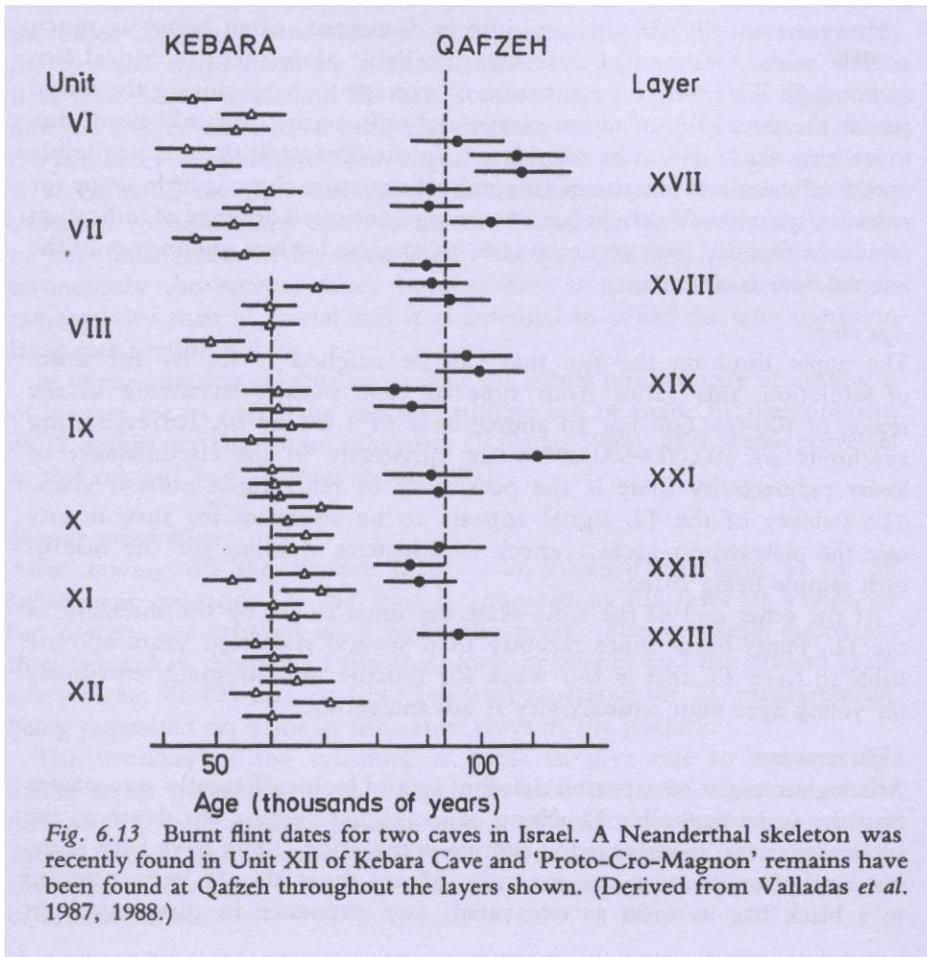
L'oggetto deve essere abbastanza grande perché dopo aver segato 2 mm di superficie deve rimanere un campione di qualche cm<sup>3</sup>. Bisogna poi controllare che il riscaldamento sia stato omogeneo. Un pezzo di selce rimasta per un tempo limitato in un focolare potrebbe non aver trattato termicamente a sufficienza la parte più interna.

Togliere i primi 2 mm superficiali è essenziale nel caso delle selci per eliminare lo strato irraggiato da radiazione beta esterna e illuminato dalla luce solare dato che la selce è di solito traslucida. E' opportuno chiudere in un contenitore opaco il reperto appena raccolto nello scavo.

La selce privata dello strato superficiale viene frantumata in grani che vengono raccolti separatamente per le diverse taglie sciogliendoli in una soluzione acida diluita (acido cloridico o acetico) e depositi su dischetti così come nel caso delle ceramiche. Tutte queste operazioni sono effettuate in laboratorio illuminato da debole luce rossa.

Il quarzo ha una radioattività debole e spesso la dose esterna gamma è dominante e quindi un'analisi accurata del terreno è fondamentale.

L'intervallo di età misurabili è limitato da un lato dai fenomeni di saturazione nel numero di trappole occupate, per campioni troppo antichi, e dall'altro dal basso livello di TL per campioni troppo recenti. Campioni sottoposti a debole radioattività possono saturare a tempi più lunghi di mezzo milione d'anni. Se la radioattività è forte si arriva a datare selci di poche migliaia d'anni.



La datazione delle selci ha mostrato che nell'Asia sud occidentale l'uomo moderno (proto-Cro-Magnons) era già insediato  $92.000 \pm 5000$  anni fa (QAFZEH), ben prima dei ritrovamenti di popolazioni di Neanderthal datate tra i 40.000 ed i 60000 anni fa (KEBARA).

## PIETRE BRUCIATE

Prima dell'avvento della ceramica si usava scaldare i cibi in contenitori di pelle o di pietra usando delle palle di pietra scaldate nel focolare.

Le pietre ritrovate sono composte dai più svariati minerali e contenute di nuclidi radioattivi. La taglia dei grani cristallini è di solito maggiore di quella delle ceramiche. Questo comporta una maggiore inomogeneità della radioattività. Le rocce granitiche contengono alte concentrazioni di uranio. Nei feldspati domina invece la radioattività beta del potassio<sup>40</sup>.

## LAVE E ALTRI PRODOTTI VULCANICI

Le lave raramente contengono cristalli di quarzo, più frequentemente contengono feldspati. Si può anche datare l'ossidiana e la cenere utilizzando la componente vetrosa. Un modo indiretto di datare un'eruzione è quello di datare il suolo o la roccia su cui ha fluito la colata lavica.

## MATERIALI INCOMBUSTI: CALCITE

Vedremo che la tecnica più adatta per la datazione di questi materiali è la ESR, risonanza di spin elettronico. Per questa e per la TL il problema principale è la mancanza di un orologio che nei materiali bruciati parte all'atto dell'ultimo riscaldamento sopra i 300-400 °C. All'atto della formazione di una stalagmite possono essere incorporati granelli di polvere di materiale di età geologica, già saturi di trappole piene o comunque più vecchi. Di solito lo spettro di luminescenza di questi granelli è diverso da quello della calcite ed i due contributi possono essere separati.

L'intervallo di età databile è 5-500 migliaia di anni. E' necessario controllare che non ci sia stata parziale scioglimento e ricristallizzazione perché questo riazzera l'orologio. Spesso la ricristallizzazione si nota ad occhio, ma l'uso di altre tecniche di controllo, ESR e serie dell'uranio è raccomandato in caso di incertezza.

La valutazione della dose annuale è spesso critica perché si osserva che in una grotta la radioattività non è uniforme e potrebbe aver subito cambiamenti nel passato. Spesso poi si osserva diversa attività in diverse parti di un campione. Un caso fortunato si ha quando si trova un frammento bruciato all'interno del sedimento.

## SEDIMENTI INCOMBUSTI

Si è visto che la luce può provocare lo svuotamento delle trappole e che è necessario togliere lo strato superficiale di un reperto e procedere a tutte le fasi di lavorazione in luce rossa.

Questo effetto può però essere utilizzato per datare un sedimento (loess). Il materiale, portato dal vento, è stato abbondantemente illuminato e appena depositato non presenta TL. In seguito è coperto da altri strati e non vede più la luce. La TL comincia quindi ad accumularsi a partire dalla data di deposizione, così come nelle ceramiche a partire dalla cottura.

In questo modo si possono datare anche altri sedimenti eolici come le dune di sabbia ma anche altri tipi di sedimenti come quelli lacustri o marini. In questi casi la luce agisce mentre il sedimento (fine) è in sospensione per lunghi periodi.

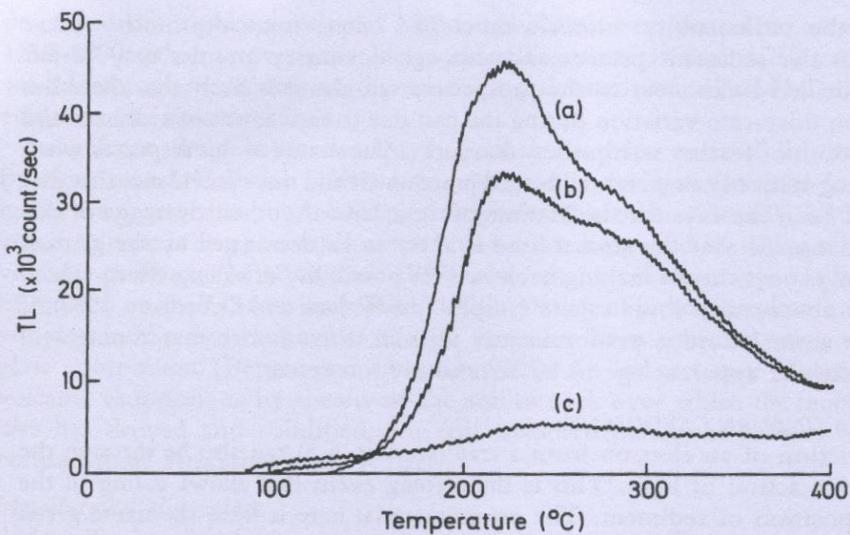


Fig. 6.14 'Bleaching' of TL due to exposure to light. Curve (a) is the natural TL; curve (b) after exposure to sunlight for 1 hour; curve (c) after exposure to simulated sunlight for 24 hours. (From Aitken, 1985.)

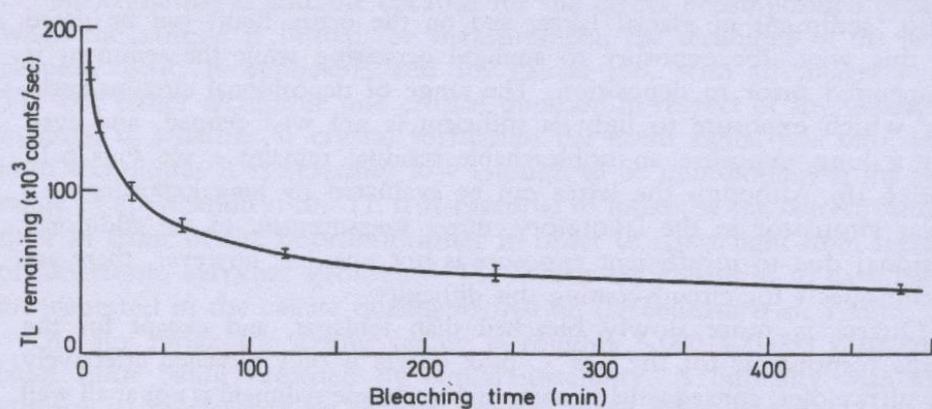


Fig. 6.15 Thermoluminescence remaining after bleaching for various times. Data are for the level of natural TL (at a glow-curve temperature of 280 °C) of fine grains of loess from the Palaeolithic site at Biache, France. Bleaching was by means of a 300 W solar simulator set at half-power, giving an irradiance that was approximately half that of natural sunlight. The unbleached level, not shown, was about four times the TL remaining after 5 minutes of bleaching (the highest point shown). (Measurements by V. Griffiths.)

Quanto tempo sia necessario affinché la luce possa porre a zero l'orologio non è chiarissimo e dipende dal tipo di materiale. La luce non riesce comunque a svuotare tutte le trappole anche se il materiale è esposto ad una azione prolungata. Questo effetto può però essere corretto rimisurando la termoluminescenza dopo aver esposto il materiale in laboratorio a luce artificiale che simuli quella solare

Il bleaching del quarzo è piuttosto debole e serve luce UV per svuotare la maggior parte delle trappole. Dato che l'acqua assorbe molto l'UV, il quarzo non è utilizzabile per datare sedimenti lacustri o marini.

## INTERVALLO DI ETA' DATABILI

La presenza di TL anche nei materiali ben illuminati è la maggior fonte di errore nella datazione di sedimenti recenti, dove la TL accumulata dopo il deposito è inferiore a quella già presente inizialmente. Il limite inferiore di datazione è dell'ordine dei 5000 anni. Va un po' meglio con i feldspati, peggio per il quarzo.

L'altro limite è dato dal fenomeno della saturazione, come nel caso delle ceramiche e della calcite delle stalagmiti. Dipende dal materiale e dalla dose annuale. Per basse dosi annuali come ad esempio nelle dune di sabbia composte di quarzo si raggiungono i 100.000 anni.

Evidentemente il deposito deve essere raccolto e misurato in totale assenza di luce (luce rossa in laboratorio).

In questo caso campione e suolo coincidono e non c'è necessità di distinguere tra radiazione interna ed esterna. Basta misurare al sito le dosi di alfa, beta e gamma.

# FOTOLUMINESCENZA

Invece di svuotare le trappole riscaldando il campione (TL) si può stimolare la luminescenza usando un laser (PSL luminescenza foto-stimolata o OSL luminescenza stimolata otticamente).

La tecnica è stata applicata a diversi minerali, inclusi quarzo feldspati e zirconio.

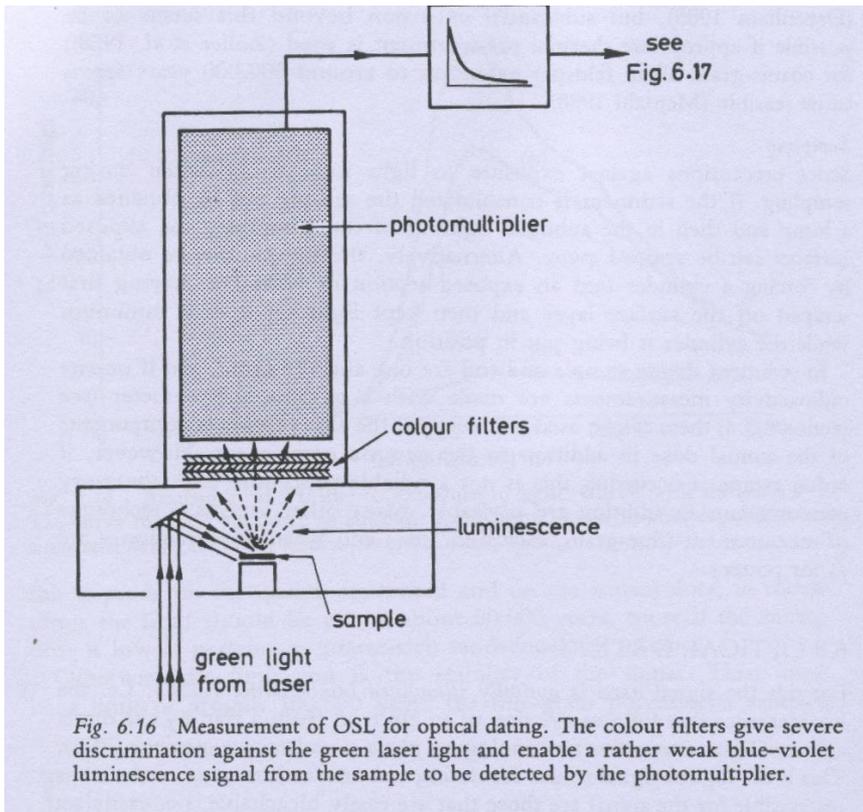


Fig. 6.16 Measurement of OSL for optical dating. The colour filters give severe discrimination against the green laser light and enable a rather weak blue-violet luminescence signal from the sample to be detected by the photomultiplier.

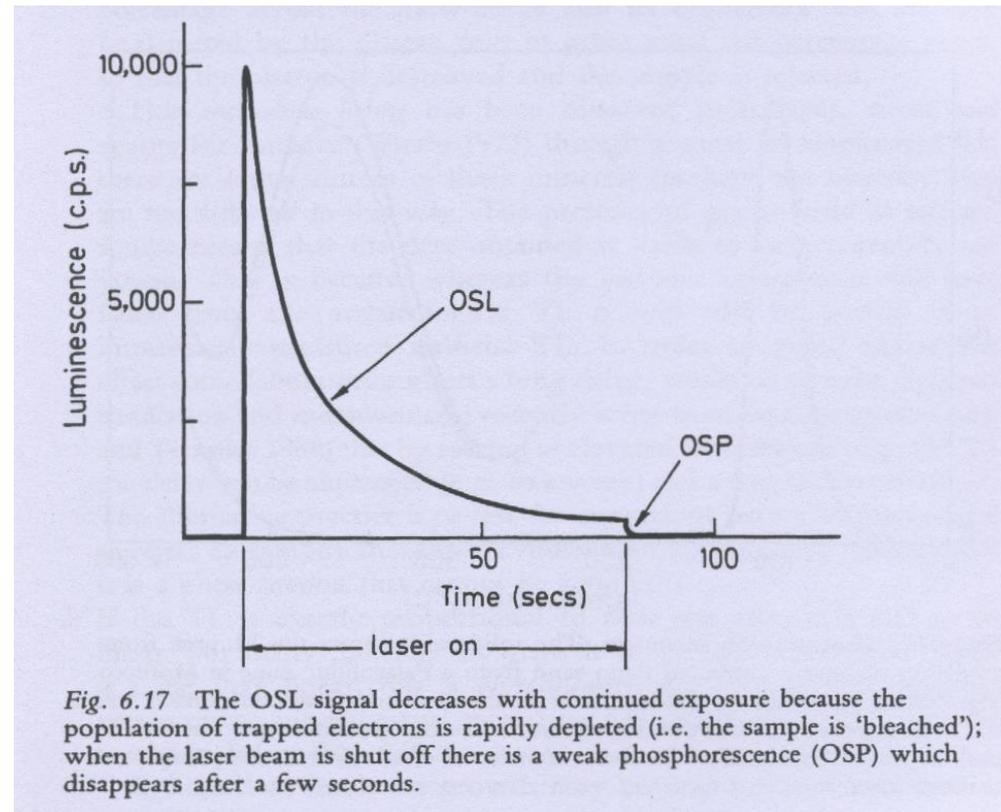
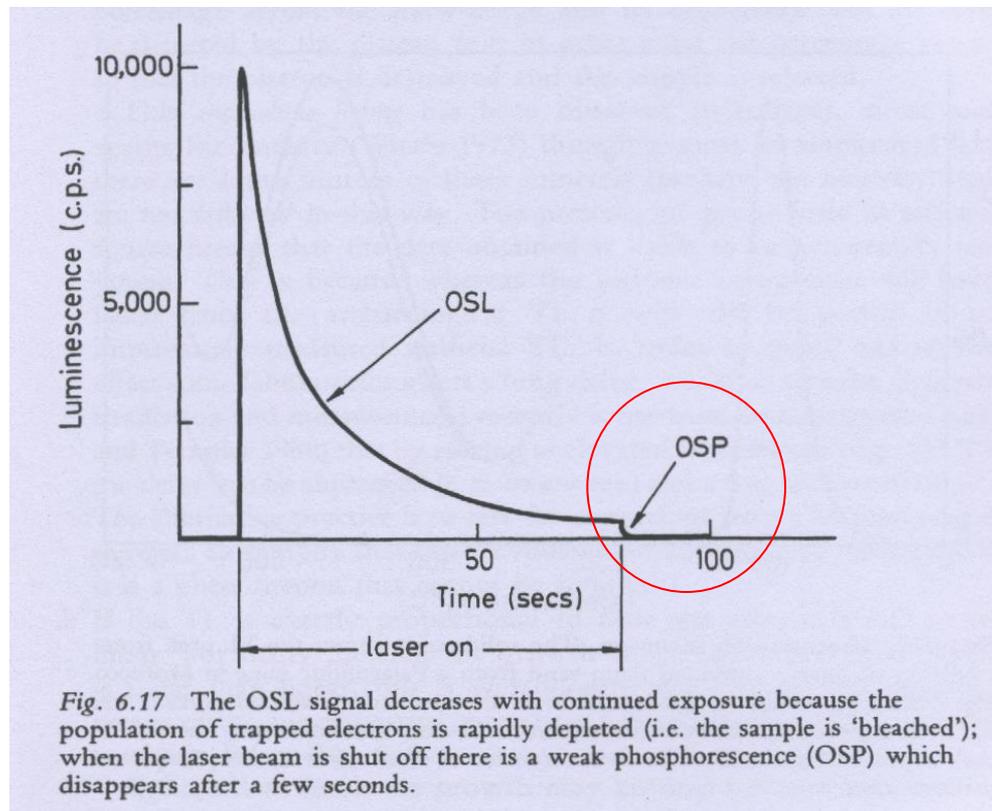


Fig. 6.17 The OSL signal decreases with continued exposure because the population of trapped electrons is rapidly depleted (i.e. the sample is 'bleached'); when the laser beam is shut off there is a weak phosphorescence (OSP) which disappears after a few seconds.

Al posto dei filtri colorati si può usare uno spettrometro e seguire i decadimenti delle diverse trappole che emettono a diverse frequenze.

L'esposizione del campione alla luce solare riduce il segnale OSL a una piccola percentuale nel giro di pochi minuti, mentre servono ore per ridurre quello di TL. La tecnica risulta quindi migliore in quei casi in cui il materiale è stato esposto alla luce solare per tempi brevi prima del deposito.

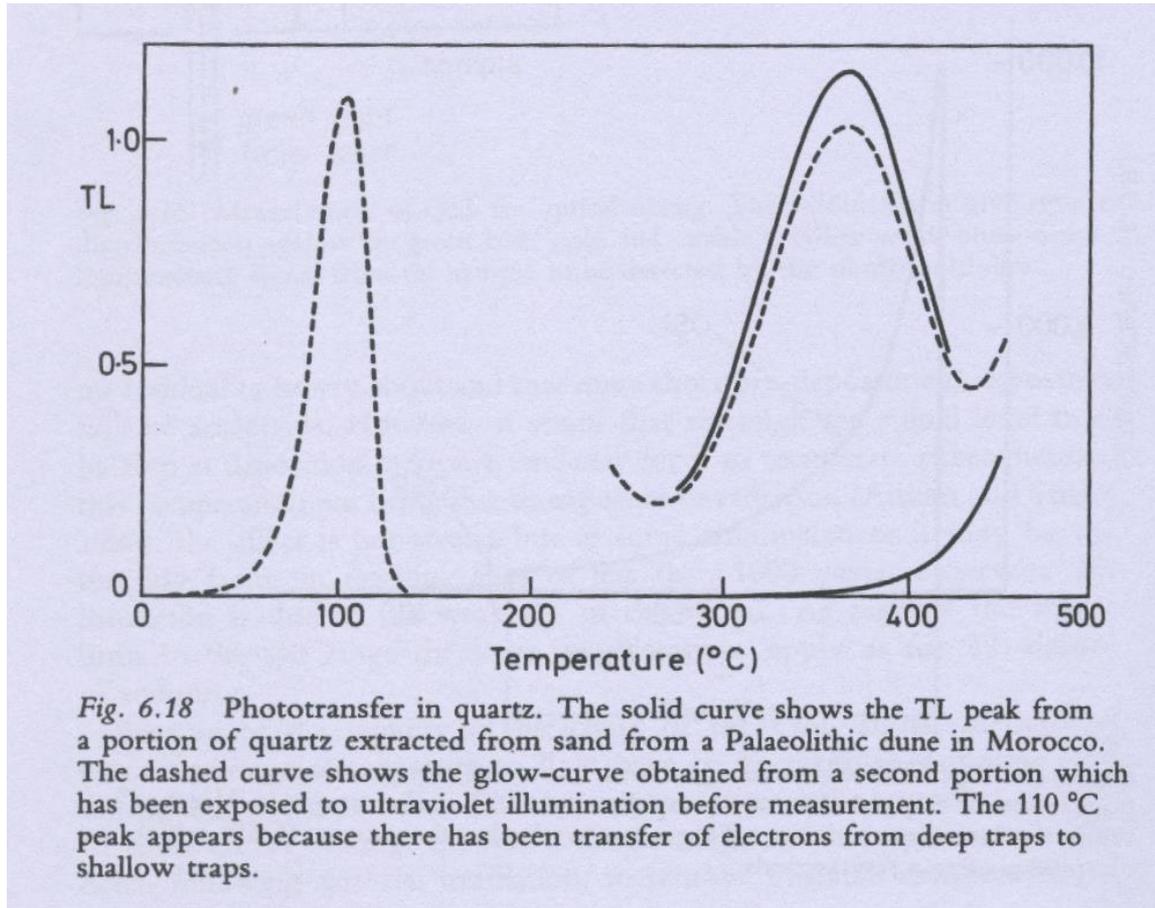
Dato che non è necessario scaldare il materiale a 400 °C come nella TL, si possono datare materiali di origine organica.



Si può anche misurare la debole luminescenza emessa dopo lo spegnimento della sorgente laser: OSP, fosforescenza stimolata otticamente.

La scelta della frequenza laser eccitatrice e della potenza è libera e va ottimizzata per ogni materiale. Si usano laser visibili o IR.

## TERMOLUMINESCENZA FOTO-TRASFERITA (PTTL)



Alcuni elettroni strappati dalle trappole dai fotoni laser, invece di ricombinare emettendo fotoni di luminescenza, possono essere catturati da una trappola meno profonda. La PTTL è proporzionale al numero di trappole occupate e può quindi essere usata per determinare la paleodose e quindi l'età.

# Thermoluminescence of simulated interstellar matter after gamma-ray irradiation

## Forsterite, enstatite and carbonates

K. Koike<sup>1</sup>, M. Nakagawa<sup>1</sup>, C. Koike<sup>2</sup>, M. Okada<sup>3</sup>, and H. Chihara<sup>4,2</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Education, Kagawa University, Takamatsu 760-8522, Japan  
e-mail: koike@ed.kagawa-u.ac.jp

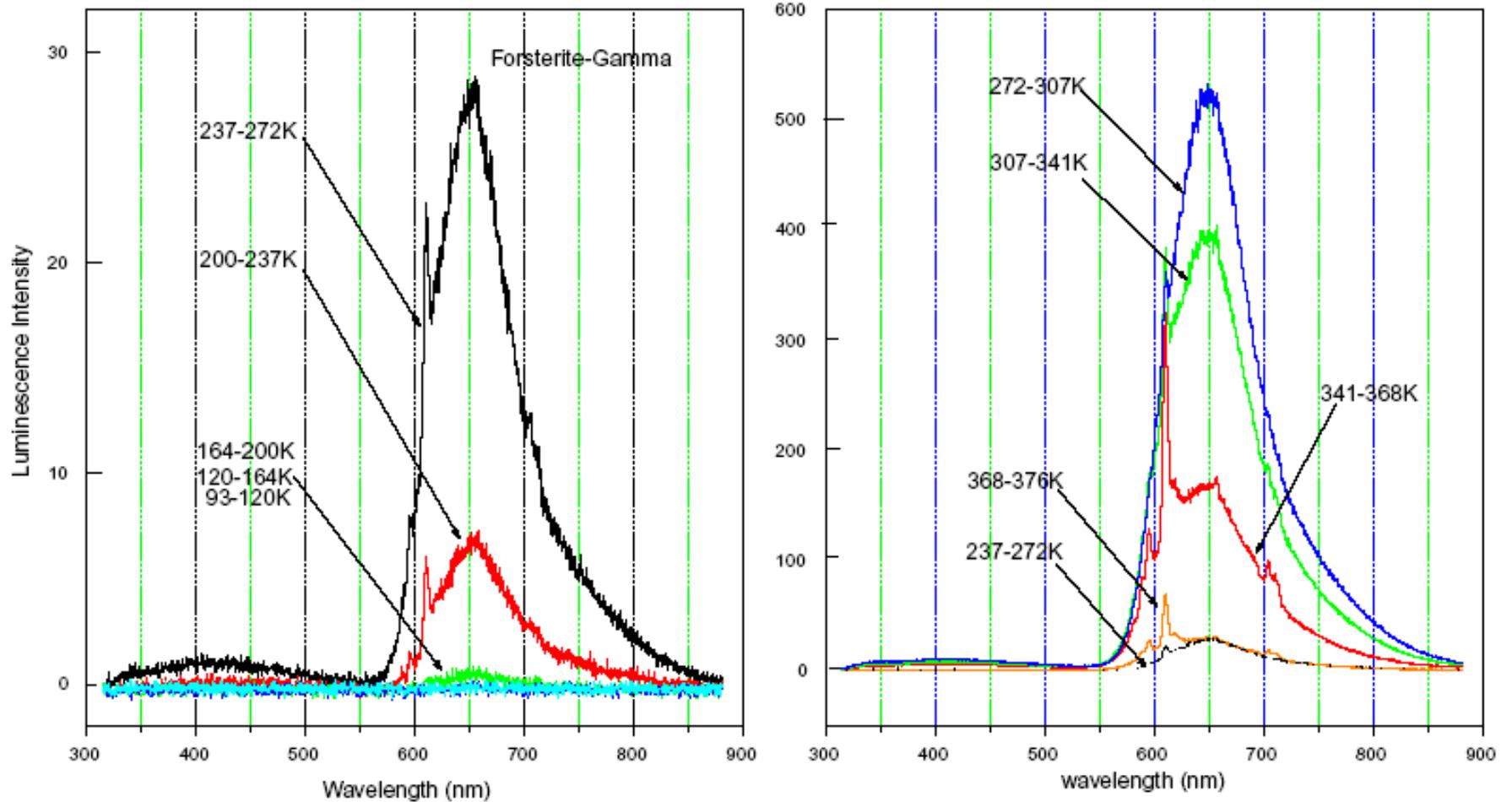
<sup>2</sup> Kyoto Pharmaceutical University, Kyoto 607-8412, Japan

<sup>3</sup> Research Reactor Institute, Kyoto University, Kumatori 590-0499, Japan

<sup>4</sup> Department of Earth and Space Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-0043, Japan

Received 22 June 2001 /Accepted 9 April 2002

**Abstract.** Interstellar matter is known to be strongly irradiated by cosmic radiation and several types of cosmic ray particles. Simulated interstellar matter, such as synthesized forsterite ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), enstatite ( $\text{MgSiO}_3$ ) and magnesite ( $\text{MgCO}_3$ ), has been irradiated with  $^{60}\text{Co}$  gamma-rays in liquid nitrogen, and also irradiated with fast neutrons at 10 K and 70 K by making use of the low-temperature irradiation facility of the Kyoto University Reactor (KUR-LTL. Maximum fast neutron dose is  $10^{17} n_f/\text{cm}^2$ ). After irradiation, samples are stored in liquid nitrogen for several months to allow the decay of induced radioactivity. We measured the luminescence spectra of the gamma ray irradiated samples during warming to 370 K using a spectrophotometer. For the forsterite and magnesite, the spectra exhibit a rather intense peak at about 645–655 nm and 660 nm respectively, whereas luminescence scarcely appeared in the natural olivine sample. The spectra of forsterite is very similar to the ERE of the Red Rectangle.



**Fig. 1.** Thermoluminescence spectra of forsterite ( $Mg_2SiO_4$ ) single crystals. The left figure corresponds to 93–272 K and the right figure 272–376 K.

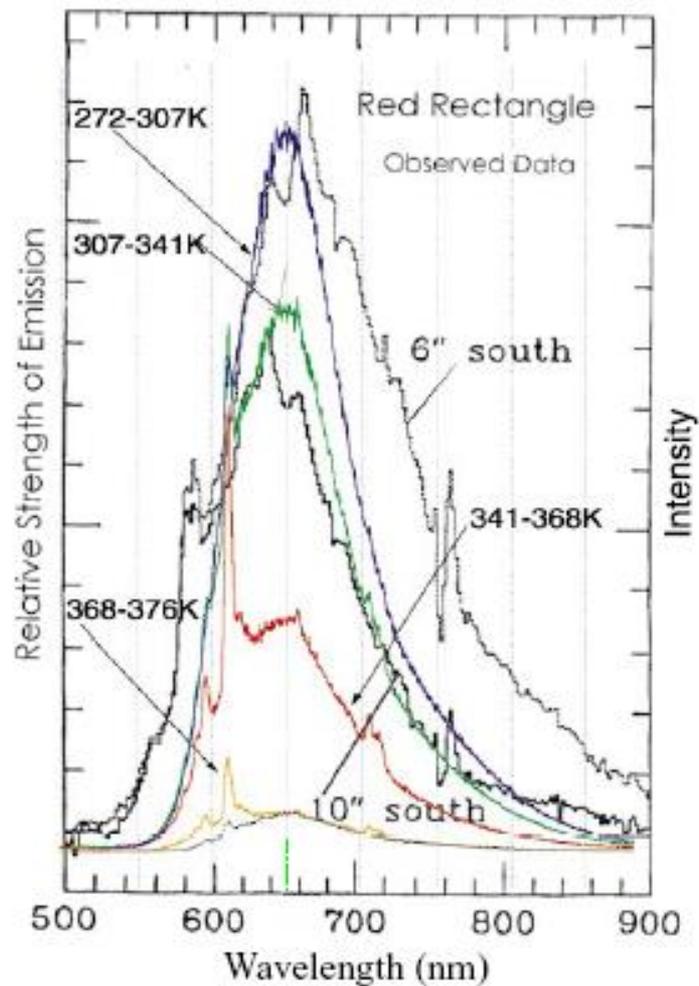
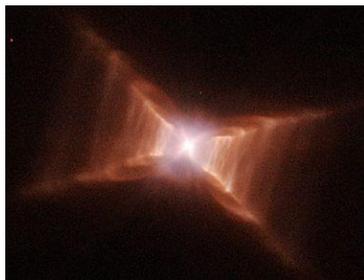


Fig. 7. Comparison with Observation Data of Red Rectangle Spectrum (From Witt & Boroson 1990) and Forsterite Spectrum (the right-side of Fig. 1).



Hubble Space Telescope WFC2 image of the Red Rectangle Nebula

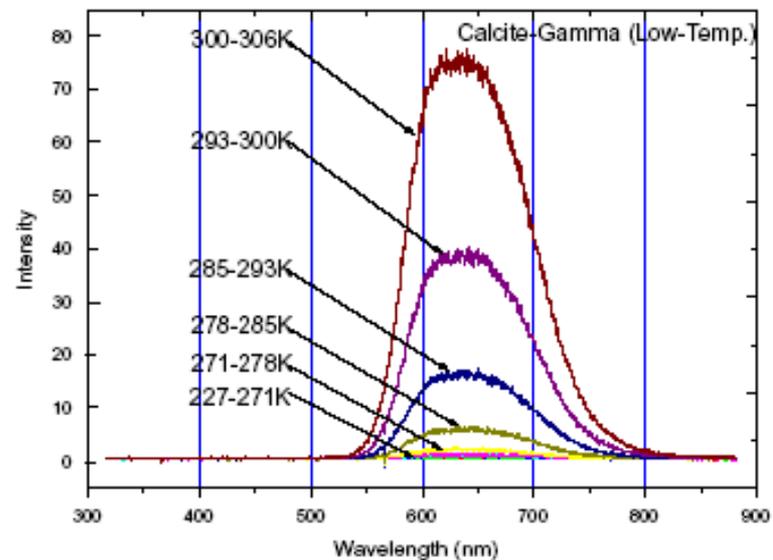


Fig. 8. Typical thermoluminescence spectrum of calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) at 227–300 K. The peak of  $\text{CaCO}_3$  is at about 640 nm.

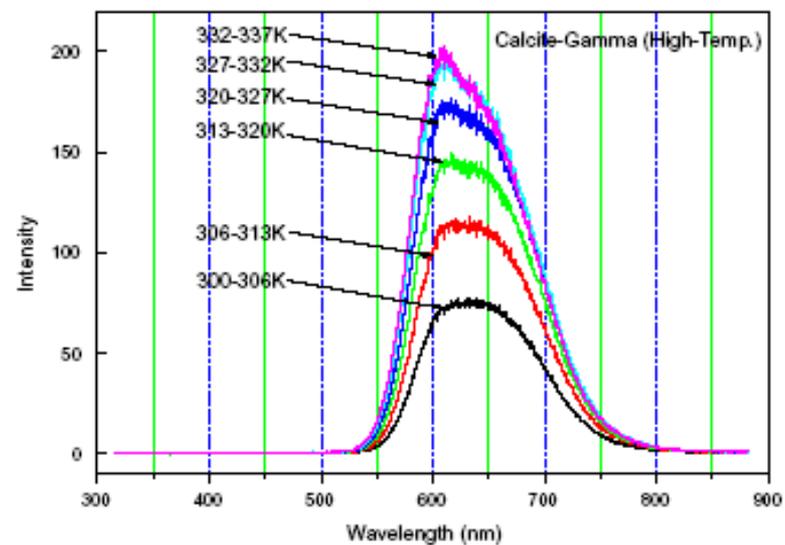


Fig. 9. Typical thermoluminescence spectrum of calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) at 300–337 K. The peak shifts towards 600 nm.