

## IL CARBONIO-14 E LE DATAZIONI ARCHEOLOGICHE

Marco Lazzati, 2004

ver. 7, maggio 2014

*Si propone qui con maggior dovizia di testo il contenuto dell'omonima presentazione.*

*Il file PDF col presente testo si trova in <<http://www.lazzatim.net>> (sezione Pubblicazioni).*

### Premessa

Durante conferenze di carattere archeologico o che semplicemente trattassero il tema delle datazioni radiocarboniche mi è capitato a volte di notare notevoli incomprensioni tra il pubblico e i relatori, a causa di una conoscenza molto superficiale di questa metodica.

Se da una parte il fisico nucleare conosce benissimo il meccanismo del decadimento “beta” del radiocarbonio, dall'altra l'archeologo sa trarre importanti conclusioni dai risultati delle datazioni ottenuti dai laboratori specializzati, oltre a prestare particolare attenzione alle modalità di prelievo dei campioni da datare.

A volte tuttavia emerge una conoscenza solo approssimativa delle modalità di analisi, delle varie fonti di errore e delle metodiche di correzione degli stessi.

Naturalmente molti archeologi conoscono bene l'argomento, tuttavia difficilmente lo trattano in pubblico, per cui gran parte delle persone che assistono a presentazioni che coinvolgano le datazioni radiocarboniche restano spesso fuorviate da obiezioni più o meno sensate oppure da risposte incomplete o troppo sintetiche.

Per questo motivo, sfruttando anche la mia passata esperienza di radiochimico<sup>1</sup>, ho da tempo preparato sull'argomento alcune *slides* di presentazione da eventualmente associare (qualche giorno prima o qualche giorno dopo, col consenso dei relatori) a conferenze che coinvolgessero la tematica in questione; ora ho pensato di approfondire il tutto in questo testo (file PDF) pubblicato sul mio sito Internet, a disposizione di tutti.

Al tema principale (datazioni radiocarboniche) ho anteposto una breve introduzione ai concetti di stratigrafia archeologica e di datazione relativa, mentre alla fine ho inserito poche elementari informazioni su altri due metodi di datazione utilizzati in archeologia: la dendrocronologia e la termoluminescenza.



Scavo stratigrafico di un castelliere preistorico

<sup>1</sup> Ho maneggiato per sei anni carbonio-14 per “marcare” molecole da utilizzare in esperimenti biologici, pur non avendo mai eseguito datazioni radiocarboniche.

### **Datazioni relative e assolute. Sequenze stratigrafiche**

La moderna **Stratigrafia Archeologica**, che si è pienamente affermata soprattutto nella seconda metà del XX secolo come sviluppo dell'opera pionieristica degli archeologi inglesi <sup>2</sup>, permette di ricostruire cronologicamente la sequenza degli eventi che hanno portato un sito dalle sue origini allo stato attuale.

Si tratta di **mettere in luce, documentare** (con descrizioni, rilievi quotati, disegni e/o foto) e infine **asportare i singoli strati**, praticamente **nell'ordine inverso rispetto a quello con cui si sono formati**, raccogliendo gli eventuali **reperti** in essi contenuti.

Si individuano entità omogenee per **composizione, consistenza e colore** che rappresentano un "momento" particolare dell'evoluzione del sito e che prendono il nome di **Unità Stratigrafiche (US)**.

Le US possono rappresentare degli strati veri e propri, aventi consistenza materiale, come per esempio un muro, un crollo, un pavimento in terra battuta (livello d'uso), un focolare, un piano di malta, il riempimento di una buca, e così via; in altri casi si tratta di "unità stratigrafiche negative", senza consistenza materiale, come il "taglio" di una buca (cioè la superficie stessa che la delimita). In entrambi i casi, le Unità Stratigrafiche indicano comunque **una particolare azione**, che ha provocato **accumulo o asportazione di materiale**.

A ogni US viene assegnato un numero progressivo (univoco all'interno dello scavo) e le viene associata una **scheda** (individuata dal numero di US) che descrive nei dettagli l'Unità Stratigrafica in questione; eventuali reperti vengono conservati in contenitori (sacchetti, scatole) identificati dal numero della US di appartenenza, in attesa di essere siglati.

Sulla scheda vengono poi segnati i **Rapporti Fisici** intercorrenti con le altre US con cui quella schedata si trova a contatto; possono essere del tipo:

copre...	coperto da...
taglia...	tagliato da...
riempie...	riempito da...
si appoggia a...	gli si appoggia...
si lega con... (riservato ai muri)	uguale a...

A ogni voce seguono i numeri delle eventuali Unità Stratigrafiche che hanno quel determinato tipo di Rapporto Fisico con quella schedata.

Dai Rapporti Fisici si deducono quindi i **Rapporti Stratigrafici** (o Sequenze Stratigrafiche) che possono essere del tipo:

- **anteriore a...** (deriva dai Rapporti Fisici della parte destra della tabella, tranne l'ultimo)
- **posteriore a...** (deriva dai Rapporti Fisici della parte sinistra della tabella, tranne l'ultimo)
- **coevo a...** (solo nel caso di "si lega con..." o di "uguale a...")

Nel primo caso ("anteriore a...") tra le US a contatto si indicano **solo quelle immediatamente posteriori**.

Nel secondo caso ("posteriore a...") **solo quelle immediatamente anteriori**.

Dai Rapporti Stratigrafici tra le diverse US si costruisce quindi il **Diagramma Stratigrafico (Matrix)** che rappresenta graficamente il succedersi cronologico delle Unità Stratigrafiche e quindi dei singoli eventi omogenei che hanno portato il sito al suo stato attuale.

Nell'**Appendice** è proposto un esempio schematico, inventato ma plausibile.

Applicata da doversi decenni anche alle **strutture murarie conservate in alzato**, la Stratigrafia Archeologica permette di ricostruire cronologicamente le fasi costruttive degli edifici, identificando porzioni omogenee di muratura dette **Unità Stratigrafiche Murarie (USM)** schedandole e rilevandole (graficamente e/o fotograficamente); processandole quindi come si fa per gli strati di uno scavo, con la differenza che (in genere) le USM non vengono asportate: il rilievo stratigrafico di un edificio in alzato non è quindi necessariamente distruttivo come invece lo è praticamente sempre lo scavo archeologico.

Attualmente alcuni archeologi non compilano più il *matrix* (spesso di non facile lettura) pur continuando ovviamente a registrare correttamente le sequenze stratigrafiche rilevate.

<sup>2</sup> Il concetto di stratigrafia proviene dalla Geologia, che lo utilizza da qualche secolo; penetrato timidamente anche nell'Archeologia, si è affermato solamente nel XX secolo a opera di archeologi inglesi: inizialmente si basava soprattutto sull'osservazione delle sezioni create dallo scavo di quadranti (Wheeler); in seguito si è privilegiata la documentazione degli strati messi in luce e asportati in estensione (Barker, Harris). In Italia, salvo pregevoli eccezioni (Brea, Lamboglia), il metodo stratigrafico si è diffuso con molto ritardo.

Le singole Unità Stratigrafiche vengono poi raggruppate in **attività, fasi e periodi**<sup>3</sup> che illustrano l'evoluzione temporale del sito o del monumento.

La Stratigrafia Archeologica fornisce in ogni caso solamente **datazioni relative**, indicando in quale ordine si sono verificati gli eventi, senza dirci tuttavia “quando” questi hanno avuto luogo.

Per avere delle **datazioni assolute**, occorre quindi poter datare almeno alcune tra le varie Unità Stratigrafiche individuate: quelle comprese cronologicamente tra due US datate, anche in assenza di una loro datazione specifica, avranno comunque un *range* temporale entro il quale essere collocate.

Diventa perciò basilare la datazione assoluta di alcune Unità Stratigrafiche.

Ciò può essere fatto grazie ai cosiddetti “**elementi datanti**” contenuti negli strati.

La regola generale assicura che una US viene datata grazie **al più recente degli elementi datanti stratigraficamente affidabili** presenti in essa, che stabilisce il *terminus post quem* per l'Unità Stratigrafica cui appartiene. Un reperto è stratigraficamente affidabile quando è sicura la sua **originale appartenenza** allo strato stesso, cioè quando non c'è evidenza o forte sospetto che vi sia finito successivamente per cause umane (buca, aratura, errori durante lo scavo) o naturali (grosse radici, fenomeni idrogeologici). Bisogna cioè assolutamente escludere le **intrusioni** di materiale più recente; eventuali elementi meno recenti presenti nella stessa Unità Stratigrafica, sono invece da considerarsi **residui** di materiale più antico<sup>4</sup>.

**Comunque la successione cronologica relativa degli strati è determinata dai rispettivi rapporti stratigrafici di anteriorità o posteriorità, indipendentemente dalla maggiore o minore antichità dei reperti contenuti** (che possono infatti essere anche il risultato di residui o intrusioni).

Tra gli elementi datanti, possiamo citare le **monete** (dato il loro breve periodo di validità, anche se occorre prestare attenzione al riciclo di vecchi esemplari o alla loro possibile tesaurizzazione), le **fibule** e altri **ornamenti** (visto che seguivano la moda e quindi cambiavano abbastanza rapidamente), le **ceramiche tipiche** di un periodo (per lo stesso motivo), le **armi**, e così via.

Per gli **edifici in alzato**, si possono trarre indicazioni (quasi mai prove!) dalla **forma e dimensione delle aperture (cronotipologia)**, dalla lavorazione della pietra, dallo stile architettonico e decorativo; più sicura è la **mensiocronologia** applicata ai **laterizi** (soprattutto medievali e post-medievali) che venivano prodotti in misure standardizzate che variavano nel tempo, a volte anche a causa di piccole progressive frodi.

Qualche volta si ha la fortuna di trovare architravi o chiavi di volta datate, o documenti (in particolare per le epoche più recenti) che datano con precisione la costruzione o ristrutturazione dell'edificio.

E' quasi superfluo ripetere che le datazioni basate esclusivamente su fattori formali, predilette un tempo dagli storici dell'arte e basate spesso su sensazioni “che intendere non può chi non le prova”, mancano quasi sempre della necessaria oggettività e riproducibilità.

A partire dalla metà del XX secolo, sono state comunque approntate delle **tecniche di datazione assoluta** basate su **misure fisiche**, che permettono da una parte di verificare datazioni ottenute con criteri tipologici, dall'altra di poter collocare cronologicamente strati e/o strutture prive di elementi datanti, quali tombe senza corredo, resti animali o vegetali, carboni, cocci ceramici difficilmente classificabili, strutture lignee.

Tra queste tecniche, le più utilizzate sono:

- il **radiocarbonio** (usato per datare materiale organico, derivato da esseri viventi; a volte anche le malte);
- la **dendrocronologia** (usata per datare palificazioni o travature lignee);
- la **termoluminescenza** (usata soprattutto per datare ceramiche e laterizi).

<sup>3</sup> Spesso si usa genericamente il termine “fase” per indicare sia le attività, sia le fasi, sia i periodi.

<sup>4</sup> Come è ovvio, durante la sua formazione, **uno strato non può conglobare materiale non ancora esistente**, per cui viene datato dai reperti più recenti, purché stratigraficamente affidabili. L'eventuale presenza di residui più antichi (finiti nello strato durante la sua formazione o accidentalmente penetrativi in epoche successive, magari durante lo scavo stesso) non disturba più di tanto, in quanto la datazione viene effettuata basandosi sui reperti meno antichi. **Sono perciò le intrusioni di materiale più recente a dover essere sempre escluse.**

Per questo, quando si pulisce uno strato, occorre “grattarlo” bene: meglio “mangiarsene” un pochino (ma non troppo!) piuttosto che lasciarvi tracce di quello soprastante più recente.

## Datazioni radiocarboniche

La tecnica del **radiocarbonio** ( $^{14}\text{C}$  o carbonio-14)<sup>5</sup> permette di datare **qualsiasi materiale di origine organica**, cioè che derivi da qualcosa che sia stato vivo, come ossa, legno, stoffa, carta, semi, polline, pergamena e pellame in genere, carboni [non fossili ovviamente!], tessuti e fluidi biologici, risalendo così all'**epoca della morte dell'individuo da cui proviene il campione**, purché non siano passati più di 60.000 anni<sup>6</sup>.

Teoricamente è possibile datare anche la **malta**: quando la calce fa presa, assorbe  $\text{CO}_2$  (biossido di carbonio, detto anche anidride carbonica) dall'aria, il cui carbonio è coevo al momento stesso della presa. Tuttavia vi sono diversi fattori che possono rendere problematica tale datazione: da una parte la calce potrebbe contenere tracce di carbonato di calcio antico di milioni di anni, proveniente da una non perfetta cottura del calcare di partenza, che tenderebbe quindi a "invecchiare" artificialmente la malta; per contro quest'ultima potrebbe avere scambiato (per un fenomeno simile a quello del carsismo) parte del proprio carbonio con quello più moderno contenuto (sotto forma di acido carbonico) nell'acqua piovana a cui la malta stessa è rimasta esposta, tendendo così a "ringiovanirla". Queste perplessità mi avevano indotto a non parlare della datazione radiocarbonica delle malte; tuttavia, mediante sofisticati metodi analitici, è oggi possibile verificare sul campione l'entità di questi fenomeni, rendendo quindi la datazione delle malte più attendibile.

Il metodo di **datazione al radiocarbonio** si basa sul **lento decadimento del  $^{14}\text{C}$**  (isotopo radioattivo del carbonio) che costituisce quindi un ottimo "orologio" archeologico; tale metodo fu messo a punto e pubblicato tra il 1947 e il 1949 da un *team* di chimici dell'Università di Chicago diretti da **Willard Libby**, che per questo ebbe il premio Nobel nel 1960.

### Le prime datazioni radiocarboniche si ebbero perciò a partire dal 1950.

Nonostante col passare del tempo ci si sia resi conto che i presupposti su cui si basava il metodo di Libby erano veri solo in prima approssimazione, la Comunità Scientifica ha comunque deciso di continuare a eseguire le datazioni secondo tali assunti, ottenendo così una "**datazione radiocarbonica convenzionale**" (**CRA**)<sup>7</sup>. Tale datazione, fornita dai laboratori, viene poi sottoposta a una **calibrazione**, al fine di ottenere la data "reale" di calendario, confrontando la datazione convenzionale con quelle ottenute da campioni di età nota<sup>8</sup>.

La **data calibrata**, soprattutto per certi periodi, si discosta notevolmente (anche di parecchi secoli) da quella convenzionale e va considerata come **la miglior stima della data "vera"**.

La datazione radiocarbonica convenzionale (*conventional radiocarbon age* o *uncalibrated radiocarbon age*), non calibrata, è normalmente espressa in anni **BP** (*Before Present*, calcolati a ritroso a partire dal **1950**)<sup>9</sup> e **deve essere sempre pubblicata**, insieme a quella calibrata, nelle relazioni scientifiche, sia perché "confrontabile" con quelle ottenute agli inizi dell'applicazione del metodo (quando non si effettuava ancora la calibrazione) sia perché più vicina ai *raw data* ("dati grezzi") in quanto non ancora manipolata statisticamente tramite il processo di calibrazione<sup>10</sup>.

La **datazione calibrata** è invece normalmente espressa come data di calendario (*calendar age*) in anni **BC** (*Before Christ*) o **AD** (*Anno Domini*) a seconda che si tratti di anni prima o dopo Cristo.

Prima di addentrarci nelle metodologie e tecniche di datazione col radiocarbonio, occorre comunque definire alcuni concetti generali non sempre ben noti al grande pubblico.

<sup>5</sup> La grafia ufficiale per indicare il radiocarbonio è " $^{14}\text{C}$ ", ma per ragioni tipografiche si usano spesso anche "carbonio-14", "C14", "C-14".

<sup>6</sup> Dopo tale periodo, il  $^{14}\text{C}$  residuo è talmente esiguo da non permettere misure attendibili neppure con le tecniche più sofisticate.

<sup>7</sup> Per "datazione radiocarbonica convenzionale" (*Conventional Radiocarbon Age*, **CRA**; oggi spesso chiamata più propriamente "*Uncalibrated radiocarbon Age*") si intende quella fornita direttamente dai laboratori (e quindi non ancora calibrata) calcolata secondo le "raccomandazioni" di Stuiver e Polach (1977) e basata sui presupposti di Libby, presi convenzionalmente come esatti, con l'eccezione del "frazionamento isotopico" (v. oltre) che viene subito corretto in base a misure effettuate sul campione: quindi non è altro che un **datazione corretta C-13 e non calibrata**.

Alcuni autori di lingua italiana usano (secondo me impropriamente) il termine "datazione convenzionale" riferito a quella ottenuta mediante la più tradizionale tecnica radiometrica, in contapposizione alla più moderna spettrometria di massa con acceleratore (v. oltre).

<sup>8</sup> La calibrazione può essere effettuata dal laboratorio oppure dal cliente stesso, mediante *software* specializzati.

<sup>9</sup> È stato scelto il 1950 come data di riferimento per contare gli anni BP (*before present*) in quanto praticamente da quell'anno si è cominciato a datare con il metodo del radiocarbonio.

<sup>10</sup> Avere a disposizione la datazione non calibrata (datazione radiocarbonica convenzionale) dà inoltre la possibilità di rieseguire anche in seguito la calibrazione utilizzando curve più aggiornate.

## Atomi e isotopi

Il mondo è fatto di **atomi**, i quali sono composti da un **nucleo** intorno al quale “sciama” un certo numero di **elettroni**, particelle con carica elettrica negativa, responsabili dei legami chimici.

Il nucleo è a sua volta formato da **protoni** (con carica positiva) e **neutroni** (privi di carica).

Esistono in natura poco più di novanta tipi diversi di atomi, corrispondenti agli elementi naturali (idrogeno, ossigeno, ferro, carbonio, azoto, rame, cloro, e così via): combinandosi chimicamente tra loro, tali elementi formano tutte le sostanze dell’universo, dalle più semplici, come l’acqua o l’anidride carbonica, fino alle più complesse, come proteine, acidi nucleici e altre macromolecole organiche.

Inoltre, **tutte le sostanze organiche contengono carbonio**.

**Un elemento si distingue da un altro per il numero di protoni del suo nucleo** (che è identico in tutti gli atomi di quel dato elemento).

Così tutti gli atomi di idrogeno hanno un protone nel nucleo, tutti quelli di elio ne hanno due..., tutti quelli di carbonio ne hanno sei, tutti quelli di azoto ne hanno sette... e così via, per tutti gli elementi.

Il numero di neutroni invece può variare da atomo ad atomo in seno a uno stesso elemento: varia così il numero totale di particelle del nucleo, definito come **numero di massa**, mentre ovviamente resta immutato il numero di protoni (**numero atomico**) che identifica ogni elemento.

Gli atomi di uno **stesso elemento**, che differiscono tra loro esclusivamente per il numero di massa, si chiamano **isotopi**, in quanto occupano lo stesso “posto” nella classificazione degli elementi chimici: gli isotopi di un elemento sono infatti **chimicamente equivalenti** tra loro<sup>11</sup>.

Per ogni elemento esiste un **isotopo più abbondante**, che comprende la maggior parte degli atomi, mentre gli altri sono presenti in piccole quantità.

Per quanto riguarda il **carbonio**, esistono in natura tre isotopi: il 99% degli atomi di carbonio è costituito da <sup>12</sup>C (carbonio-12), circa l’1% da <sup>13</sup>C (carbonio-13) e solamente poco più di **un atomo ogni mille miliardi è di <sup>14</sup>C** (carbonio-14)<sup>12</sup>.

PRINCIPALI ISOTOPI DEL CARBONIO		
carbonio-12 <i>stabile</i>	carbonio-13 <i>stabile</i>	carbonio-14 <i>radioattivo</i>
98.9%	1.1%	$1.2 \cdot 10^{-12}$
<sup>12</sup> C	<sup>13</sup> C	<sup>14</sup> C 
6 protoni 6 neutroni	6 protoni 7 neutroni	6 protoni 8 neutroni

<sup>11</sup> Gli isotopi di un elemento sono chimicamente equivalenti tra loro (reagendo allo stesso modo) ma non identici: esiste infatti una piccola differenza nella loro velocità di reazione, fenomeno che (come vedremo) conduce al cosiddetto “frazionamento isotopico”.

<sup>12</sup> Ciò vale ovviamente per uno “standard moderno” (cioè per materiale non antico); altrimenti, la frazione di <sup>14</sup>C è ancora più piccola, a causa del decadimento radioattivo.

## Decadimento radioattivo. Il caso del $^{14}\text{C}$

Alcuni isotopi, come il  $^3\text{H}$  (idrogeno-3, detto anche “trizio”), il  $^{14}\text{C}$  (carbonio-14), il  $^{131}\text{I}$  (iodio-131), il  $^{125}\text{I}$  (iodio-125), il  $^{32}\text{P}$  (fosforo-32) e tanti altri, sono **instabili** in quanto il loro nucleo prima o poi **si disintegra emettendo radiazioni**; per questo motivo sono detti **radioisotopi** o **radionuclidi**.

Il  $^{14}\text{C}$ , detto anche “radiocarbonio”, è quindi un isotopo radioattivo.

Esistono diverse modalità di decadimento radioattivo: alfa, beta+, beta-, per cattura elettronica, per fissione; durante il decadimento vengono emesse, a seconda dei casi, diversi tipi di particelle e, a volte, anche onde elettromagnetiche (raggi gamma).

Il  $^{14}\text{C}$  (come alcuni altri radionuclidi) decade secondo la modalità “**beta -**”, senza emissione di raggi gamma: **un neutrone si trasforma in un protone e un elettrone**, che viene espulso dal nucleo sotto forma di **radiazione beta**. Il nucleo si trova così con un neutrone in meno e un protone in più, cioè con **7 protoni e 7 neutroni**.

**In seguito alla disintegrazione, il  $^{14}\text{C}$  si trasforma perciò in  $^{14}\text{N}$  (azoto-14, stabile e non radioattivo) con l'emissione di un elettrone (radiazione beta)** <sup>13</sup>.

La **disintegrazione** di un nucleo radioattivo è un **fatto statistico** e segue le regole dei fenomeni casuali: non possiamo in nessun modo sapere quando un nucleo radioattivo si disintegrerà.

Tuttavia, anche in presenza di frazioni di milligrammi di sostanza e pur tenendo conto della rarità di alcuni radioisotopi, abbiamo sempre a che fare con migliaia, milioni, se non miliardi di atomi <sup>14</sup>, per cui possiamo statisticamente sapere con buona precisione **quanti** (anche se non quali!) di essi **si disintegreranno in un certo intervallo di tempo**.

Si definisce **radioattività** o, più semplicemente, **attività** di una sorgente radioattiva il **numero di disintegrazioni** che avvengono in seno a essa **nell'unità di tempo**.

L'unità ufficiale di radioattività è il **Bequerel**, che corrisponde a **una disintegrazione per secondo (1 dps)** <sup>15</sup>.

Poiché si tratta di un fenomeno statistico, il numero di disintegrazioni (e, quindi, l'attività) è proporzionale al numero di nuclei radioattivi presenti. Per questo si esprime normalmente la **radioattività specifica**, cioè riferita all'unità di materia (per esempio: dps/mg o dpm/mg; oppure dps/mmol o dpm/mmol) <sup>16</sup>.

Data una sorgente radioattiva che non scambi materia con l'esterno (“sorgente sigillata”) mano a mano che i nuclei si disintegrano, il loro numero diminuisce, per cui cala anche la probabilità di disintegrazioni successive; pertanto **la radioattività diminuisce di pari passo con la concentrazione dei nuclei radioattivi**.

La “velocità” con cui decade un radioisotopo varia quindi nel tempo: man mano che diminuisce la sua concentrazione, diminuisce anche la velocità con cui si disintegra, per cui il **decadimento di un radioisotopo segue una curva di tipo esponenziale**.

Per fenomeni di questo tipo, si individua una **costante** che rappresenta il tempo necessario perché decada la metà dei nuclei radioattivi presenti: tale costante viene definita **tempo di dimezzamento ( $t_{1/2}$ )** detto anche **emivita** e varia da radioisotopo a radioisotopo: per esempio il  $^3\text{H}$  dimezza in circa 12 anni, il  $^{32}\text{P}$  in 14 giorni, il  $^{131}\text{I}$  in 8 giorni, e così via.

Il  $^{14}\text{C}$  ha un tempo di dimezzamento di 5730 anni <sup>17</sup>.

Il fatto che il  $^{14}\text{C}$  abbia un tempo di dimezzamento di alcune migliaia di anni, fa sì che possa (come vedremo) essere utilizzato come ottimo “orologio” per le datazioni archeologiche.

---

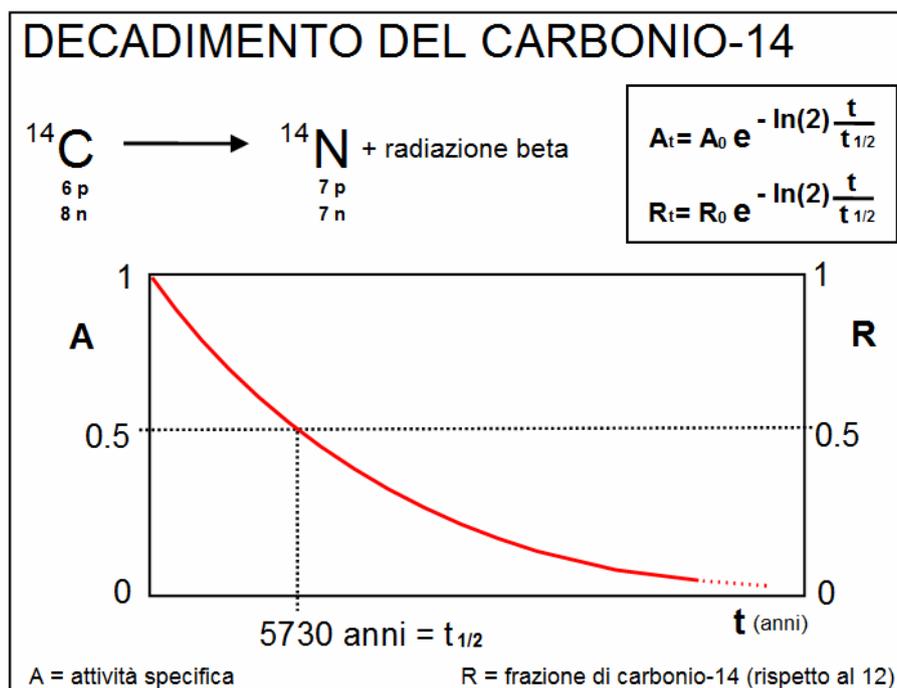
<sup>13</sup> In realtà, nel decadimento “beta -” viene emesso anche un antineutrino, che comunque trascureremo in quanto difficilmente rivelabile e comunque non utilizzato ai fini della datazione.

<sup>14</sup> Un milligrammo di carbonio puro “moderno” contiene circa 50 milioni di atomi di  $^{14}\text{C}$ .

<sup>15</sup> Si usa spesso anche il **dpm** (disintegrazioni per minuto: 1 Bequerel = 60 dpm) mentre nei laboratori di radiochimica, per ragioni storiche, vengono spesso utilizzati ancora i sottomultipli del **Curie**: millicurie, microcurie, nanocurie, picocurie (1 Curie =  $37 \cdot 10^9$  Bequerel).

<sup>16</sup> La *mmol* (“millimole”) è la millesima parte della “mole” e corrisponde a un numero di milligrammi pari al peso molecolare della sostanza in questione. Una mole di una qualsiasi sostanza contiene lo stesso numero di molecole (costante di Avogadro =  $6,022 \cdot 10^{23}$ ).

<sup>17</sup> Questo è il valore attualmente ritenuto corretto (detto “ $t_{1/2}$  di Cambridge”) e che differisce da quello (**5568** anni) calcolato a suo tempo da Libby (detto appunto “ $t_{1/2}$  di Libby”). Scoperto l'errore, la Comunità Scientifica ha deciso di utilizzare ancora (insieme ad altre assunzioni non esatte) il valore “errato” di Libby nel calcolo della “datazione radiocarbonica convenzionale” per omogeneità con le prime datazioni, dato che comunque anche **questo errore sistematico viene poi automaticamente corretto in fase di calibrazione**.



Le formule nel riquadro in alto a destra nella figura soprastante esprimono l'andamento esponenziale nel tempo della **radioattività specifica (A)** e della **frazione (R)** di  $^{14}\text{C}$  in seguito al decadimento radioattivo<sup>18</sup>.

L'attività specifica è infatti direttamente proporzionale alla frazione di radioisotopo presente, per cui le **due grandezze decrescono simultaneamente nel tempo**.

### Ciclo radiochimico del $^{14}\text{C}$

Salvo fluttuazioni di cui occorrerà tener conto in fase di calibrazione, la frazione di  $^{14}\text{C}$  nell'atmosfera terrestre è approssimativamente costante.

È ovvio quindi che, visto che esiste un decadimento, deve necessariamente esistere anche una "fonte" da cui "scaturisce" continuamente "nuovo" radiocarbonio.

Tale "fonte" è costituita dal bombardamento subito dall'atmosfera terrestre a opera dei raggi cosmici.

L'atmosfera, composta per circa il 79% di azoto ( $\text{N}_2$ ) è continuamente bombardata dai raggi cosmici che producono **neutroni**; quando un neutrone "colpisce" il nucleo<sup>19</sup> di un atomo di azoto, ne espelle un protone e vi rimane al suo posto: dalla situazione di **7 protoni e 7 neutroni** (azoto-14, di per sé stabile) si passa così a quella di **6 protoni e 8 neutroni** ( $^{14}\text{C}$ , radioattivo)<sup>20</sup>.

A seguito dei raggi cosmici si ha nell'atmosfera la continua trasformazione di atomi di azoto in atomi di radiocarbonio.

Appena formatosi, il  $^{14}\text{C}$  reagisce con l'ossigeno atmosferico trasformandosi in biossido di carbonio ( $^{14}\text{CO}_2$ , anidride carbonica) radioattivo, che va a mescolarsi con quello composto da carbonio stabile ( $^{12}\text{CO}_2$  e  $^{13}\text{CO}_2$ ).

Data la relativa costanza del flusso cosmico, la velocità con cui il  $^{14}\text{C}$  si forma è, in prima approssimazione, pure costante. Poiché invece il decadimento è funzione della frazione di isotopo radioattivo presente, si arriva così a un **equilibrio**: la frazione di  $^{14}\text{C}$  si stabilizza su di un valore tale che **"tanto ne decade quanto se ne forma"**<sup>21</sup>.

Tale equilibrio si ha con una **frazione di  $^{14}\text{C}$**  (sotto forma di  $^{14}\text{CO}_2$ ) **uguale a  $1.2 \cdot 10^{-12}$** .

<sup>18</sup> Con "frazione" (ratio) di  $^{14}\text{C}$  si intende normalmente la frazione di questo isotopo rispetto al  $^{12}\text{C}$ , cioè  $R = [^{14}\text{C}] / [^{12}\text{C}]$ .

<sup>19</sup> Sarebbe più corretto dire che il neutrone colpisce la "sezione d'urto" del nucleo, che varia a seconda dell'energia del neutrone stesso.

<sup>20</sup> Esistono in realtà altre reazioni nucleari nell'atmosfera, causate dai neutroni, che producono  $^{14}\text{C}$ , tuttavia sono trascurabili rispetto a quella principale sopra indicata. Inoltre ciò che diremo è indipendente da cosa abbia generato il  $^{14}\text{C}$ .

<sup>21</sup> Infatti, se il  $^{14}\text{C}$  decadde più velocemente di quanto non si formi, allora tenderebbe a diminuire, ma, così facendo, rallenterebbe il suo ritmo di decadimento (che è proporzionale alla quantità di isotopo presente); viceversa, se decadde più lentamente, tenderebbe ad accumularsi e quindi accelererebbe il suo ritmo di decadimento: **si arriva inevitabilmente a un equilibrio**.

In realtà, come vedremo, il **flusso di radiazione cosmica** ha avuto nel passato **forti fluttuazioni**, il che (insieme ad altri fenomeni di minore entità) ha comportato **una sensibile variazione della frazione di  $^{14}\text{C}$  nell'atmosfera durante i millenni**: questo è il principale (ma non unico) motivo per cui **si devono calibrare le datazioni radiocarboniche convenzionali**.

Un discorso a parte va comunque fatto per il XX secolo, come vedremo parlando degli “standard moderni”.

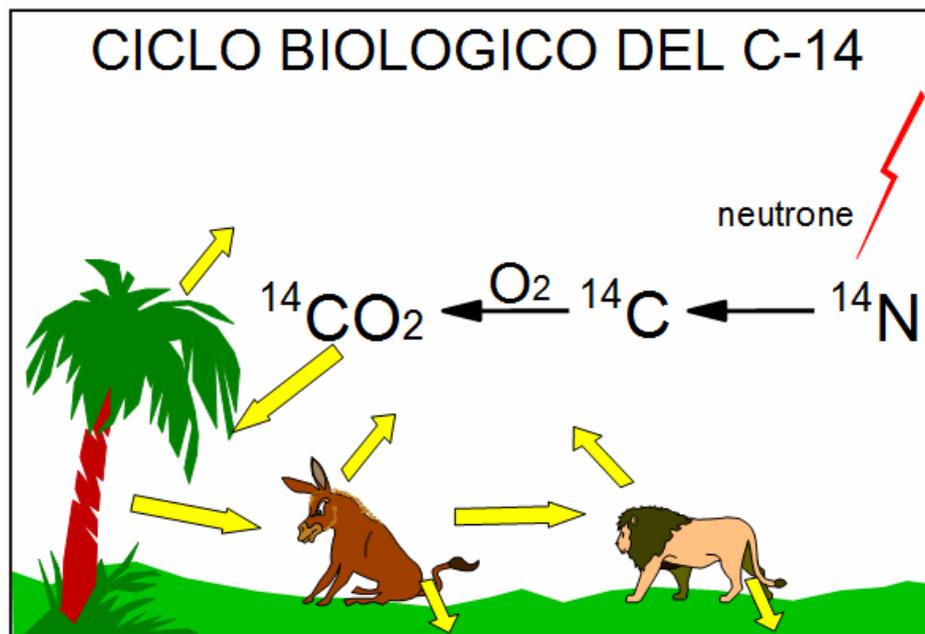
Comunque, dati i continui rimescolamenti dell'atmosfera, la frazione di  $^{14}\text{C}$  è praticamente la stessa a tutte le latitudini e longitudini terrestri.

### Ciclo biochimico del $^{14}\text{C}$

**Tutti i sistemi viventi contengono carbonio**, che è il principale costituente delle sostanze organiche.

Finché un individuo è vivo, scambia continuamente materia (e quindi anche carbonio) con l'esterno: le piante verdi assimilano anidride carbonica dall'atmosfera con la fotosintesi clorofilliana; gli erbivori mangiano le piante, ma vengono spesso a loro volta mangiati dai carnivori; inoltre piante, erbivori e carnivori respirano (emettendo anidride carbonica) inoltre gli animali producono escrementi.

Per questo motivo esiste un **sostanziale equilibrio tra la frazione di  $^{14}\text{C}$  dell'atmosfera e quella presente negli esseri viventi**: infatti le molecole contenenti i diversi isotopi del carbonio, reagiscono in maniera del tutto analoga, essendo chimicamente equivalenti.



**Perciò la frazione di  $^{14}\text{C}$  negli esseri viventi è pressoché la stessa di quella atmosferica** <sup>22</sup>.

**Quando un individuo muore**, se non ci sono inquinamenti, non scambia più carbonio con l'ambiente, per cui **il suo  $^{14}\text{C}$  comincia a diminuire** (con un ritmo noto) **a causa del decadimento radioattivo**, non venendo più reintegrato dall'esterno.

Da cui la possibilità di datare reperti di origine organica in base alla diminuzione della frazione di  $^{14}\text{C}$ .

Come già accennato, poiché la malta quando fa presa assorbe anidride carbonica, anch'essa può essere datata col metodo del radiocarbonio, purché si approntino particolari provvedimenti per contrastare le due principali fonti di errore: la presenza di residui di calcare antico nella calce di partenza e la ricristallizzazione del carbonato di calcio esposto all'acqua piovana che contiene acido carbonico “moderno”.

<sup>22</sup> In realtà, come già accennato, esistono lievi differenze nella composizione isotopica degli esseri viventi, a causa del “frazionamento isotopico” di cui ci accingiamo a parlare.

### Frazionamento isotopico e “correzione C13”

Sappiamo che gli **isotopi** di un elemento sono chimicamente equivalenti tra loro, nel senso che reagiscono allo stesso modo, dando luogo agli stessi prodotti; tuttavia, a causa della diversa massa dei loro nuclei, **presentano lievissime differenze nella velocità di reazione**.

Poiché durante le trasformazioni biochimiche (fotosintesi, metabolismo) che hanno luogo negli esseri viventi, reagisce solo una certa percentuale di atomi, fino al raggiungimento dell'equilibrio chimico, accade che nei prodotti di reazione tende a crescere la concentrazione degli isotopi più “veloci” a reagire, a discapito di quelli più “lenti”.

Questo fenomeno, noto come **frazionamento isotopico**, porta quindi a una **variazione della frazione di  $^{14}\text{C}$**  negli esseri viventi tra di loro e rispetto all'atmosfera; se non si tiene conto di ciò, la datazione radiocarbonica risulta falsata, poiché, nel campione da analizzare, la frazione di  $^{14}\text{C}$  residuo non è determinata solo dal tempo trascorso dopo la morte (decadimento radioattivo) ma anche dall'entità del frazionamento isotopico.

Fortunatamente è possibile correggere questo errore misurando la **frazione  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$**  nel campione da datare: essendo tali isotopi stabili, una loro variazione rispetto al valore atteso è dovuta esclusivamente al frazionamento isotopico, che può così essere quantificato.

Si definisce “ **$\delta^{13}\text{C}$** ” (“delta-C13”) la variazione (espressa in “per mille”) della frazione  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  del campione in esame rispetto a quella dello standard internazionale **VPDB** (*Vienna Pee Dee Belemnite*) costituito da carbonato di calcio fossile<sup>23</sup>.

**E' stato inoltre verificato sperimentalmente che l'entità del frazionamento isotopico del  $^{14}\text{C}$  è il doppio di quella relativa al  $^{13}\text{C}$ .**

Il  $^{13}\text{C}$  funziona in questo caso come uno “standard interno” per valutare l'entità del frazionamento isotopico, che viene poi esteso al  $^{14}\text{C}$ .

**Il  $\delta^{13}\text{C}$  viene così usato per “normalizzare” le misure di attività specifica o della frazione  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  e ottenere quindi datazioni convenzionali corrette per il frazionamento isotopico (“corrette C13”).**

Il valore “normale” del  $\delta^{13}\text{C}$  è posto pari a -25 ‰ (“per mille”) che è il valore medio per il legno terrestre<sup>24</sup>.

L'errore indotto dal frazionamento isotopico non è in genere molto grande, ma è giusto correggerlo.

### Calcolo della data radiocarbonica convenzionale

La geniale idea di Libby si basava sui seguenti **presupposti**, che ora sappiamo essere **veri solo in prima approssimazione**:

- la frazione di  $^{14}\text{C}$  nell'atmosfera è costante ed è rimasta inalterata durante i passati millenni;
- la frazione di  $^{14}\text{C}$  nelle riserve<sup>25</sup> acquatiche è la stessa di quella atmosferica;
- la frazione di  $^{14}\text{C}$  negli esseri viventi è la stessa di quella atmosferica a causa dello scambio di carbonio attraverso la fotosintesi, la respirazione e la catena alimentare.

Combinando i precedenti assunti, Libby deduceva che:

- la frazione di  $^{14}\text{C}$  di qualsiasi essere vivente del passato doveva perciò essere identica a quella di un essere vivente attuale (“standard moderno”).

Inoltre Libby sapeva che:

- **quando un individuo muore, non scambia più carbonio con l'esterno e quindi il suo  $^{14}\text{C}$  comincia a diminuire** per decadimento radioattivo secondo un ritmo noto ( $t_{1/2}$  “errato” di Libby = 5568 anni).

---

<sup>23</sup> Originariamente lo standard si indicava con PDB, essendo costituito da sedimenti calcarei di *belemnite* presenti presso la località *Pee Dee* in *South Carolina* (USA). Oggi si indica con VPDB (*Vienna Pee Dee Belemnite*) essendo certificato dalla *International Atomic Agency* di Vienna.

<sup>24</sup> Un  $\delta^{13}\text{C}$  misurato pari a -25 ‰ indicherebbe cioè nel campione un frazionamento isotopico convenzionalmente nullo.

<sup>25</sup> Per “riserva” si intende l'ambiente con cui l'individuo scambia il suo carbonio; per gli esseri viventi terrestri la “riserva” è costituita dall'atmosfera.

Perciò:

**Confrontando la frazione di  $^{14}\text{C}$  di un campione da datare con quella di materiale organico recente (“standard moderno”) si può calcolare il tempo trascorso dalla morte dell’individuo da cui il campione deriva.**

Poichè il calcolo si basa su assunti non esatti, la datazione così ottenuta è detta “convenzionale” e dovrà poi essere calibrata.

In realtà uno dei presupposti “errati”, viene corretto subito: si tratta dell’errore indotto dal frazionamento isotopico (in seguito al quale la frazione di  $^{14}\text{C}$  in un essere vivente non è la stessa di quella atmosferica) correggibile mediante il  $\delta^{13}\text{C}$  cui abbiamo già accennato.

Si tratta di una correzione da effettuare mediante una misurazione sul campione (valutazione della frazione di  $^{13}\text{C}$ ) per cui viene applicata direttamente dai laboratori.

Partendo dalle “raccomandazioni” di Stuiver e Polach (1977) il calcolo della **datazione radiocarbonica convenzionale** (*Conventional Radiocarbon Age, CRA* o, meglio, *Uncalibrated Radiocarbon Age*) cioè della “**datazione radiocarbonica non calibrata corretta C13**”, avviene attraverso la formula:

$$t_{\text{(anni)}} = k \ln\left(\frac{A_{\text{ns}}}{A_{\text{nc}}}\right) = k \ln\left(\frac{R_{\text{ns}}}{R_{\text{nc}}}\right)$$

dove:

$t_{\text{(anni)}}$	tempo trascorso espresso in anni, contato a ritroso a partire dal 1950
$A_{\text{ns}}$	attività specifica “normalizzata” dello “standard moderno”
$A_{\text{nc}}$	attività specifica “normalizzata” del campione da datare
$R_{\text{ns}}$	frazione ( <i>ratio</i> ) $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ “normalizzata” nello “standard moderno”
$R_{\text{nc}}$	frazione ( <i>ratio</i> ) $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ “normalizzata” nel campione da datare
$k$	costante ricavata da un $t_{1/2}$ “convenzionale” di 5568 anni (detto “ $t_{1/2}$ di Libby”)

L’attività specifica è infatti proporzionale alla frazione di  $^{14}\text{C}$ .

Da qui si intravede già la doppia possibilità di datare un reperto misurando la **radioattività residua** (metodo **radiometrico**<sup>26</sup>, lo stesso usato da Libby, anche se con strumenti diversi) oppure determinando direttamente la **concentrazione isotopica** (“frazione” = “*ratio*”) del  $^{14}\text{C}$  (più recente metodo **della spettrometria di massa con acceleratore**) ma su ciò torneremo in dettaglio.

$A_{\text{ns}}$ ,  $A_{\text{nc}}$ ,  $R_{\text{ns}}$  e  $R_{\text{nc}}$  sono valori “**normalizzati**”, cioè corretti rispetto al **frazionamento isotopico** mediante il  $\delta^{13}\text{C}$  (come abbiamo accennato più sopra).

Usando i valori normalizzati nel calcolo, si ottiene la “datazione radiocarbonica convenzionale” (= “datazione corretta C13, non calibrata” = “*Conventional Radiocarbon Age*”, *CRA* = “*Uncalibrated Radiocarbon Age*”).

Seguendo i presupposti di Libby (utilizzati per la datazione radiocarbonica convenzionale) i valori misurati sullo “standard moderno” (materiale organico “attuale”) rappresenterebbero i valori che avremmo rilevato nel nostro campione se avessimo effettuato le misure al momento della morte dell’individuo cui appartenne: infatti secondo Libby la loro frazione di  $^{14}\text{C}$  sarebbe stata la stessa di quella atmosferica di allora, a sua volta uguale a quella atmosferica attuale, a sua volta identica a quella degli attuali esseri viventi.

<sup>26</sup> Nella letteratura anglosassone, riguardo alle datazioni radiocarboniche, il termine “*radiometric*” viene spesso usato per indicare la tecnica basata sulla “misura della radioattività” (scintillazione liquida, contatore proporzionale a gas) in contrapposizione a quella dell’AMS (*Accelerator Mass Spectrometry*). Nella letteratura di lingua italiana si usa invece in genere il termine “datazione radiometrica” per tutte le datazioni basate su isotopi radioattivi (radiocarbonio, uranio/torio, potassio/argon, ecc.). Bisogna fare quindi attenzione per evitare ambiguità.

Proprio perchè (come abbiamo già accennato) ciò è vero solo in parte, la datazione che otteniamo (indipendentemente dalla tecnica utilizzata) anche se “corretta C-13” è comunque solamente **convenzionale** e dovrà quindi essere **calibrata**.

Come già detto, la **data radiocarbonica convenzionale** si esprime in anni **BP** (*before present*) a partire dal **1950**. Naturalmente, trattandosi di un dato che nasce da misure sperimentali, è affetto da un errore statistico, per cui il risultato viene espresso con un *range* la cui ampiezza dipende dalla precisione delle misure.

Per esempio, una data del tipo:

**2950 ± 30 BP** (1σ, confidenza del 68,3 %)

indicherebbe una **data radiocarbonica convenzionale** (corretta C13 ma **non** calibrata) compresa tra il **1030** e il **970 a. C.** con un grado di certezza di circa il 68%<sup>27</sup>.

La datazione convenzionale **deve essere sempre pubblicata nelle relazioni scientifiche**, in quanto, pur essendo affetta da gravi errori sistematici correggibili mediante la calibrazione, è comunque un dato sperimentale non ancora manipolato da procedure statistiche<sup>28</sup> quali la calibrazione stessa; inoltre (nonostante la “correzione C13”, che comunque non è in genere di grande entità) la datazione convenzionale è confrontabile (se pur con estrema prudenza, viste le enormi differenze tecnologiche) con le datazioni effettuate prima che fossero introdotte le curve di calibrazione.

Non bisogna inoltre dimenticare che se si possiede il valore della datazione convenzionale, un domani sarà possibile eseguire di nuovo la calibrazione utilizzando curve più aggiornate.

**I laboratori** comunque forniscono in genere, oltre che la **data radiocarbonica convenzionale** (anni BP) anche **il valore del  $\delta^{13}\text{C}$** .

Viene spesso fornita anche la **Fraction of modern carbon-14** (“frazione di radiocarbonio moderno”) che è il rapporto fra la frazione  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  nel campione e la stessa nello “standard moderno”.

Tale valore è  $< 1$  per reperti anteriori al 1950 ed è tanto più piccolo quanto più antico è il reperto stesso. Valori della *Fraction of modern carbon-14*  $> 1$  si hanno per esempio per reperti “vissuti” negli anni Cinquanta e Sessanta del XX secolo, quando il tasso di  $^{14}\text{C}$  nell’atmosfera era molto elevato a causa dei test nucleari delle superpotenze: per tali reperti viene indicata una datazione convenzionale definita “*post bomb - post 1950 AD*”.

La *Fraction of modern carbon-14* viene usata nei test di inquinamento atmosferico per valutare la percentuale di inquinanti carboniosi provenienti dalla combustione di combustibili fossili (carbon fossile, petrolio, metano) rispetto a quelli di origine biologica: più piccolo è il suo valore, maggiore è la componente “fossile”.

### Effetto serbatoio

Ogni essere vivente è in equilibrio (salvo piccoli scostamenti dovuti al frazionamento isotopico e corretti mediante il  $\delta^{13}\text{C}$ ) con la sua “riserva” (*reservoir*) ambientale, che normalmente è costituita dall’atmosfera, dove il  $^{14}\text{C}$  è distribuito in maniera omogenea a causa dei continui rimescolamenti meteorologici.

Tuttavia esistono anche reperti che provengono da esseri vissuti in fondo a mari o laghi, dove la “riserva” di carbonio può avere una composizione isotopica assai diversa da quella atmosferica: infatti, oltre a esserci un certo “ritardo” nella diffusione in profondità dell’anidride carbonica, le rocce calcaree di alcuni fondali vengono in parte disciolte dall’acido carbonico dell’acqua e liberano quindi carbonio “antico”, ormai privo di  $^{14}\text{C}$ .

La “riserva” acquatica fa così “invecchiare” i reperti derivati da esseri che sono vissuti in essa (**effetto serbatoio**); per questo, occorre porre attenzione anche alle popolazioni che si nutrono prevalentemente di pesce.

Ciò comporta errori nelle datazioni dell’ordine di alcuni secoli (in certi casi addirittura millenni!) per cui sono stati approntati dei **database di “riserve” acquatiche** che forniscono dati per correggere in tal senso le datazioni radiocarboniche ottenute.

Queste correzioni vengono effettuate dai *software* di calibrazione (v. oltre) alcuni dei quali sono appunto collegati con tali *database*: di fatto utilizzano curve di calibrazione diverse per i vari bacini marini.

Recentemente si è constatato che in prossimità (meno di 200 m) da emissioni vulcaniche (ricche di  $\text{CO}_2$  “fossile”) esiste un “effetto serbatoio” di cui occorre tenere conto.

<sup>27</sup> Il grado di certezza (“confidenza”) del 68,3 % corrisponde a un *range* di  $\pm 1\sigma$  (cioè  $\pm$  la **deviazione standard**).

<sup>28</sup> Non si tratta di un vero “*raw data*” (dato grezzo) appena uscito da uno strumento, essendo comunque il risultato di un calcolo; tuttavia gli è molto più vicino della data calibrata, frutto di un successivo confronto statistico.

## Calibrazione

Noi sappiamo che:

- La frazione di  $^{14}\text{C}$  nell'atmosfera ha subito notevoli fluttuazioni durante i passati millenni;
- La frazione di  $^{14}\text{C}$  nelle "riserve" acquatiche si discosta da quella terrestre ("effetto serbatoio");
- Il ritmo con cui il  $^{14}\text{C}$  decade ( $t_{1/2} = 5730$  anni) è leggermente diverso da quello calcolato da Libby ( $t_{1/2} = 5568$  anni) e usato per il calcolo della datazione radiocarbonica convenzionale.

La Comunità Scientifica ha comunque deciso di calcolare una **datazione radiocarbonica convenzionale** "omogenea" con le prime effettuate (salvo che per la "correzione C13" eseguita direttamente dai laboratori) e di procedere **in un secondo tempo** alla correzione dei suddetti errori sistematici.

Si confronta la datazione radiocarbonica convenzionale con **curve di calibrazione** ottenute datando col metodo del radiocarbonio reperti di epoca nota: utilizzando legno ricavato dagli anelli di tronchi datati mediante la **dendrocronologia** (v. oltre) sono state costruite curve di calibrazione per gli ultimi 13.000 anni.

Basandosi invece sulla crescita annuale dei coralli e grazie ai depositi laminari lacustri (varve)<sup>29</sup> e alle stalattiti si è potuto ultimamente estendere la curve di calibrazione fino a 55.000 anni fa.

Naturalmente anche le curve di calibrazione sono state costruite utilizzando il  $t_{1/2}$  "errato" di Libby (5568 anni); in tal modo durante la calibrazione **tale errore si annulla automaticamente**, in quanto sia i reperti da datare, sia quelli usati per realizzare le curve stesse sono stati trattati usando **lo stesso  $t_{1/2}$** .

La calibrazione si effettua mediante **software specializzati** (alcuni disponibili *on-line*) che spesso correggono anche l'eventuale "effetto serbatoio" se si indica il bacino acquatico da cui proviene il reperto. In genere i laboratori forniscono su richiesta (probabilmente con una maggiorazione della tariffa) anche la datazione calibrata.

Mediante la calibrazione, partendo dalla "data radiocarbonica convenzionale" (*conventional radiocarbon age; uncalibrated age*) si ottiene la data reale di calendario (*calendar age*) espressa normalmente come **range** di anni BC (*Before Christ = Avanti Cristo*) o AD (*Anno Domini = Dopo Cristo*).

La data calibrata è da considerarsi la miglior stima della data "vera" ed è quella che si deve prendere in considerazione per trarre conclusioni storiche.

Mentre la datazione radiocarbonica convenzionale viene di solito pubblicata con un **range** di errore espresso in "± anni", con confidenza del 68,3% (1  $\sigma$ ) **la datazione calibrata viene in genere fornita come intervallo (range) di date di calendario entro il quale la data "vera" ha il 95,4% di probabilità di cadere** (limiti di confidenza del 95,4% per 2  $\sigma$ ).

Le curve di calibrazione purtroppo non hanno un andamento continuo, ma procedono a "**denti di sega**", per cui, a una datazione radiocarbonica convenzionale, possono corrispondere più datazioni di calendario (calibrate).

E' chiaro che, poiché sia la data radiocarbonica convenzionale, sia la curva stessa di calibrazione hanno un certo margine di errore, confrontando le due, gli errori si combinano, allargando il **range** dei risultati; inoltre, desiderando una confidenza del 95,4% (invece del 68,3%) ovviamente l'intervallo si fa ancora più ampio.

**Si può dire quindi che la calibrazione normalmente peggiora la precisione<sup>30</sup> della misura, aumentandone tuttavia notevolmente l'accuratezza** (cioè la "vicinanza" al valore "vero").

Per periodi intorno a 5.000 anni fa, in assenza di calibrazione, si commettono errori intorno ai 600-700 anni; per periodi di circa 20.000 anni fa, l'errore è intorno ai 3.500 anni.

Senza calibrare, saremmo sì assai precisi (con un **range** magari inferiore a ± 20 anni) ma intorno a date spesso... completamente sballate!

<sup>29</sup> Le stratificazioni dei coralli vengono datate con il metodo dell'uranio-torio, mentre le varve sono contate a partire dalla superficie. Datando poi col radiocarbonio la componente carbonatica dei coralli e gli inclusi biologici delle varve, si può costruire una curva di calibrazione per il radiocarbonio che si estende all'indietro oltre i limiti della dendrocronologia.

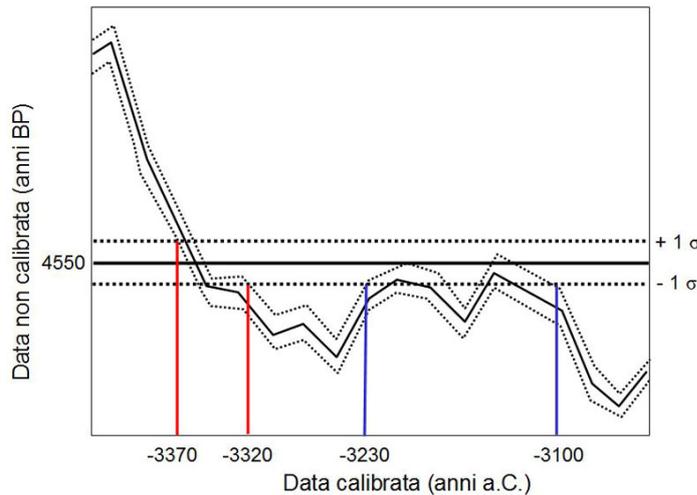
<sup>30</sup> Si allarga così la "forchetta" (*range*) dei valori. Può tuttavia anche capitare, nel caso la curva di calibrazione sia particolarmente "ripida" in corrispondenza della data da calibrare, che il **range** della data calibrata sia più ristretto di quello della data radiocarbonica convenzionale. Al contrario, per periodi nei quali la curva di calibrazione è particolarmente "piatta" (come per esempio tra VII e V sec. a.C.) la "forchetta" (*range*) si allarga notevolmente, rendendo meno precise le datazioni.

Vediamo un esempio di calibrazione:

**Data radiocarbonica convenzionale:**  $4550 \pm 19$  BP (1  $\sigma$ , confidenza del 68,3%)  
**Data calibrata:** **3370 - 3320 BC** (primo range, 2  $\sigma$ , confidenza del 95,4%)  
**3230 - 3100 BC** (secondo range, 2  $\sigma$ , confidenza del 95,4%)

La presenza di due *range* è dovuta all'**andamento seghettato** della curva di calibrazione.

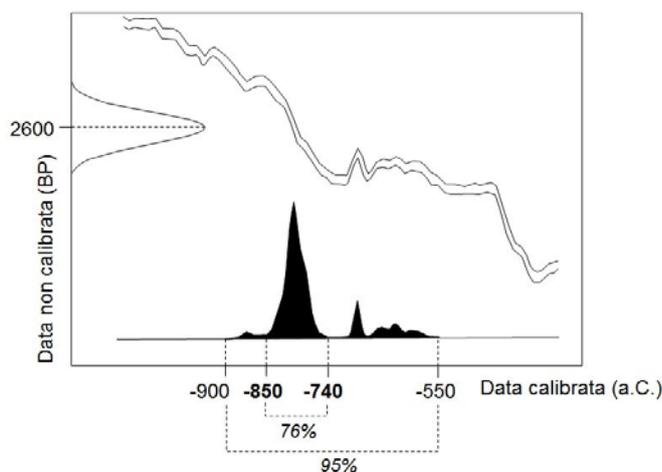
Possiamo perciò dire che il reperto, con 95 probabilità su 100, è databile tra il **3370** e il **3100 a. C.**



La calibrazione sopra riportata è stata ricavata col metodo cosiddetto “dell’intercetta”, intersecando semplicemente (via *software*) la curva di calibrazione con il valore non calibrato.

Attualmente alcuni *software* specializzati (come per esempio “*OxCal*” dell’Università di Oxford) mediante complessi calcoli statistici distinguono *range* con valori di **differente probabilità**, permettendo, nel caso ci siano **picchi particolarmente significativi**, di restringere la “forchetta” in corrispondenza soltanto di essi.

Vediamo un altro esempio:



Data non calibrata:  $2600 \pm 45$  BP

Data calibrata:  
 900 - 550 a. C. con confidenza del 95,4 %  
 (risultato analogo al metodo dell’intercetta).

La presenza di un **grande picco** che racchiude circa il 76% dei valori ci permette di scegliere un *range* **tre volte più ristretto** diminuendo solo di poco il grado di confidenza:

**850 - 740 a. C. con confidenza del 75,8 %**

### Standard moderno e *background*

Abbiamo visto che la datazione radiocarbonica si ottiene confrontando la radioattività specifica oppure il rapporto  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  del campione da datare con i corrispondenti valori di uno “standard moderno”<sup>31</sup>.

Esistono diversi tipi di “standard moderno” per il  $^{14}\text{C}$ :

- **Standard Assoluto:**  
costituito da legno del 1890, la cui attività specifica o frazione di  $^{14}\text{C}$  vengono riportate alla data convenzionale del 1950, in base al calcolo del decadimento radioattivo (in questo caso si usa il  $t_{1/2}$  “vero” = 5730 anni).
- **Standard Primario NIST (*National Institute of Standards and Technology*):**
  - **Acido Ossalico I** (HOx I)  
estratto da bietole del 1955
  - **Acido Ossalico II** (HOx II)  
estratto da bietole del 1977 (entrato in uso nel 1983)
- **Standard Secondari:**
  - **Saccarosio ANU** (*Australian National University*)
  - e altri...

Mediante lo Standard Assoluto, si calibrano gli Standard Primari (onde stabilirne il fattore di correzione da usare nei calcoli) mano a mano che vengono prodotti; poi, con i Primari, si possono tarare eventuali Standard Secondari, meno costosi.

Per lo **Standard Assoluto** (usato per tarare gli Standard Primari) è stato scelto **legname del 1890** (conservato presso i laboratori del NIST, USA) perchè anteriore al XX secolo, durante il quale sono avvenuti, per mano dell'uomo, due fenomeni opposti e fortemente perturbatori della frazione di  $^{14}\text{C}$  nell'atmosfera:

- utilizzo di **combustibili fossili** (carbon fossile, petrolio, metano, mentre in passato si bruciavano solamente legna o carbone di legna) che diminuiscono la frazione di radiocarbonio nell'atmosfera immettendo  $\text{CO}_2$  praticamente ormai privo di  $^{14}\text{C}$  (completamente decaduto dopo milioni di anni);
- **esplosioni nucleari nell'atmosfera** (dal 1945, con un picco tremendo negli anni Sessanta) che, emettendo **neutroni**, hanno aumentato notevolmente la frazione di  $^{14}\text{C}$  per decenni.

Per questo il radiocarbonio atmosferico durante il XX secolo ha avuto **fortissime fluttuazioni** e gli “standard moderni” prodotti in tale periodo devono essere calibrati mediante lo **Standard Assoluto** (legno del 1890).

Anche operando con le massime precauzioni, nelle misure del  $^{14}\text{C}$  esiste sempre un inevitabile “rumore di fondo” (***background***) introdotto dagli strumenti e/o dall'ambiente in cui si opera. Per questo occorre “sottrarre” il ***background*** alle misure effettuate sia sul campione da datare che sullo standard moderno.

Per valutare il valore del ***background*** si eseguono misure su un apposito “**bianco**”, cioè su materiale contenente carbonio esclusivamente fossile (**antracite, lignite**) ormai privo di  $^{14}\text{C}$ , trattato e misurato nelle stesse esatte condizioni con cui sono stati trattati e misurati il campione da datare e lo standard moderno.

Affinché le correzioni siano efficaci, poiché strumenti, solventi e ambiente variano nel tempo, occorre che le misure sui campioni da datare, sullo standard moderno e sul bianco (trattati allo stesso identico modo) vengano effettuate sullo stesso strumento **più o meno contemporaneamente**.

Normalmente nei sistemi AMS (v. oltre) si “leggono” uno standard moderno ogni quattro campioni da datare e un “bianco” ogni otto, tutti **preparati e misurati nelle medesime esatte condizioni**.

---

<sup>31</sup> Data la criticità delle misure del  $^{14}\text{C}$  (presente in piccolissima quantità) su cui possono influire innumerevoli fattori sia strumentali (variazioni dell'efficienza dello strumento) sia ambientali (impurezze presenti nei solventi usati per preparare il campione) non è possibile operare tarando ogni tanto lo strumento con uno standard e quindi lavorare per mesi in base a tale taratura (come si fa per analisi chimiche di routine); occorre invece **confrontare quasi simultaneamente il campione con lo standard**, rendendo così minime le fonti di errore, che, agendo “contemporaneamente” sia sull'uno che sull'altro, tendono così ad annullarsi.

## Pretrattamento

Sia il **campione da datare**, sia lo **standard moderno**, sia il **background**, per poter essere misurati, devono subire un trattamento chimico che li trasformi in una forma utilizzabile dallo strumento; tuttavia, prima di procedere alla trasformazione chimica, il **campione** deve subire una serie di “**pretrattamenti**” necessari a eliminare ogni forma di inquinamento, nonché a fargli assumere una consistenza adatta alle successive manipolazioni.

Si effettua dapprima un pretrattamento fisico, seguito da uno chimico.

Il **pretrattamento fisico** consiste in genere nell’asportazione meccanica delle zone più esterne del campione, le più suscettibili a essere inquinate<sup>32</sup>; si usano bisturi, scalpelli o anche carte abrasive.

Nel caso delle **stoffe**, si ricorre spesso anche a una “pulizia” con **ultrasuoni**.

Successivamente il campione viene opportunamente sminuzzato onde essere più facilmente aggredito dalle sostanze chimiche nei trattamenti successivi.

Il **pretrattamento chimico** varia a seconda della natura del campione da datare e dal tipo di inquinanti che si sospettano essere presenti: in buona parte dei casi, si effettua il cosiddetto “**ciclo AAA**” (acido-alcalino-acido) che consiste in un primo trattamento a caldo con acido cloridrico (HCl) diluito, atto a eliminare eventuali tracce di **calcare**; ne segue poi uno alcalino con soda (NaOH) per eliminare gli **acidi umici** di origine organica in genere presenti nel terreno; si esegue quindi un nuovo trattamento acido per eliminare l’eventuale carbonato di calcio formatosi a causa dell’**anidride carbonica assorbita dalla soda** durante il trattamento alcalino.

Spesso viene effettuato anche un lavaggio “a ricadere”<sup>33</sup> con **solventi organici** per eliminare **grassi, resine, cere** e altre sostanze liposolubili. Lavando naturalmente con acqua distillata alla fine di ogni passaggio e quindi essiccando.

Un caso assai difficile è rappresentato dal materiale osseo: oltre alla grande facilità ad assorbire impurezze (data la loro struttura porosa) le **ossa** sono costituite in gran parte da materiale inorganico; inoltre, il poco materiale organico presente (per la maggior parte **collagene** e poche altre proteine) spesso si altera con inclusione di contaminanti. Diversi tipi di analisi e purificazione (per esempio la cromatografia) si utilizzano per isolare materiale il più possibile incontaminato.

Per questo motivo, anche utilizzando poi per la datazione sistemi molto sensibili, per le ossa è comunque sempre necessaria una **maggior quantità di sostanza** rispetto ad altri tipi di reperto.

## Trattamento chimico

Dopo il pretrattamento (fisico e chimico), il campione da datare, lo standard moderno e il **background** devono subire un **trattamento chimico** per assumere una “forma” utilizzabile dagli strumenti con cui verranno misurati.

La prima fase consiste nella produzione di anidride carbonica: se si tratta di materiale organico, questo viene bruciato in presenza di ossigeno e di ossido di rame come catalizzatore; se invece si ha a che fare con materiale carbonatico (es. conchiglie) esso viene idrolizzato con acido cloridrico.



In ambedue i casi si forma **anidride carbonica** (biossido di carbonio, CO<sub>2</sub>) che verrà purificata.

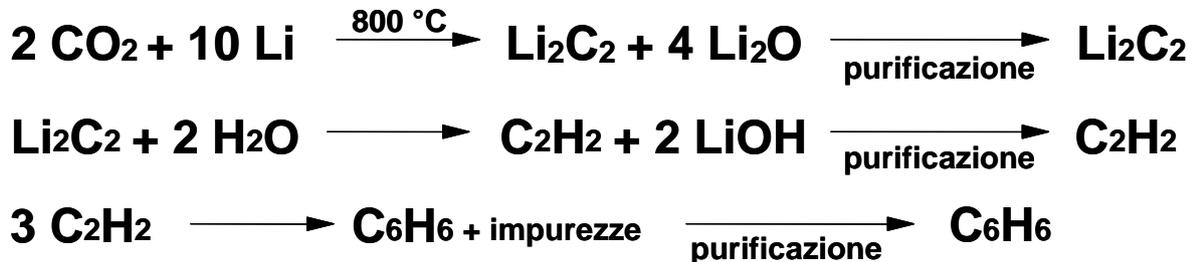
Se si effettua la datazione per via **radiometrica**, si può utilizzare un **contatore proporzionale a gas** (come fece Libby nei suoi primi esperimenti) soprattutto nelle nuove versioni di piccole dimensioni (v. oltre), utilizzando direttamente l’anidride carbonica (CO<sub>2</sub>) oppure trasformandola in **metano** o **acetilene**.

<sup>32</sup> Nel caso delle conchiglie bisogna per esempio fare attenzione che non sia avvenuta una “ricristallizzazione” del carbonato di calcio (con relativo scambio di carbonio con l’ambiente acquatico anche dopo la morte) che porterebbe a errori nella datazione: si può individuare tale fenomeno mediante osservazione col microscopio elettronico a scansione oppure grazie alla diffrazione dei raggi X. Un discorso simile vale per le malte.

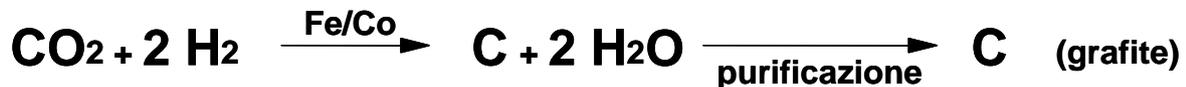
<sup>33</sup> Si utilizza un *soxhlet*, apparecchio in vetro che consente il flusso continuo di un solvente, che, evaporando per riscaldamento e quindi condensando in un refrigerante, “ricade” ancora caldo sul campione (alloggiato su di un setto poroso) che viene così continuamente dilavato.

Altrimenti (sempre operando per via radiometrica) si può ricorrere alla **scintillazione liquida**.

In questo caso, l'anidride carbonica (CO<sub>2</sub>) viene fatta reagire con litio fuso, fino a formare carburo di litio (Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub>); questi, reagendo con acqua, dà luogo ad acetilene (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) che viene poi trasformata in **benzene** (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) che è poi miscelato con lo scintillatore per essere "contato" in un *beta counter* a scintillazione liquida (v. oltre).



Se invece si utilizza la tecnica della **spettrometria di massa con acceleratore** (AMS, v. oltre) l'anidride carbonica viene ridotta a **grafite** (carbonio puro) mediante idrogeno (H<sub>2</sub>) in presenza di un catalizzatore:



I piccoli **campioni di grafite** così ottenuti, depositati su dischetti di alluminio, vengono poi analizzati dal sistema AMS (v. oltre).

### La misurazione del <sup>14</sup>C

Abbiamo visto che per datare un campione occorre confrontare la sua **radioattività specifica** oppure il **rapporto <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C** con quelli di uno "standard moderno".

Ci sono dunque due possibilità:

- contare la radioattività residua dovuta al <sup>14</sup>C (metodo radiometrico)
  - mediante un contatore proporzionale a gas
  - mediante scintillazione liquida (LSC)
- ricavare il rapporto <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C mediante spettrometria di massa con acceleratore (AMS)

Con il primo metodo, che **misura la radioattività**, il <sup>14</sup>C residuo viene rilevato solo quando decade (emissione di particella beta): solamente pochi dei già minoritari atomi di <sup>14</sup>C decadono in un tempo ragionevole; inoltre non tutti i decadimenti vengono "visti" dal contatore, cioè l'efficienza di conteggio non è mai del 100%.

Tutto ciò comporta una **scarsa sensibilità** del metodo, tenuto conto anche dell'inevitabile *background* (rumore di fondo): per accumulare un conteggio statisticamente accettabile, occorre avere a disposizione un sufficiente numero di atomi di <sup>14</sup>C e "contarli" per un tempo abbastanza lungo.

Occorrono in genere grammi di sostanza e tempi di conteggio di ore, giorni o settimane; inoltre, poiché la radioattività dipende dalla quantità di sostanza presente, **occorre dosare con estrema precisione sia il campione che lo standard moderno**, onde confrontare le loro attività specifiche.

In compenso il metodo è **relativamente economico**.

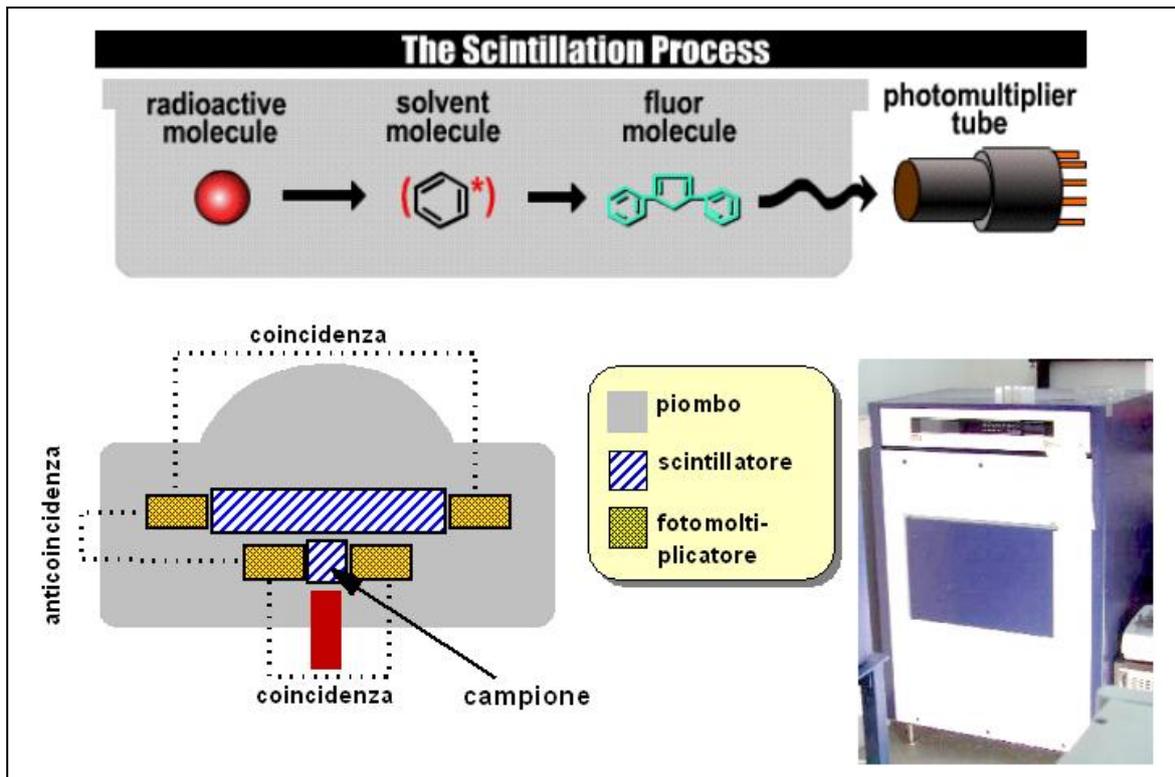
Il secondo metodo (AMS) non deve attendere il decadimento e quindi può contare "tutti" gli atomi di carbonio: anche se, pure in questo caso, l'efficienza di conteggio non è mai del 100%, la **sensibilità è circa 1.000-10.000 volte maggiore**.

Bastano **frazioni di mg di carbonio puro**, mentre l'analisi dura minuti; inoltre **non occorre dosare con precisione campione e standard moderno**, in quanto il rapporto <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C non dipende dalla quantità di sostanza presente.

In compenso l'**apparecchiatura necessaria** (v. oltre) **ha un costo enormemente maggiore**, che si ripercuote in parte anche su quello dell'analisi.

### Liquid Scintillation Counting (LSC)

Per rivelare la radioattività del  $^{14}\text{C}$ , il campione (benzene) viene miscelato con lo **scintillatore liquido**, costituito da una soluzione contenente una sostanza organica fluorescente che se viene “colpita” da una **radiazione beta** (elettrone) ne assorbe l’energia per poi immediatamente rilasciarla sotto forma di **impulso luminoso** (scintilla). Il campione mescolato allo scintillatore viene posto in un **vial** (bocchettino trasparente) e inserito nell’apparato di conteggio (**beta counter**) dove un **fotomoltiplicatore** (fototubo) capta il “lampo” e lo trasforma in un segnale elettrico che viene “contato” da un contatore elettronico.



L’energia della “scintilla” è **proporzionale a quella della radiazione beta**, per cui è possibile selezionare, riducendo la “**finestra**” di conteggio, solo le radiazioni che hanno energie compatibili con quelle comprese nello spettro del  $^{14}\text{C}$ , eliminando il più possibile le interferenze di altri isotopi radioattivi inevitabilmente presenti anche in un campione ben purificato. Restringendo (elettronicamente) la “finestra” di conteggio, si aumenta la selettività, ma si perdono conteggi, che sono già pochi.

Esiste anche un rumore di fondo “esterno” al campione, dovuto sia a “disturbi elettronici” (segnali che si generano **spontaneamente nei fototubi**, anche in assenza di una scintilla) sia a **radiazioni cosmiche** che, attraversando lo scintillatore, potrebbero generare scintille aventi energia comparabile a quella del  $^{14}\text{C}$ .

Per ridurre al minimo i **segnali elettronici spuri**, vengono usati due fototubi posti a contatto con il bocchettino contenente il campione da misurare; i due fototubi sono montati elettronicamente in un **circuito a coincidenza**: solamente se due segnali nascono “contemporaneamente” (cioè a meno di 20 milionesimi di secondo l’uno dall’altro) in ambedue i fototubi, vengono presi in considerazione. Infatti è assai improbabile che si tratti di segnali spuri: se sono “contemporanei”, vuol dire che quasi certamente hanno avuto origine da un scintilla “vista” da entrambe i fototubi.

Per ridurre l’effetto dei **raggi cosmici**, l’intero sistema è ampiamente schermato con piombo e rame; inoltre vi è una vasta intercapedine contenente scintillatore con altri due fototubi messi “in coincidenza” tra loro. L’insieme di questi due fototubi è a sua volta montato in **anticoincidenza** con quelli a contatto col campione: la maggior parte dei raggi cosmici che dovessero attraversare il campione, passerebbero anche dall’intercapedine (essendo questa molto estesa) generando così una scintilla sia nel bocchettino contenente il campione, sia nell’intercapedine stessa: il circuito in anticoincidenza scarta così il segnale, perchè dovuto a un’interferenza esterna.

Anche riducendo al minimo il rumore di fondo esterno, rimane comunque quello interno, dovuto a impurezze di campione e solventi<sup>34</sup>, comprese tracce di anidride carbonica assorbita durante i vari trattamenti; per questo motivo, oltre ai campioni da datare e allo standard moderno, si conta anche il “bianco”, onde avere la misura del *background* da sottrarre per ottenere i conteggi “netti”.

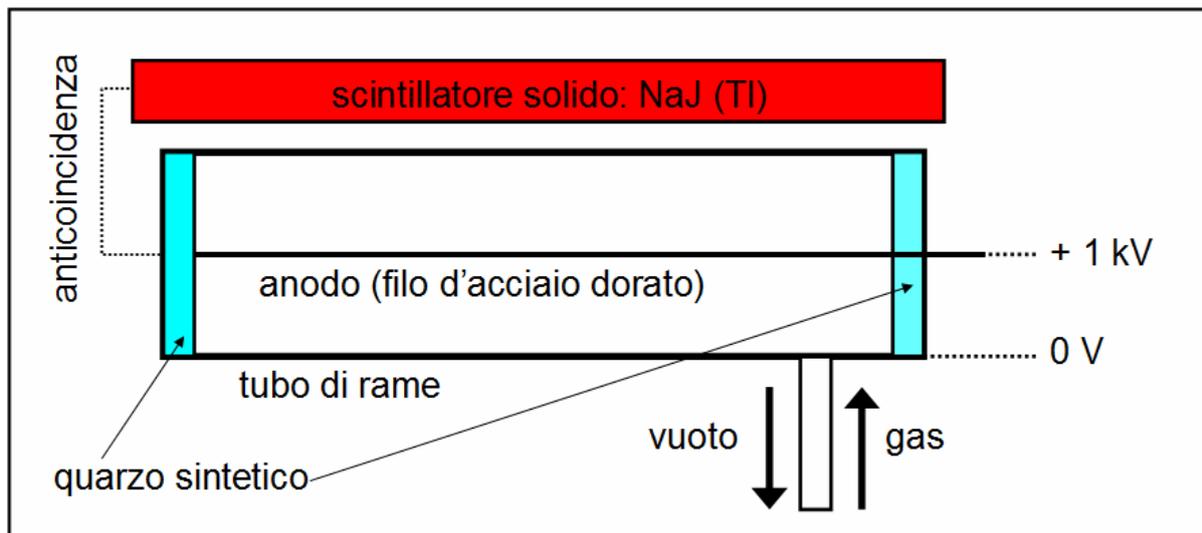
### Small gas counters

Oltre che con la scintillazione liquida, le radiazioni beta del carbonio-14 possono essere rilevate anche da un contatore proporzionale a gas, strumento simile al dispositivo utilizzato da Libby nelle sue misurazioni.

Dagli anni 80 del XX secolo sono stati realizzati dei **contatori proporzionali a gas di piccole dimensioni** (pochi ml) che richiedono quindi una quantità di sostanza di partenza minore rispetto al passato e, a volte, anche rispetto ai *beta counters* a scintillazione liquida; pur non essendo sensibili come i sistemi AMS (v. oltre) sono comunque molto più economici e molto meno ingombranti.

Come nel caso della scintillazione liquida, anche con i contatori proporzionali a gas si opera per via radiometrica, misurando la **radioattività residua** dovuta al carbonio-14.

Il contatore proporzionale a gas è costituito da un tubo metallico (es. rame) chiuso alle estremità da due “tappi” isolanti (es. quarzo sintetico) al centro del quale è teso un elettrodo metallico (anodo, es. di acciaio dorato) che viene tenuto a un potenziale positivo rispetto al tubo stesso (circa 1.000 V).



### Contatore proporzionale a gas di piccole dimensioni

Fatto il vuoto nel tubo, viene immesso il **gas da misurare** (anidride carbonica, metano o acetilene) ottenuto dal campione in esame.

Quando una particella beta (elettrone) viene emessa per il decadimento di un atomo di  $^{14}\text{C}$ , si muove verso l'anodo positivo, ionizzando altre molecole.

La tensione deve essere tale da permettere la formazione di una “valanga” di elettroni che crei un segnale **proporzionale all'energia** della particella beta stessa: come nel caso della scintillazione liquida, anche qui è possibile selezionare una “finestra” atta a escludere il più possibile l'interferenza di radiazioni diverse da quelle del radiocarbonio.

Un sensore a scintillazione solida parallelo al tubo e montato in anticoincidenza<sup>35</sup> con il contatore a gas, serve a sottrarre i conteggi dovuti a raggi cosmici. Il tutto è comunque schermato da un box di piombo.

L'efficienza di conteggio di un *beta counter* è sempre inferiore al 100%: cioè il rapporto tra i **cpm** (conti per minuto, misurati dallo strumento) e i **dpm** (disintegrazioni per minuto) è sempre minore di uno.

<sup>34</sup> I solventi utilizzati, essendo prodotti della petrolchimica, di per sè sono praticamente esenti da  $^{14}\text{C}$ .

<sup>35</sup> Lo scintillatore solido è costituito da un grosso cristallo di ioduro di sodio “drogato” con tallio: colpito da radiazioni elettromagnetiche (es. raggi gamma) emette una “scintilla” di luce. Per il significato di “anticoincidenza”, si veda quanto detto a proposito della scintillazione liquida.

L'efficienza di conteggio varia nel tempo, sia per fluttuazioni strumentali, sia per la situazione contingente del campione (impurezze): per questo, nel caso delle datazioni, non si confronta la misura del campione da datare con una "curva di taratura" fatta *una tantum*, ma si legge immediatamente anche lo **standard moderno**.

Il metodo radiometrico è comunque assai preciso quando si ha a disposizione **una notevole quantità di materiale non eccessivamente antico**, quando cioè c'è una sufficiente quantità di atomi di  $^{14}\text{C}$  e quindi di radioattività residua; per questo motivo tale metodo è stato preferito per la realizzazione delle curve di calibrazione dendrocronologiche, basate su legni non più antichi di 13.000 anni.

Come abbiamo già detto, il metodo radiometrico è anche più economico, in quanto le apparecchiature hanno un costo decisamente inferiore rispetto a quelle necessarie per la spettrometria di massa con acceleratore (AMS): un buon *beta counter* a scintillazione liquida costa [prezzi relativi al 2004] poche decine di migliaia di Euro e occupa lo spazio di una lavatrice o, addirittura, di un forno a microonde; pure la manutenzione è abbastanza irrilevante.

Anche i nuovi contatori proporzionali a gas hanno un prezzo abbastanza limitato e uno scarso ingombro.

Occorre tuttavia dire che un *beta counter* (sia a scintillazione liquida che a contatore proporzionale a gas) **non può ovviamente misurare il  $^{13}\text{C}$**  (in quanto non radioattivo) per cui, per calcolare il  $\delta^{13}\text{C}$  necessario a correggere l'errore indotto dal frazionamento isotopico, bisogna utilizzare uno **spettrometro di massa** (se pure senza acceleratore).

### Spettrometria di massa

Prima di esaminare l'*Accelerator Mass Spectrometry* (AMS) utilizzata per le datazioni radiocarboniche, dobbiamo dire due parole sulla spettrometria di massa in generale, tecnica analitica assai usata per caratterizzare le sostanze chimiche.

Se si ionizzano molecole o atomi (facendo loro assumere una carica elettrica negativa o positiva) e si pongono nel vuoto tra due elettrodi tra i quali esista una differenza di potenziale (tensione) le particelle ionizzate si muovono con moto rettilineo verso l'elettrodo di segno opposto.

Se il flusso di particelle ionizzate passa attraverso un campo magnetico, sulle particelle stesse agisce una forza che le devia: a parità di carica elettrica, di differenza di potenziale e di intensità del campo magnetico, l'entità della deviazione differirà a seconda della massa delle particelle, nel senso che quelle con massa minore verranno deviate maggiormente rispetto a quelle dotate di maggior massa.

1. Se invece variamo l'intensità del campo magnetico, per ogni valore di quest'ultimo cambierà la massa delle particelle che saranno deviate di una certa entità prefissata.

Nello **spettrometro di massa**, le particelle ionizzate vengono fatte passare in un tubo curvato a formare un certo angolo (per esempio di  $90^\circ$ ) e terminante con una fenditura, alle estremità del quale è applicata una certa differenza di potenziale (migliaia di Volt).

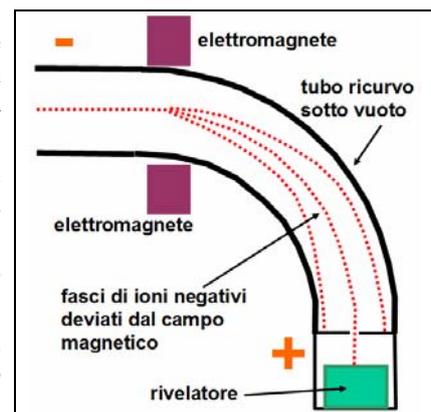
Il tubo è immerso in un **campo magnetico di intensità variabile**: a ogni suo valore, saranno **solo le particelle di una certa massa a uscire dalla fenditura** (le altre si perderanno sbattendo contro le pareti del tubo).

In questo modo è possibile selezionare all'uscita del tubo particelle di diversa massa.

La spettrometria di massa è ampiamente utilizzata nei laboratori chimici (insieme ad altre tecniche analitiche) per individuare la struttura e il peso molecolare delle molecole.

Con un buon spettrometro di massa, del costo di qualche centinaio di migliaia di Euro [prezzi relativi al 2004] è anche possibile misurare il rapporto  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ , necessario per calcolare il  $\delta^{13}\text{C}$  e correggere l'errore indotto dal frazionamento isotopico nelle datazioni radiocarboniche.

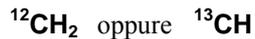
Non è invece possibile, mediante un semplice spettrometro di massa, valutare il  $^{14}\text{C}$ , che (essendo presente in quantità piccolissime) verrebbe completamente "coperto" da inevitabili impurezze di massa analoga.



### Accelerator Mass Spectrometry (AMS)

Mentre eventuali piccolissime tracce di molecole con massa 12 o 13 non inficiano la misura del  $^{12}\text{C}$  o del  $^{13}\text{C}$ , data la loro relativa abbondanza isotopica (rispettivamente 99% e 1% circa) la presenza anche di **infinitesime quantità di specie molecolari con massa 14 finirebbe per “nascondere” il  $^{14}\text{C}$** , dato la sua frazione veramente esigua (il rapporto tra  $^{14}\text{C}$  e  $^{12}\text{C}$  è di circa  $1 \cdot 10^{-12}$  per materiale moderno, ancora meno per quello antico).

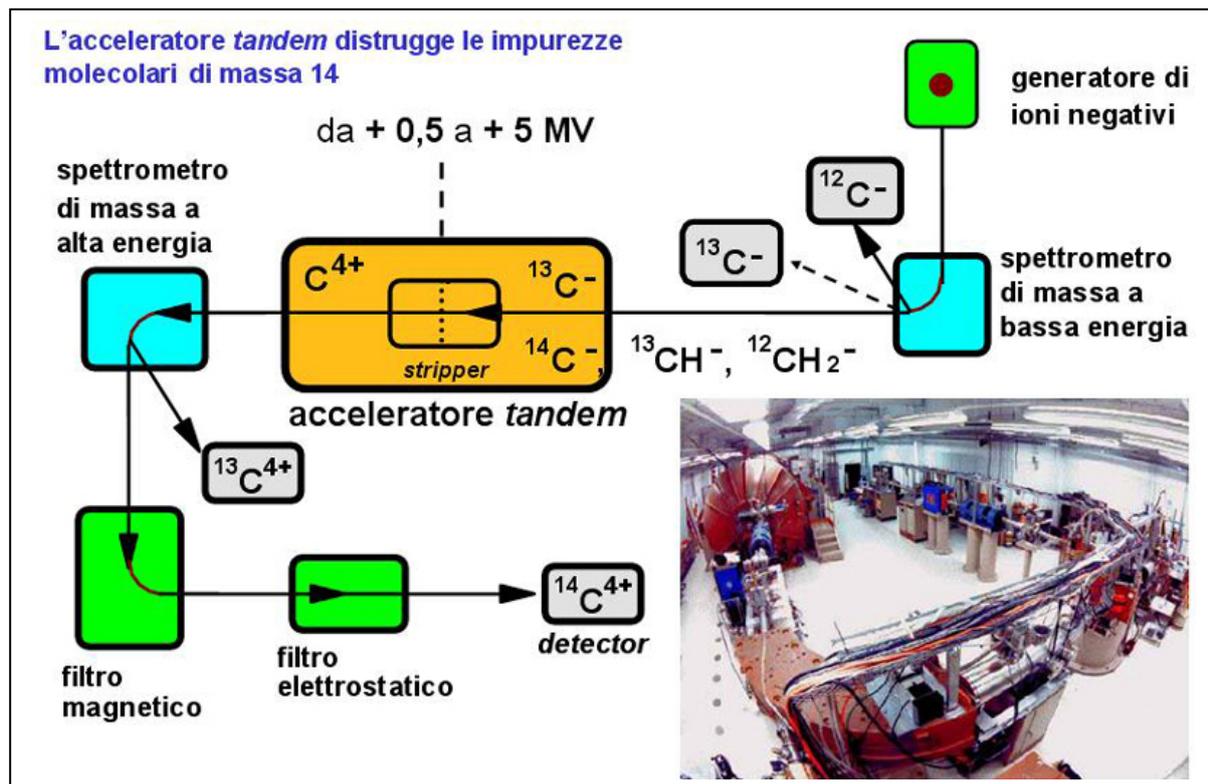
E' infatti inevitabile che, a causa della presenza di tracce infinitesime di materiale idrogenato (per esempio di acqua) si formino, durante le varie manipolazioni, impurezze molecolari del tipo:



che hanno entrambe **massa 14** e che quindi maschererebbero il pochissimo  $^{14}\text{C}$  presente.

Per questo motivo, non è possibile misurare il  $^{14}\text{C}$  mediante un comune spettrometro di massa.

Il sistema AMS (*Accelerator Mass Spectrometry* = spettrometria di massa con acceleratore) è costituito da due spettrometri di massa intervallati da un **doppio acceleratore** di particelle (acceleratore *tandem*) funzionante ad alta tensione (da 500 mila a 5 milioni di Volt o anche più) **che distrugge completamente ogni specie molecolare**, “strappando” gli elettroni più “esterni” (responsabili dei legami chimici) dagli atomi di carbonio.



Il materiale da misurare (campione da datare, standard moderno o “bianco”) sotto forma di piccolissime quantità di **grafite** (carbonio “puro”, depositato su dischetti di alluminio) viene bombardato, sotto vuoto, da un flusso di ioni di cesio positivi.

In seguito al bombardamento, si formano ioni sia positivi che negativi, sia di carbonio, sia di inevitabili impurezze<sup>36</sup>.

<sup>36</sup> Anche purificando al massimo i campioni e facendo un vuoto spinto, esistono immancabilmente molecole estranee, quali tenuissime tracce di acqua, di azoto, ecc.

Poiché il **generatore di ioni** si trova a un potenziale negativo rispetto al resto del sistema, gli ioni positivi non escono e quindi non interferiscono con l'analisi; escono invece gli **ioni negativi**, che si avviano verso lo **spettrometro di massa a bassa energia**. L'eventuale  $^{14}\text{N}^-$  (ione negativo dell'azoto) formatosi è talmente instabile che scompare immediatamente senza possibilità di interferire.

Lo **spettrometro di massa** seleziona il  $^{12}\text{C}$  e il  $^{13}\text{C}$ , che vengono così misurati (rapporto  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) fornendo i dati per il calcolo del  $\delta^{13}\text{C}$  necessario alla correzione del frazionamento isotopico ("correzione C13")<sup>37</sup>.

In rapida successione, variando il campo magnetico, si inviano all'**acceleratore tandem** particelle di massa 13 e 14 (in alcuni sistemi AMS, anche di massa 12).

Le particelle di massa 13 sono costituite essenzialmente da  $^{13}\text{C}^-$ , essendo tale isotopo relativamente abbondante.

Le particelle di massa 14 contengono invece, in quantità confrontabili tra loro, sia  $^{14}\text{C}^-$  che  $^{13}\text{CH}^-$  o  $^{12}\text{CH}_2^-$ .

Gli ioni negativi vengono quindi **accelerati verso il centro dell'acceleratore tandem**, che si trova a un potenziale positivo assai elevato (milioni di Volt): qui vanno a impattare con grandissima energia contro uno **stripper** (sottile lamina di carbone o tubo contenente gas inerte) e nell'urto i gruppi molecolari (come  $^{13}\text{CH}^-$  o  $^{12}\text{CH}_2^-$ ) vengono scissi, mentre gli atomi perdono quasi tutti i loro elettroni, **assumendo così carica positiva**.

Gli **ioni  $\text{C}^{4+}$**  vengono quindi **ulteriormente accelerati nella seconda metà dell'acceleratore tandem**, la cui estremità si trova a un potenziale negativo, con la stessa differenza di potenziale rispetto al centro, ma di segno opposto.

All'uscita dall'acceleratore, gli ioni vengono analizzati da uno **spettrometro di massa operante ad alta energia**, che misura il  $^{13}\text{C}$  (ed eventualmente anche il  $^{12}\text{C}$ ). Il  $^{13}\text{C}$  funziona da "standard interno", permettendo di "normalizzare" le misure in funzione dell'efficienza di conteggio (inferiore al 100% per inevitabili perdite).

Le particelle di massa 14 vengono poi "filtrate" (magneticamente ed elettrostaticamente) per eliminare eventuali particelle con un rapporto carica/massa identico a quello del  $^{14}\text{C}$  e quindi finite "abusivamente" insieme a esso.

Alla fine il  $^{14}\text{C}$  viene contato in un apposito **rivelatore** (*detector*).

**I sistemi AMS**, completamente computerizzati, **forniscono** alla fine **il rapporto  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$**  (frazione di  $^{14}\text{C}$ ) necessario al calcolo della datazione convenzionale.

L'analisi, della durata di poche decine di minuti, viene in automatico ripetuta su "standard moderno" e su "bianco", con un ritmo del tipo: uno standard moderno ogni quattro campioni da datare e un "bianco" ogni otto.

L'alta tensione (milioni di Volt) per l'acceleratore *tandem* viene fornita da generatori elettrostatici tipo **Van De Graaff**; una variante è costituita dal **Pelletron**, che al posto della cinghia in gomma utilizza una catena di "pellets" (cilindretti metallici) legati da una struttura in *nylon*.

Come si vede, l'apparecchiatura per analisi AMS è **estremamente complessa e costosa**, comprendendo uno ionizzatore, ben due spettrometri di massa, filtri vari e, soprattutto, un acceleratore *tandem* ad alta energia, che costituisce il cuore del sistema e che serve a distruggere le impurezze molecolari che altrimenti "nasconderebbero" il  $^{14}\text{C}$ . Più alta è la tensione impiegata, maggiore è l'eliminazione delle impurezze e quindi minore è il "rumore di fondo", quindi maggiore è la sensibilità del sistema.

Un sistema AMS costa mediamente qualche milione di Euro [prezzi relativi al 2004]; inoltre anche l'ingombro non è indifferente: poiché, per evitare scariche dirette tra gli elettrodi, per ogni milione di Volt occorre una distanza di circa tre metri, se ne deduce che il solo acceleratore *tandem* deve essere lungo dai tre ai trenta metri o anche di più.

Vi sono piccoli sistemi che occupano una stanza di 50 metri quadri, fino a quelli più grandi che richiedono enormi capannoni industriali.

A tutto ciò si aggiungono i problemi di manutenzione e di isolamento dovuti alle alte tensioni in gioco.

Tutto questo fa lievitare anche il costo delle datazioni<sup>38</sup>, compensato comunque dall'enorme vantaggio di poterle effettuare con **pochissimo materiale** e di poter nel contempo datare reperti **estremamente antichi** (teoricamente fino a 75.000 anni; in pratica fino a circa 60.000 anni).

<sup>37</sup> Alcuni laboratori utilizzano uno spettrometro di massa a parte (non facente parte del sistema AMS) dedicato alla misura del  $\delta^{13}\text{C}$ , specializzato nella spettrometria di massa isotopica (IRMS). Il  $\delta^{13}\text{C}$  così misurato, unitamente ai valori relativi ad altri isotopi stabili (es.  $\delta^{15}\text{N}$  per l'azoto) può dare indicazioni sull'ambiente in cui ha vissuto l'essere da cui deriva il campione da datare, sulla sua zona di provenienza e sulle sue abitudini alimentari, dati assai utili per studi paleontologici. Nel nostro caso il  $\delta^{13}\text{C}$  viene usato per la "correzione C13" delle datazioni.

<sup>38</sup> Fortunatamente i sistemi AMS vengono usati anche per altri scopi, quali il controllo dell'inquinamento ambientale, data la loro capacità di individuare isotopi rari, il che consente di ammortizzare maggiormente i costi.

**Metodo radiometrico e AMS a confronto.**

Riassumiamo le caratteristiche del metodo radiometrico e dell'Accelerator Mass Spectrometry (AMS).

Caratteristica	Metodo radiometrico	AMS
Sensibilità	medio-bassa	altissima
Precisione con poca sostanza	scarsa	buona
Precisione con molta sostanza	ottima	buona
Dosaggio (*) di campione e standard	deve essere preciso	non serve
Costo analisi	minore	maggiore
Costo apparecchiature	medio-basso	altissimo
Manutenzione sistema	minima	molto impegnativa
Ingombro apparecchiature	piccolo	grande
Tempi di conteggio	lunghissimi	brevi

(\*) per "dosaggio" si intende qui la valutazione delle esatte quantità di campione e di standard moderno utilizzate per la datazione; tale valutazione è necessaria solo per il metodo radiometrico.

Data l'altissima sensibilità, **il metodo dell'AMS è oggi preferito dagli archeologi** nonostante il maggior costo, in quanto normalmente la quantità di sostanza disponibile per le datazioni non è mai grande; nello stesso tempo si possono datare materiali estremamente antichi, fino a 60.000 anni.

Inoltre con l'AMS si ottiene facilmente anche il  $\delta^{13}\text{C}$ <sup>39</sup>. Al contrario, utilizzando il metodo radiometrico, per valutare il  $\delta^{13}\text{C}$  occorre disporre anche di uno spettrometro di massa (se pur senza acceleratore).

Altro grande vantaggio dell'AMS è quello di **non dover dosare** le quantità di campione e di standard utilizzati.

La seguente tabella, fornita anni fa da un ente preposto alle datazioni radiocarboniche, mostra la differenza di sensibilità dei due metodi [dati relativi al 2004]:

Materiale da datare	Quantità minima per metodo radiometrico	Quantità minima per AMS
Carbone	2-3 grammi	3-5 milligrammi
Conchiglie	7-10 grammi	15-30 milligrammi
Legno	7-10 grammi	7-10 milligrammi
Ossa	200 grammi	1-10 grammi

Come si può osservare, **per le ossa è comunque richiesta una quantità di sostanza maggiore** rispetto ad altri tipi di reperto: come abbiamo visto a proposito del pretrattamento, le ossa sono infatti costituite prevalentemente da materiale inorganico e si tende a datare solamente il collagene.

Questi dati [in parte obsoleti] sono comunque **puramente indicativi**; oggi spesso viene richiesto per l'AMS ancor meno materiale (**frazioni di mg** per il carbone puro); presso alcuni Centri (come il CEDAD di Lecce) si stanno mettendo a punto sistemi AMS capaci di operare con **quantità veramente infinitesime di sostanza**.

Inoltre, anche per il metodo radiometrico, usando un contatore proporzionale a gas di piccole dimensioni o sistemi a scintillazione liquida che operano con piccole quantità (*minivials*) può essere richiesto un po' meno materiale (< 1 g di carbone).

<sup>39</sup> Tuttavia, come già detto, molti laboratori dotati di AMS, per misurare il  $\delta^{13}\text{C}$  utilizzano un ulteriore spettrometro di massa appositamente dedicato (IRMS) non facente parte del sistema AMS.

### Affidabilità delle datazioni radiocarboniche

Dopo molti decenni di utilizzo, il metodo di datazione radiocarbonica, con le opportune correzioni introdotte nel tempo e con l'acquisizione di nuove tecniche di misura, si è dimostrato **altamente affidabile**.

Sono state approntate numerose efficaci contromisure per correggere le numerose fonti di errore, che schematicamente riassumo nella seguente tabella:

Fonte di errore	Rimedio
Inaffidabilità stratigrafica	Scelta oculata dei reperti da datare
Inquinamento del campione	Pretrattamento
Frazionamento isotopico	Correzione C13
Effetto serbatoio	Calibrazione
T $\frac{1}{2}$ convenzionale (5568 anni anziché 5730)	Calibrazione
Fluttuazione del $^{14}\text{C}$ atmosferico	Calibrazione

Alcune datazioni, più o meno famose, hanno spesso suscitato polemiche, a volte pretestuose.

Per esempio una foca appena morta, che era vissuta nei mari antartici, aveva dato un'età radiocarbonica di... circa un millennio: ciò era ovviamente dovuto all'**effetto serbatoio** e la misura era stata effettuata **proprio per raccogliere dati utili alla correzione di tale fonte di errore**. Purtroppo qualche sindonologo poco preparato (non voglio pensare alla malafede!) aveva preso questo dato come prova di... inaffidabilità delle datazioni radiocarboniche!

### Occorre pertanto dire qualcosa sull'entità delle singole fonti di errore.

Per esempio l'errore dovuto al **frazionamento isotopico** può essere corretto da misure dirette ( $\delta^{13}\text{C}$ ) e quindi altamente affidabili.

Le tre ultime fonti di errore riportate in tabella (**effetto serbatoio**,  **$t_{1/2}$  convenzionale**, **fluttuazione del  $^{14}\text{C}$  atmosferico**) vengono corrette statisticamente, confrontando la datazione radiocarbonica convenzionale (ottenuta in laboratorio) con **curve di calibrazione** costruite datando radiocarbonicamente reperti di età assolutamente nota; per l'"effetto serbatoio" la correzione avviene mediante i dati di *database* di "riserve" acquatiche.

Per quanto riguarda l'**inquinamento del campione** (dovuto all'ambiente o a imprudenti manipolazioni durante il suo prelievo) bisogna ricordare che il **pretrattamento**, il conteggio ripetuto a diversi stadi e con metodi diversi di "pulitura" e altre precauzioni riducono di molto il rischio di errore; inoltre l'**errore indotto dipende dalla quantità di inquinante e dalla "distanza" tra la sua età e quella del campione stesso**.

**La fonte di errore più insidiosa e pericolosa** rimane comunque, secondo me, l'**inaffidabilità stratigrafica** del campione: quando si esegue una datazione (non solo radiocarbonica) **si data il reperto e non necessariamente il manufatto da cui deriva**.

Per esempio, se si data una trave del tetto di un edificio, mediante il radiocarbonio (ma anche mediante la dendrocronologia) occorre essere sicuri che **il tetto non sia stato rifatto** o che, per costruirlo, non siano state **riciclate travi provenienti da edifici più antichi** demoliti.

Anche il tempo di **stagionatura del legname**, se molto prolungato, può indurre in errore: con il radiocarbonio o con la dendrocronologia si data il taglio dell'albero, non il suo successivo utilizzo.

Nel caso di **legno** o **carbone di legna**, occorre anche tenere presente da quale **"zona" del tronco** proviene il campione da datare con il radiocarbonio: la parte interna dell'albero infatti **"muore prima"** che l'albero venga tagliato (**soltanto l'anello più esterno è in equilibrio con l'ambiente**) e per alberi dalla lunga vita, ciò può provocare errori di molti secoli. Bisognerebbe datare materiale proveniente da alberi a vita breve o comunque usare campioni che provengono dagli **anelli più esterni** (ma non sempre è possibile verificarlo) del tronco se si vuole stabilire **quando l'albero è stato tagliato** e quindi il suo legno (stagionatura a parte!) è stato utilizzato o bruciato.

**Laboratori per analisi radiocarboniche**

Sono ormai numerosissimi i laboratori nel mondo che forniscono datazioni radiocarboniche, sia col metodo radiometrico, sia con l'Accelerator Mass Spectrometry (AMS).

Ne fornisco qui un breve elenco [relativo al 2004, con un piccolo aggiornamento per il 2010 in Italia]:

**Austria**

VERA: *Vienna Environmental Research Accelerator*.

**Australia**

*Australian National University - Accelerator Mass Spectrometry*.

**Canada**

*Geological Survey of Canada (GSC) - Radiocarbon Dating*.

*IsoTrace - The Canadian Centre for Accelerator Mass Spectrometry*.

*Brock University (LSC)*.

**Danimarca**

*University of Aarhus - AMS Radiocarbon Dating Laboratory*.

**Francia**

*Centre de datation par le RadioCarbone - Université Claude Bernard I, Lyon*.

**Germania**

*Deutsches Archäologisches Institut - Berlin*.

*Erlangen-Nürnberg University AMS Group*.

*Institut für Bodenkunde - Isotopendatierungslabor - University of Hamburg*.

*University of Heidelberg Institute for Environmental Physics*.

*Leibniz Labor for Radiometric Dating and Isotope Research - Christian Albrechts University, Kiel*.

*Köln Radiocarbon Laboratory - Cologne University - Institute of Prehistoric Archaeology, Köln-Lindenthal*.

**Grecia**

*Laboratory of Archaeometry, National Center for Scientific Research Demokritos*.

**Irlanda**

*Radiation Physics Research Laboratory, University College, Dublin*.

**Italia**

*CEDAD, AMS Radiocarbon Dating Facility, Università di Lecce*.

(\*) altri più recenti laboratori italiani sono elencati in fondo

**Corea**

*Inter-University Center for Natural Science Research Facility, Seoul National University*.

**Olanda**

*Centre for Isotope Research, Groningen*.

*Utrecht University AMS Facility*.

**Nuova Zelanda**

*Rafter Radiocarbon Laboratory (AMS)*.

*University of Waikato Radiocarbon Dating Laboratory (AMS)*.

**Polonia**

*Gliwice Radiocarbon Laboratory*.

*Poznan Radiocarbon Laboratory*.

**Sudafrica**

*Quaternary Dating Research Unit (QUADRU)*.

**Svezia**

*University of Lund Department of Quaternary Geology*.

**Svizzera**

*University of Zurich Dep't of Geography Radiocarbon Laboratory*.

**Regno Unito**

*NERC Radiocarbon Laboratory, East Kilbride, Scotland*.

*Oxford University - Research Lab for Archaeology and Radiocarbon Accelerator Unit*.

*Queen's University of Belfast - Radiocarbon Laboratory*.

*SURRC Radiocarbon Laboratory, Glasgow, Scotland*.

**USA**

*Beta Analytic Radiocarbon Dating -Radiometric, AMS, Stable Isotopes and SEM .*

*Center for Applied Isotope Studies - University of Georgia.*

*Desert Research Institute Radiocarbon Laboratory - Las Vegas, Nevada.*

*Geochron Laboratories - Cambridge, Massachusetts .*

*Lawrence Livermore National Laboratory Center for Accelerator Mass Spectrometry (CAMS).*

*NOSAMS, National Ocean Sciences Accelerator Mass Spectrometer Facility at Woods Hole Ocean. Inst.*

*T.M.B.Group Inc, Stable Isotope Ratio Laboratory - Miami, Florida.*

*NSF - University of Arizona AMS Facility.*

*University of Colorado-INSTAAR Laboratory for AMS Radiocarbon Research.*

*University of Minnesota, Limnological Research Center.*

*University of Washington Quaternary Isotope Lab.*

(\*) Altri recenti laboratori con sistemi di AMS in Italia [aggiornamento al 2010]

Dopo il **CEDAD** di **Lecce** (citato nell'elenco), sono stati implementati altri sistemi di AMS in Italia.

Riporto solamente, a titolo di esempio, quelli installati presso:

- **CIRCE** - Centro Ricerche Isotopiche per i Beni Culturali - **San Nicola la Strada** (Caserta).
- **LABEC** - Laboratorio di Tecniche Nucleari per i Beni Culturali - **Firenze**.
- Dipartimento di Scienza dei Materiali - Università degli Studi di **Milano - Bicocca**.



**Sistema AMS di piccole dimensioni**

## Dendrocronologia

Darò qui solo brevissimi cenni relativi alla dendrocronologia che in particolare permette, nei casi in cui è possibile applicarla, di:

- avere informazioni sul clima di una certa zona durante il passato
- datare con estrema accuratezza tronchi e travi di legno
- calibrare le datazioni radiocarboniche per gli ultimi 13.000 anni

Le datazioni assolute mediante dendrocronologia possono tuttavia essere effettuate solamente su tronchi o travi di legno derivati da specie arboree per le quali esista già, per quella specifica zona, una “serie dendrocronologica” che copra il periodo interessato.

Insomma, bisogna trovare **la specie giusta, del periodo giusto, nel posto giusto.**

Nei relativamente pochi (rispetto alla più versatile datazione radiocarbonica) casi in cui può essere applicata, la dendrocronologia è tuttavia **estremamente accurata**, permettendo di stabilire l’**anno esatto** in cui è stato tagliato l’albero da cui deriva il manufatto da datare.

Per alcune specie e località, si possono datare reperti antichi **fino a 13.000 anni fa.**

La possibilità di avere a disposizione del legno databile con estrema precisione ha inoltre permesso di **costruire le curve di calibrazione** per le datazioni effettuate col radiocarbonio; tali curve riportano la corretta data di calendario in funzione della “data radiocarbonica convenzionale” misurata in laboratorio.

La dendrocronologia si basa sullo studio degli “anelli” di accrescimento degli alberi: nelle zone dove c’è forte variazione stagionale, durante le stagioni calde gli alberi creano, sotto la corteccia, un anello spesso intorno a quello (più sottile e scuro) dovuto al blocco della crescita (a volte accompagnato da parziale necrosi dei tessuti) durante l’inverno.

Quando si taglia un albero, si vedono più o meno chiaramente gli anelli di crescita, che ci permettono di valutare il clima durante le varie stagioni (per ogni specie, l’anello di crescita è tanto più spesso quanto più calda e umida è stata l’estate) negli anni precedenti, nonché di stabilire l’età dell’albero al momento del taglio, semplicemente contando gli anelli.

Indicazioni sugli anelli si possono avere anche da un albero non tagliato o da una trave con le estremità non visibili, semplicemente estraendone una “carota” mediante un trapano a punta cava.

Poiché **gli spessori e le caratteristiche degli anelli**, per una certa specie arborea, non sono uguali, ma **variano di anno in anno, sovrapponendo le sequenze comuni** a due alberi di età diversa ma che hanno convissuto per qualche tempo, è possibile **estendere la sequenza all’indietro.**

Continuando allo stesso modo con altri alberi tagliati in passato, con travi o pali più o meno antichi, comprese le costruzioni medievali e le palificazioni preistoriche, è stato possibile costruire, **per alcune zone e per alcune specie arboree, una serie dendrocronologica continua che si estende per gli ultimi 7.000-13.000 anni**<sup>40</sup>.

Nel costruire le curve dendrocronologiche occorre correggere eventuali fonti di errore, come per esempio la tendenza degli anelli a diminuire il loro spessore con l’aumentare dell’età dell’albero.

Naturalmente occorre anche fare attenzione ai falsi anelli, creatisi a causa di improvvisi mutamenti climatici durante la stagione estiva, come pure alla possibile confusione di due anelli poco differenziati tra loro.

Sovrapponendo poi gli anelli di crescita di una “carota” estratta dal manufatto da datare con un tratto della serie dendrocronologica adatta per quella specie e per quella località, si può stabilire l’epoca in cui visse l’albero da cui il manufatto è stato ricavato.

Anche quando non si può giungere a una datazione assoluta, perchè non esiste per quella zona e per quella specie arborea una serie dendrocronologica che copra il periodo desiderato, è spesso possibile ottenere una **datazione relativa**, costruendosi una **serie dendrocronologica “locale”**, estesa per il periodo che interessa i reperti, onde stabilire la distanza temporale intercorrente tra loro.

Per esempio, in un insediamento palafitticolo, se non fosse possibile datare in maniera assoluta i pali, si potrebbe comunque stabilire in quale sequenza e a quale intervallo di tempo sono stati tagliati gli alberi per costruire le

---

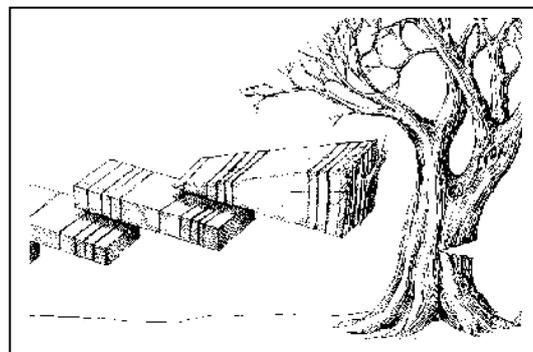
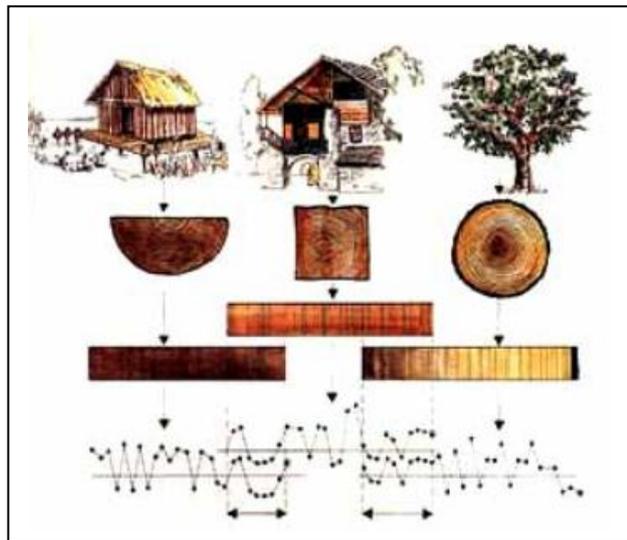
<sup>40</sup> Per esempio sono riportate in letterature le sequenze dendrocronologiche del pino e della quercia tedesche per gli ultimi 11.000 anni; quelle della quercia irlandese per gli ultimi 7.000 anni; quelle del pino della California per gli ultimi 9.000 anni.

varie fasi della palificazione, sovrapponendo le sequenze tra di loro, anche in assenza di una serie dendrocronologica assoluta.

La possibilità di individuare una corretta sovrapposizione, senza commettere errori, aumenta con il numero di anelli a disposizione, per cui, a parità di dimensioni di un palo o di una trave, sono privilegiati gli alberi con anelli di crescita “sottili” (conifere) rispetto a quelli con anelli “larghi” (castagno, quercia).

Purtroppo non sempre esistono (perchè non ancora costruite) serie dendrocronologiche per la specie, località e periodo desiderati: per esempio non è stato possibile nel 1988 datare mediante dendrocronologia le travi del tetto della chiesa altomedievale di S. Maria *foris portas* di Castelseprio (VA) poiché la serie dendrocronologica disponibile per il castagno e per quella zona non risaliva oltre la metà del XVI secolo.

In compenso i numerosi pali (residui di palafitte) venuti alla luce (causa recenti siccità) sulle sponde del lago di Varese, permettono di estendere per quelle zone la sequenza dendrocronologica (risalente sino a non molti anni fa non oltre l’Età del Bronzo) fino alle fasi più remote del Neolitico ivi rappresentato (5.000 a. C. circa).



## Termoluminescenza

Questo metodo di datazione (sul quale darò qui solo brevissime notizie) si applica a materiale contenente minerali (quarzo, feldspati) che sia stato riscaldato (per esempio cotto) almeno una volta; in pratica serve soprattutto per datare ceramiche e laterizi<sup>41</sup>.

Dopo un riscaldamento, gli elettroni del reticolo cristallino si dispongono su di un livello energetico minimo. In seguito all'esposizione alla radioattività naturale (raggi cosmici, radioisotopi contenuti nel terreno e nel reperto stesso) i cristalli minerali immagazzinano in "trappole" stabili gli elettroni che hanno ricevuto energia dalle radiazioni; tali elettroni restano così "intrappolati" a un livello energetico più alto.

**Riscaldando di nuovo il manufatto**, gli elettroni "ricadono" al loro livello energetico iniziale emettendo una radiazione luminosa (**termoluminescenza**, che viene misurata da appositi sensori) **proporzionale alla dose di radiazione naturale assorbita** dopo l'ultimo precedente riscaldamento.

Conoscendo la dose annua di radiazioni (misurata con appositi dosimetri) cui il manufatto è stato sottoposto, si può calcolare il tempo trascorso dall'ultimo riscaldamento:

$$t \text{ (anni)} = \frac{\text{dose assorbita}}{\text{dose annua}}$$

Esistono due principali metodi di preparazione del campione da datare: il *Fine grain* e l'*Inclusion*.

Secondo la tecnica del *Fine grain* (la preferita dagli archeologi perché richiede meno materiale) una piccola porzione del reperto viene polverizzata e quindi, mediante successive sospensioni in opportuni solventi, si isola una frazione con granulometria compresa tra 1 e 10 micron, che viene poi essiccata su dischetti di alluminio.

Secondo la tecnica dell'*Inclusion*, una maggior quantità (5-10 grammi) di reperto viene triturrata, setacciata e separata con un separatore magnetico; la frazione non magnetica viene poi attaccata con acido fluoridrico che scioglie la silice (SiO<sub>2</sub>) che poi viene essiccata su dischetti di alluminio.

La **dose assorbita** si ottiene riscaldando il campione così preparato in un'apposita fornace e misurando l'emissione luminosa (**termoluminescenza**) che è proporzionale alla dose stessa, **calibrando** poi mediante **irraggiamenti artificiali dosati**.

La **dose annua** viene invece determinata misurando la radioattività (alfa, beta e gamma) insita nel campione stesso, oltre a quella del terreno da cui proviene il reperto, mediante dosimetri e spettrometri a fiamma.

Dato l'elevato numero di fattori che possono influenzare la misura, il margine di errore del metodo scende raramente al di sotto del 10%.

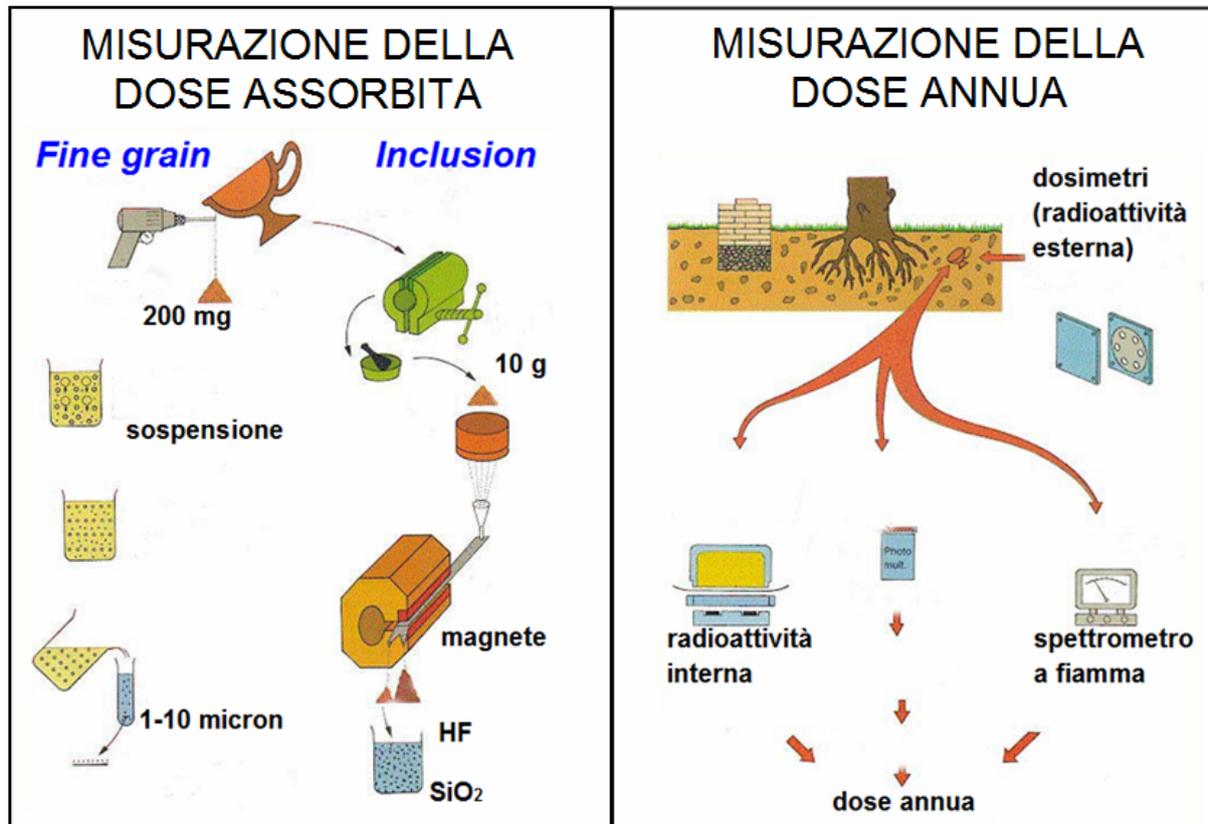
Particolare attenzione deve inoltre essere fatta a eventuali riscaldamenti (per esempio a causa di incendi) subiti in passato dal manufatto: **in ogni caso si data sempre l'ultimo riscaldamento** (prima di quello prodotto per eseguire la datazione) subito dal manufatto da cui deriva il campione da datare.

Bisogna inoltre dire che il fondo di radiazione naturale che misuriamo oggi, potrebbe, a causa di vari eventi nucleari moderni, essere diverso da quello che veramente ha agito sul reperto per secoli o millenni; d'altronde una calibrazione generale del metodo non è possibile, poiché il fondo naturale varia rapidamente da zona a zona.

Al di là dell'attendibilità delle datazioni ottenute, la termoluminescenza consente comunque facilmente di verificare ceramiche "sospette": anche un grosso errore nella datazione, consente comunque di distinguere un manufatto antico da un falso moderno (salvo dosate irradiazioni artificiali da parte del falsario, che dovrebbe però disporre di sofisticate attrezzature); esistono comunque sofisticate analisi chimico-fisiche che permettono di stabilire la provenienza geografica delle materie prime impiegate nel manufatto, che possono aiutare a smascherare i falsari.

---

<sup>41</sup> La termoluminescenza viene utilizzata anche nei dosimetri ad anello, per monitorare la dose di radioattività assorbita dalle mani di coloro che manipolano materiale radiogeno.



### Conclusioni generali

In questo scritto ho preso in esame i tre principali metodi di datazione assoluta utilizzati in archeologia, soffermandomi lungamente su quello **radiocarbonico**, sia perchè è quello che conosco meglio, sia perchè risulta di gran lunga il più versatile. Oltretutto si conoscono ormai bene le varie fonti di errore, per le quali si sono trovate efficaci contromisure, rendendo il metodo stesso altamente affidabile.

Inoltre l'“orologio” su cui si basa il metodo (decadimento del <sup>14</sup>C) è di per sè perfetto.

Ciò non significa che il metodo sia infallibile e determinate situazioni locali potrebbero essere fonte di errori inaspettati, che tuttavia devono essere dimostrati e quantificati prima di rigettare una datazione “che non piace”.

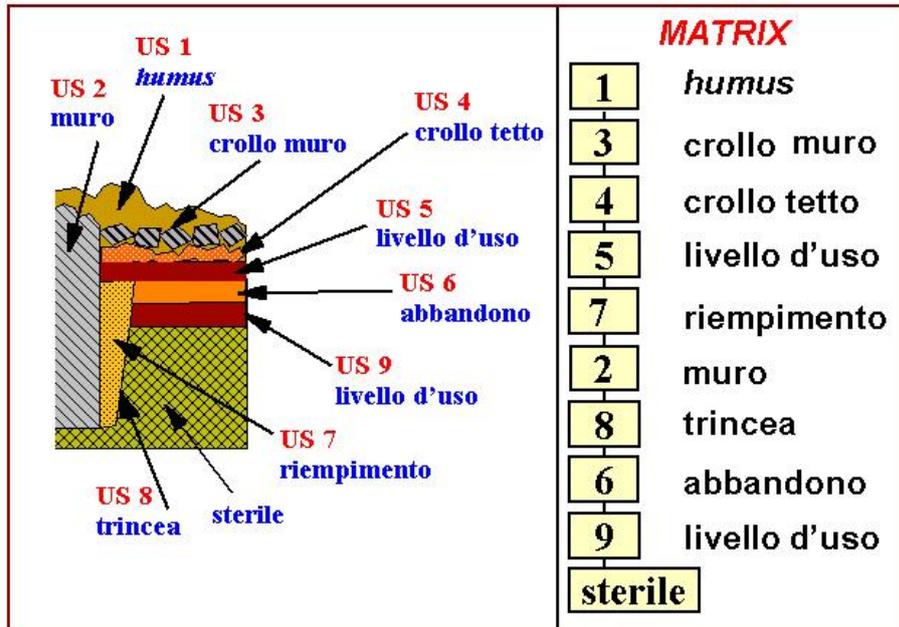
Se la **dendrocronologia** può fornire datazioni estremamente accurate, c'è da dire che tuttavia il suo campo di applicazione risulta abbastanza limitato: “pezzi” di legno che conservino un sufficiente numero di anelli di crescita, appartenenti a una specie arborea per la quale esista, per quella specifica zona climatica, una serie dendrocronologica che copra il periodo interessato. In mancanza di un aggancio con una serie dendrocronologica assoluta, è comunque possibile crearne una locale, per stabilire una **cronologia relativa** “interna” al sito.

La **termoluminescenza** risulta invero un poco più imprevedibile rispetto agli altri metodi, basandosi sul concetto di “dose assorbita”, che di per sè è legata a innumerevoli fattori ambientali locali, spesso contingenti. E' comunque l'unico dei tre metodi qui descritti che possa essere applicato a ceramiche e laterizi.

Indipendentemente dal metodo utilizzato per datare un reperto, resta comunque di fondamentale importanza la sua **affidabilità stratigrafica**, cioè la conoscenza di quanto il reperto stesso possa essere rappresentativo dell'intero manufatto che si vuole datare.

## Appendice

Propongo qui un esempio di stratigrafia, inventato ma plausibile.



In questo esempio, in una certa epoca si è formato, sopra il terreno **sterile** (non antropizzato) un **primo livello d'uso** (piano di calpestio) indicato da **US 9**, dovuto alla frequentazione del sito.

In seguito all'abbandono dello stesso, si è poi formato uno **strato di abbandono**, indicato da **US 6**.

Poi (allo scopo di costruire) qualcuno ha scavato una **trincea di fondazione (US 8)** nella quale è poi stato costruito un **muro (US 2)** procedendo quindi al **riempimento (US 7)** dello spazio residuo della trincea.

E' stato quindi terminato l'edificio, ma di questa fase non abbiamo alcuna traccia.

Sopra il tutto e a contatto col muro, si è subito formato un **nuovo livello d'uso (US 5)** dovuto alla frequentazione dell'abitazione.

Tempo dopo, sono iniziati i crolli: al **crollo del tetto (US 4)** è quindi seguito il **crollo del muro (US 3)** che ha coperto quello del tetto. Sopra i ruderi, col passare del tempo, si è infine formato uno strato di **humus (US 1)**.

Lo scavo di una tale situazione avverrà in "senso contrario": tolto l'**humus (US 1)** che copre il tutto, si levano progressivamente il **crollo del muro (US 3)**, il **crollo del tetto (US 4)** e il **nuovo livello d'uso (US 5)**, tutti quanti "appoggiati" al **muro (US 2)** residuo (che si lascia *in situ*); sono così messi in luce lo **strato di abbandono (US 6)**, la **trincea di fondazione (US 8)** e il suo **riempimento (US 7)**. Si toglie quindi il riempimento e si asportano lo strato di abbandono e il sottostante **primo livello d'uso (US 9)** fino a raggiungere lo **sterile**. Schedando e rilevando ovviamente ogni Unità Stratigrafica asportata.

Il **matrix** ci indica la successione degli strati: l'**humus** è posteriore [copre] al **crollo del muro**, che è posteriore [copre] al **crollo del tetto**, che è posteriore [copre] al **nuovo livello d'uso**, che è posteriore [copre] al **riempimento**, che è posteriore [si appoggia] al **muro**, che è posteriore [riempie] alla **trincea di fondazione**, che è posteriore [taglia] allo **strato di abbandono**, che è posteriore [copre] al **primo livello d'uso**.

Immaginiamo ora che, in relazione al materiale contenuto, il nuovo livello d'uso sia riferibile al V secolo; poiché tale strato è il primo (dopo il riempimento) ad appoggiarsi al muro, dobbiamo dedurre che il **muro stesso è stato costruito durante o subito prima del V secolo**.

Naturalmente in una situazione reale, le Unità Stratigrafiche sono molto più numerose e i rapporti assai più complessi, giungendo così a **matrix altamente ramificati**, composti anche da centinaia o migliaia di US.

Inoltre all'**humus** non viene in genere assegnato un numero di US.

**Bibliografia**

- M. AITKEN, *Thermoluminescence Dating*, 1985.
- M. ANDRÉE *et. al.*,  $^{14}\text{C}$  dating of Plant Macrofossils in Lake Sediment”, in “Radiocarbon” n. 2, 1986.
- R. ARNOLD, W. LIBBY, Age determinations by radiocarbon content: check with samples of known age, in “Science” n. 11, 1949.
- E. BARD, B. HAMELIN, R. FAIRBANKS, A. ZINDLER, Calibration of the  $^{14}\text{C}$  timescale over the past 30000 years using mass spectrometric U/Th ages from Barbados corals, in “Nature” n. 345, 1990.
- G. BONANI, S. IVI, I. HAJDAS, T.R. NIKLAUS, M. SUTER, AMS  $^{14}\text{C}$  determinations of tissue, bone and grass samples from the Ötztal Ice Man, in “Radiocarbon”, n. 36/2, 1994.
- A. CARANDINI, *Storie dalla terra. Manuale di scavo archeologico*, 1991.
- L. CASTELLETTI, *Dendrocronologia*, in *Archeologia e restauro dei monumenti*, 1987.
- H. CRAIG, Carbon-13 in palnts and the relationship between carbon-13 and carbon-14 variations in nature, in “J. Geol.” n. 62, 1954.
- P. DAMON, D. DANAHUE, B. GORE, Radiocarbon dating of the Shroud of Turin, in “Nature” n. 337, 1989.
- L. DELLA TORRE, M. MARTINI, E. SIBILIA, G. SPINOLO, S. Maria foris portas: datazione con termoluminescenza, in *Castelseprio 1287*, 1990.
- P. DONATI, A. ORCEL, C. ORCEL, *Analisi dendrocronologiche a Castelseprio e Torba*, 1989.
- E. HARRIS, *Principi di stratigrafia archeologica*, 1979.
- R. HEDGES, G. VAN KLINKEN, A review of current approaches in the pretreatment of bone for radiocarbon dating by AMS, in “Radiocarbon” n. 34, 1992.
- P. KUNIHOLM, *Dendrochronology*, in “American Journal of Archeology” n. 99-1, 1995.
- W. LIBBY, *Radiocarbon dating*, 1952.
- A. LITHERLAND, *Fundamentals of accelerator mass spectrometry*, in “Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.” n. 323, 1987.
- H. POLACH, *Four Decades of LS Counting and spectrometry*, 1992.
- M. STUIVER, A. POLACH, Reporting of  $^{14}\text{C}$  data, in “Radiocarbon” n. 19, 1977.
- M. STUIVER *et al.*, Hight-precision radiocarbon age calibration for terrestrial and marine samples, in “Radiocarbon” n. 40, 1998.

Storia di questo documento:

Versione	Data	Motivo creazione nuova versione
1	dicembre 2004	Prima versione.
2	giugno 2006	Aggiornato paragrafo sulla “dose assorbita” per la Termoluminescenza
3	giugno 2007	Correzione errore nell'Appendice (datazione muro).
4	ottobre 2007	Inseriti cenni e breve capitolo sugli <i>Small gas counters</i> .
5	settembre 2010	Inserito e spiegato il concetto di “fraction of modern carbon-14”. Inseriti i nominativi di tre recenti centri italiani per datazioni con AMS.
6	Novembre 2013	Inserita una divagazione sulla datazione delle malte
7	Maggio 2014	Modificato il capitolo sulla calibrazione: eliminato uno dei due esempi col metodo dell'intercetta e aggiunto un esempio col metodo delle probabilità.