



UNIVERSITÀ
DEL SALENTO



Datazione con il radiocarbonio: fondamenti e applicazioni

Gianluca QUARTA

*CEDAD (Center for Dating and Diagnostics)
Department of Engineering of Innovation
University of Salento, Lecce, Italy*

✓ Procedure di calibrazione delle datazioni al radiocarbonio

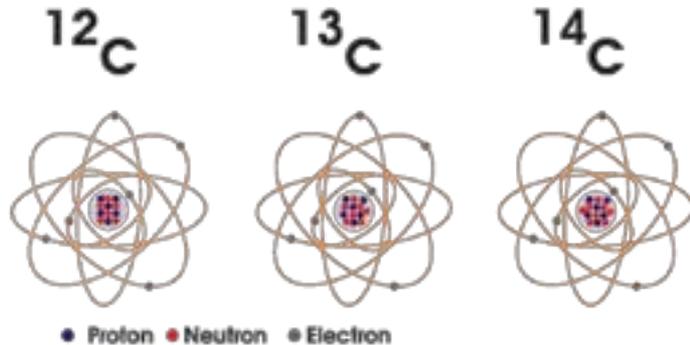
✓ Recenti sviluppi nella calibrazione

✓ Calibrazione di dati marini

✓ Trattamento chimico di campioni per la datazione con il ^{14}C

✓ Esempi

Il radiocarbonio si produce negli strati alti dell'atmosfera per effetto dell'interazione dei raggi cosmici con l'azoto

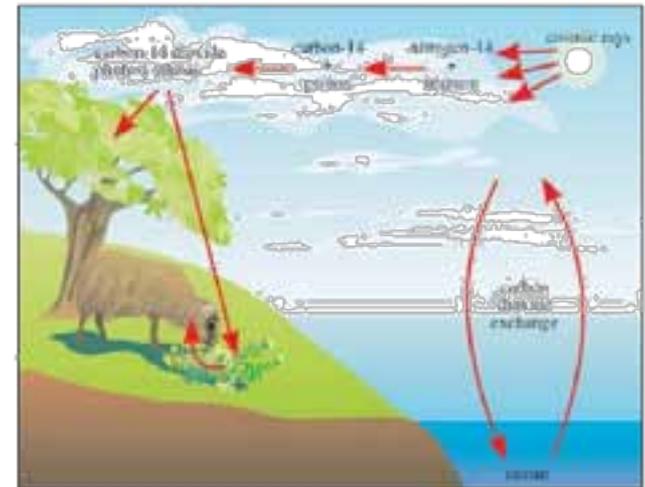


Natural carbon isotopes



Un volta prodotti il radiocarbonio si distribuisce nelle diverse riserve naturali ed entra negli organismi viventi in modo che si instaura una condizione di equilibrio dinamico per cui la concentrazione di ^{14}C è pari a :

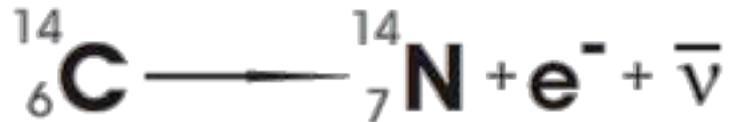
$${}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C} = 10^{-12}$$



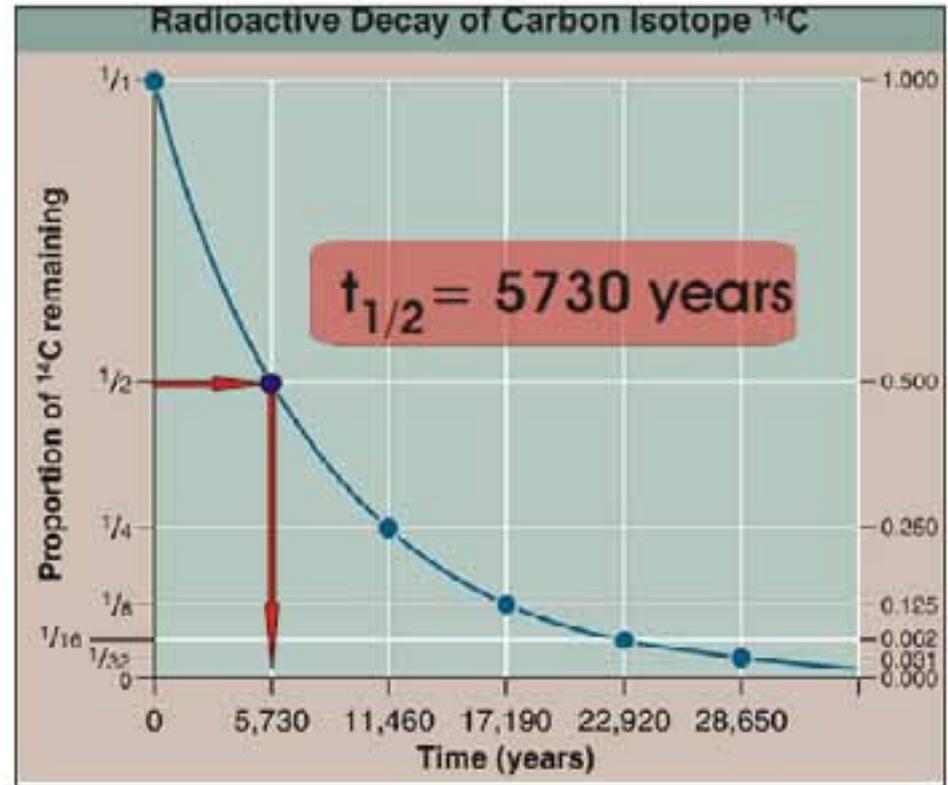
The radiocarbon cycle

Quando gli scambi con l'ambiente cessano la concentrazione di radiocarbonio inizia a diminuire per effetto del decadimento radioattivo:

THE RADIOCARBON DECAY



$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$



La misura della concentrazione residua di ${}^{14}\text{C}$ in un campione costante quindi di risalire al tempo trascorso dalla sua morte

Quindi è possibile calcolare il tempo passato dalla morte:

$$t = - \frac{1}{\lambda} \ln \frac{R(t)}{R_{r0}}$$

Si parla di età convenzionale al radiocarbonio (radiocarbon age) espressa in anni BP (Before the Present) quando:

- ✓ **Si assume come valore del tempo di dimezzamento il valore ipotizzato da Libby (5568 anni)**
- ✓ **Si suppone che R_{r0} sia costante e pari al suo valore moderno;**
- ✓ **Si assume come anno di riferimento il 1950.**

LA RADIOCARBON AGE

**QUINDI UNA DATAZIONE CONVENZIONALE AL RADIOCARBONIO
ESPRESSA IN ANNI BP NON E' UNA DATA STORICA PERCHE':**

✓ **IL TEMPO DI DIMEZZAMENTO DI LIBBY NON E' QUELLO CORRETTO;**

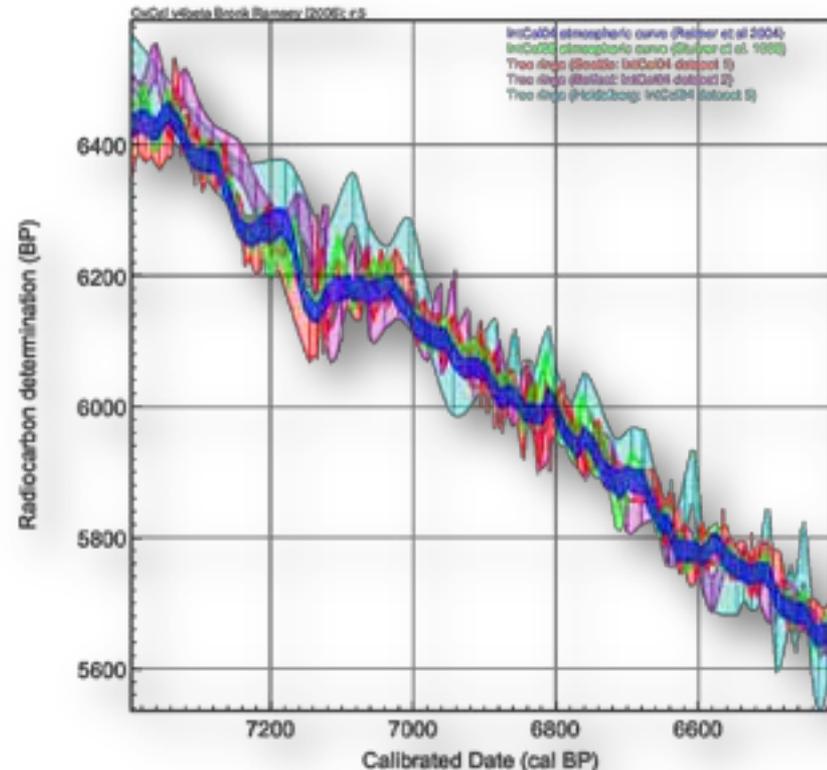
✓ **R_{r0} NON E' COSTANTE MA E' VARIATO ANCHE IN MODO SIGNIFICATIVO
NEL PASSATO;**

✓ **IL PRESENTE NON E' IL 1950!**

Nella realtà l'applicazione del metodo è quindi resa più complessa dalla necessità di correggere le datazioni al radiocarbonio per tener conto, principalmente, delle variazioni della concentrazione di ^{14}C nell'atmosfera dovuta a:

- **Variazioni del campo magnetico terrestre**
- **Variazioni dell'attività solare**
- **Variazione della rate di produzione di ^{14}C**
- **Variazioni della distribuzione del ^{14}C nei diversi serbatoi terrestri**

La datazioni radiometriche devono quindi essere corrette o "calibrate"



Cenni storici

- ✓ **1941:**Thellier propone che il campo magnetico terrestre subisca variazioni secolari.
- ✓ **1952:** Libby pubblica il primo libro sul radiocarbonio.
- ✓ **1954:** Forbush osserva che il ciclo di 11 anni dell'attività solare è legato alle variazioni del flusso di raggi cosmici sulla terra.
- ✓ **1955:** Suess propone che la combustione di combustibile fossile ha portato ad una variazione globale della concentrazione atmosferica di radiocarbonio.
- ✓ **1958:** De Vries verifica che nel XVII Secolo la concentrazione di radiocarbonio era di circa il 2% superiore al valore nel XIX Secolo.
- ✓ **1961:** Stuiver ricostruisce per gli ultimi 1500 anni le variazioni di concentrazione di radiocarbonio nell'atmosfera utilizzando informazioni sull'attività solare.
- ✓ **1967:** Bucha e Neusputny sviluppano un modello che lega le variazioni del campo geomagnetico alla velocità di produzione del ^{14}C .
- ✓ **1970:** Furgeson costruisce la prima curva dendrocronologica di calibrazione fino al 7484 BP.
- ✓ **1991:** Becker pubblica una curva di calibrazione valida fino a 13000 anni BP.
- ✓ **1998:** Il gruppo INTCAL pubblica la curva INTCAL98
- ✓ **2004:** Il gruppo INTCAL pubblica la curva INTCAL04
- ✓ **2009:** Il gruppo INTCAL pubblica la curva INTCAL09

VARIAZIONI LEGATE AI RAGGI COSMICI

Il flusso di raggi cosmici galattici GCR (Galactic Cosmic Ray) è cambiato in modo significativo nel corso dei millenni per cause molto complesse di origine astrofisica.



Esplosione di una supernova

VARIAZIONI LEGATE ALL'ATTIVITA' SOLARE

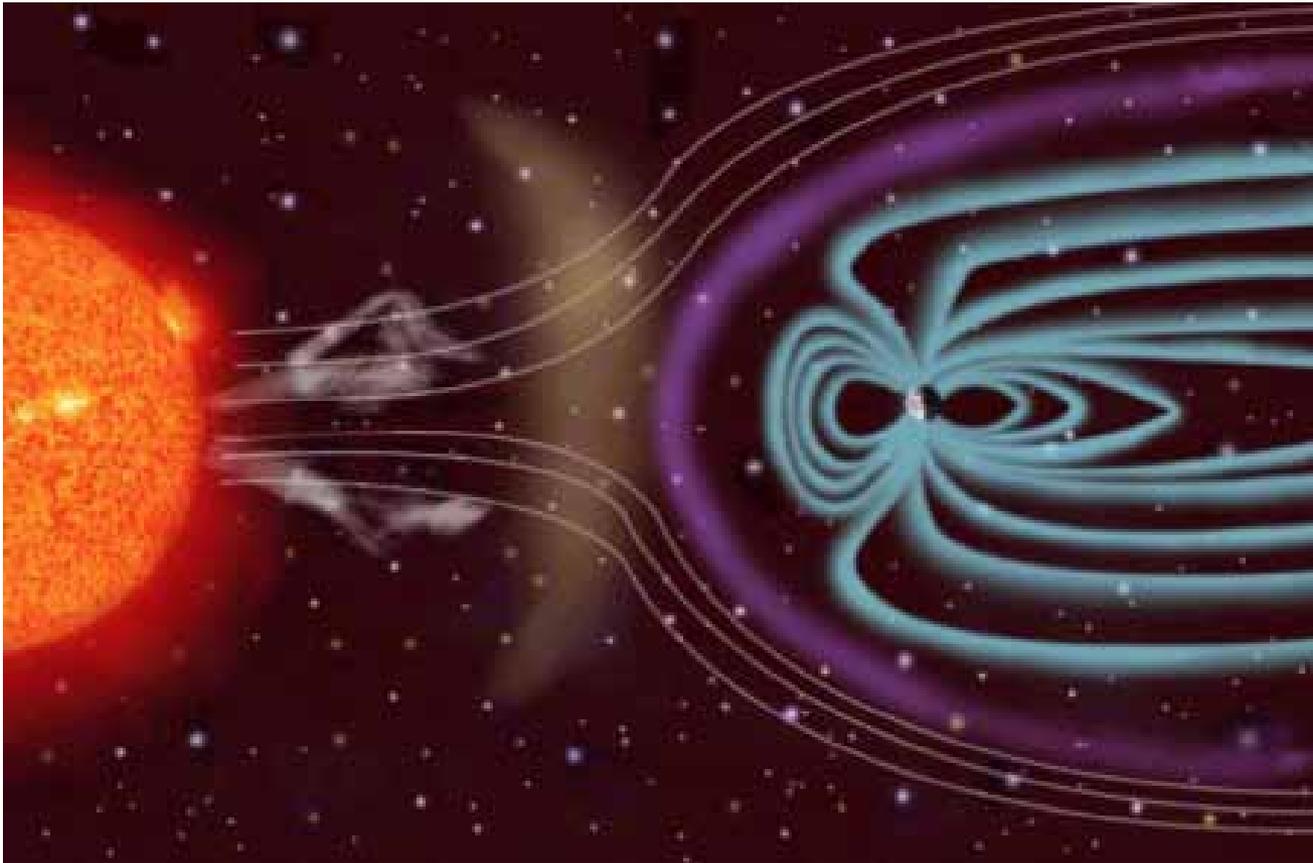
Il campo magnetico del Sole cambia nel tempo.

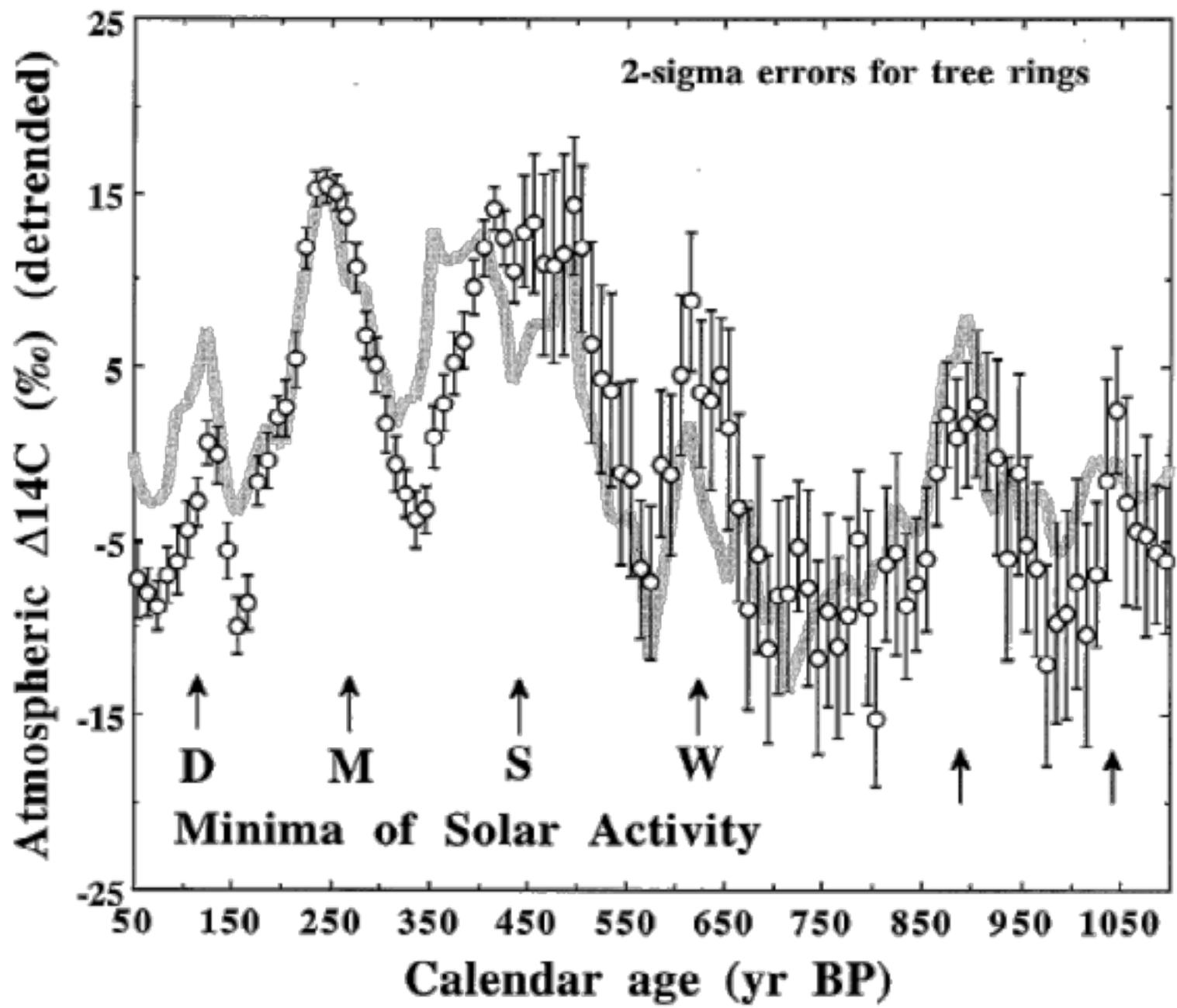
Le particelle che costituiscono i raggi cosmici vengono deflesse dal campo magnetico del sole e quindi il numero di esse che giunge sulla Terra dipende dall'intensità del campo magnetico solare.

In prima approssimazione quanto più è intenso il campo magnetico del Sole tanto più sono deflesse le particelle e quindi tanto minore è il flusso di raggi cosmici e quindi la rate di produzione di radiocarbonio

VARIAZIONI LEGATE ALL'ATTIVITA' SOLARE

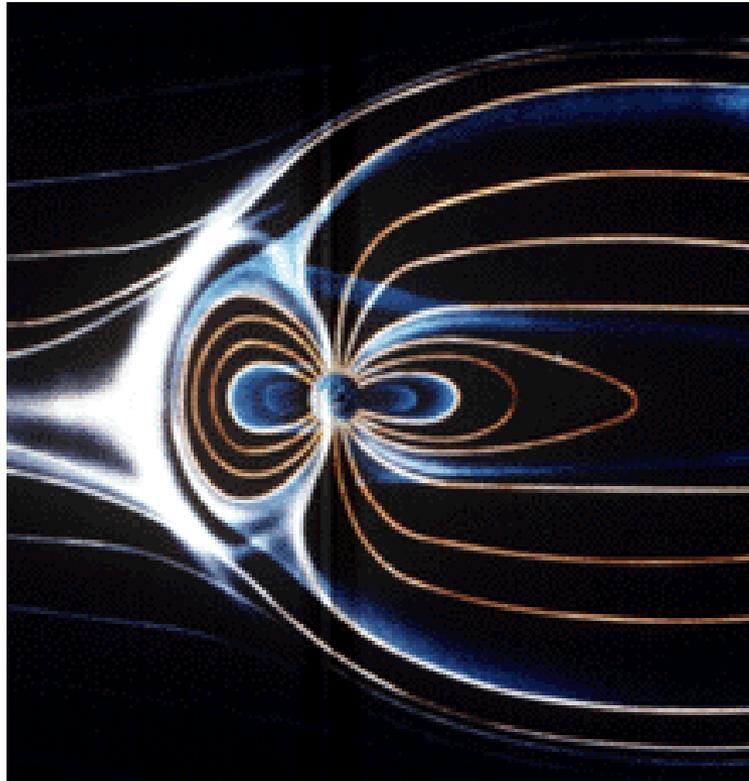
Le variazioni del campo magnetico solare possono indurre variazioni fino al 30% della velocità di produzione del radiocarbonio.



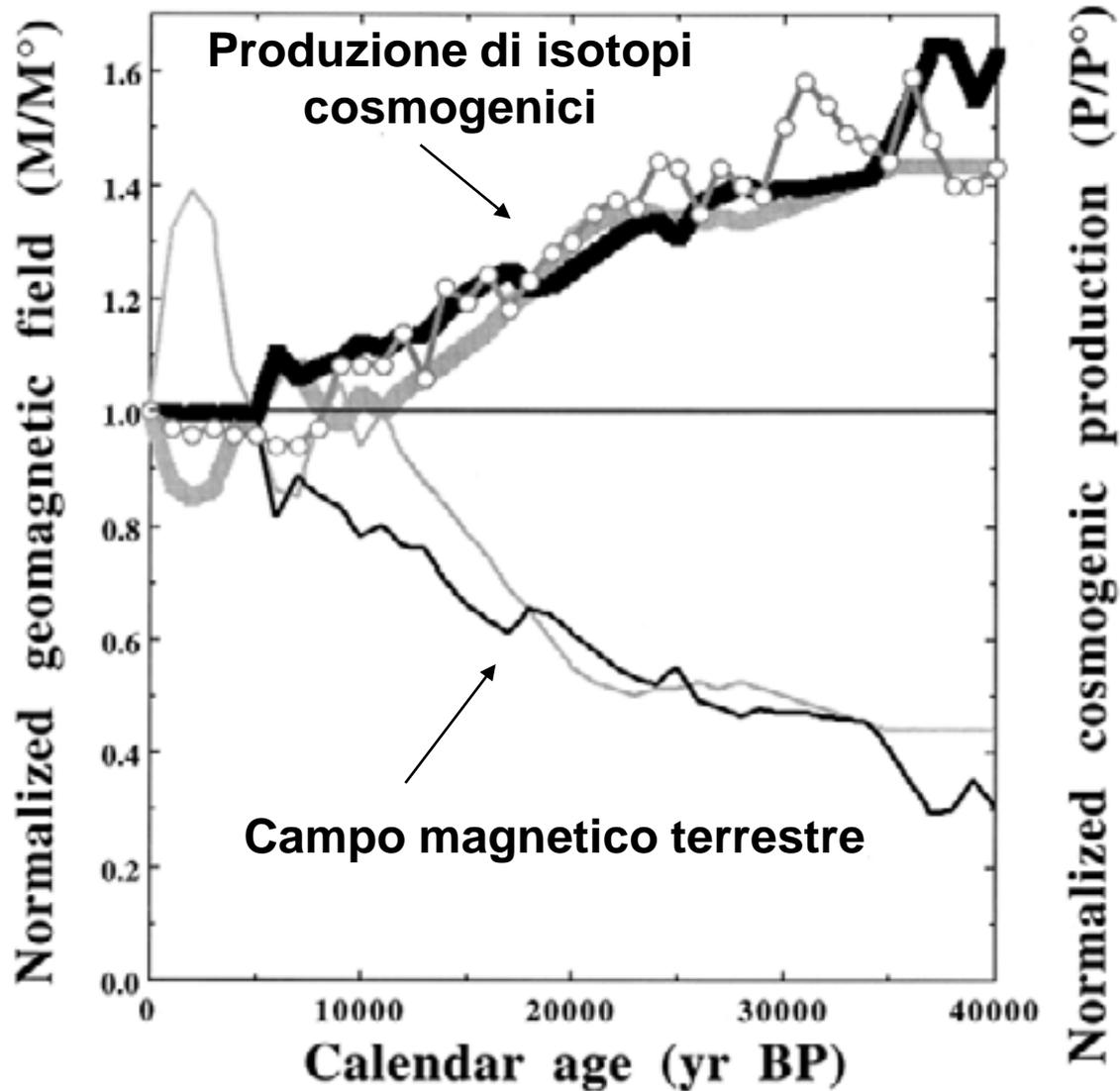


VARIAZIONI LEGATE AL CAMPO MAGNETICO TERRESTRE

L'intensità e l'orientamento del campo geomagnetico hanno un effetto estremamente significativo di modulazione sui raggi cosmici.



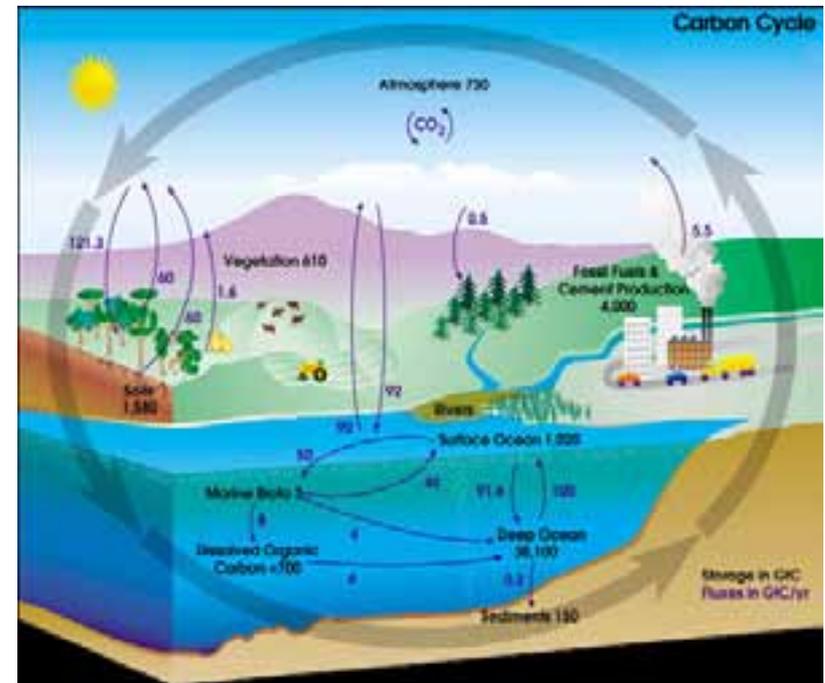
Le particelle cariche che costituiscono i raggi cosmici vengono deflesse in modo più o meno intenso a seconda dell'intensità del campo magnetico terrestre.



ALTRE CAUSE

Esistono molte altre cause che possono influire sul valore della concentrazione di radiocarbonio nell'atmosfera quali:

✓ *Variazioni legate ai cambiamenti delle proporzioni tra le diverse riserve di radiocarbonio. Ad esempio l'aumento del livello del mare alla fine dell'ultima glaciazione.*



✓ *Effetti antropogenici di diluizione o arricchimento.*

Effetti antropogenici: Il “Bomb Peak”

Gli esperimenti nucleari nell’atmosfera condotti nel II dopoguerra hanno recato ad una abnorme produzione di radiocarbonio attraverso la reazione nucleare:



Come record delle variazioni della concentrazione di radiocarbonio nell’atmosfera sono stati utilizzati gli anelli di accrescimento degli alberi (*Pinus Pinea*).

Ogni anello viene stato datato per via dendrocronologica



Test di un cannone Nucleare-USA, 1953

1952: Prima esplosione termonucleare degli USA

1953: Prima esplosione termonucleare dell' URSS

**Ott. 1958- Feb. 1960:
Moratoria temporanea dei test nucleari**

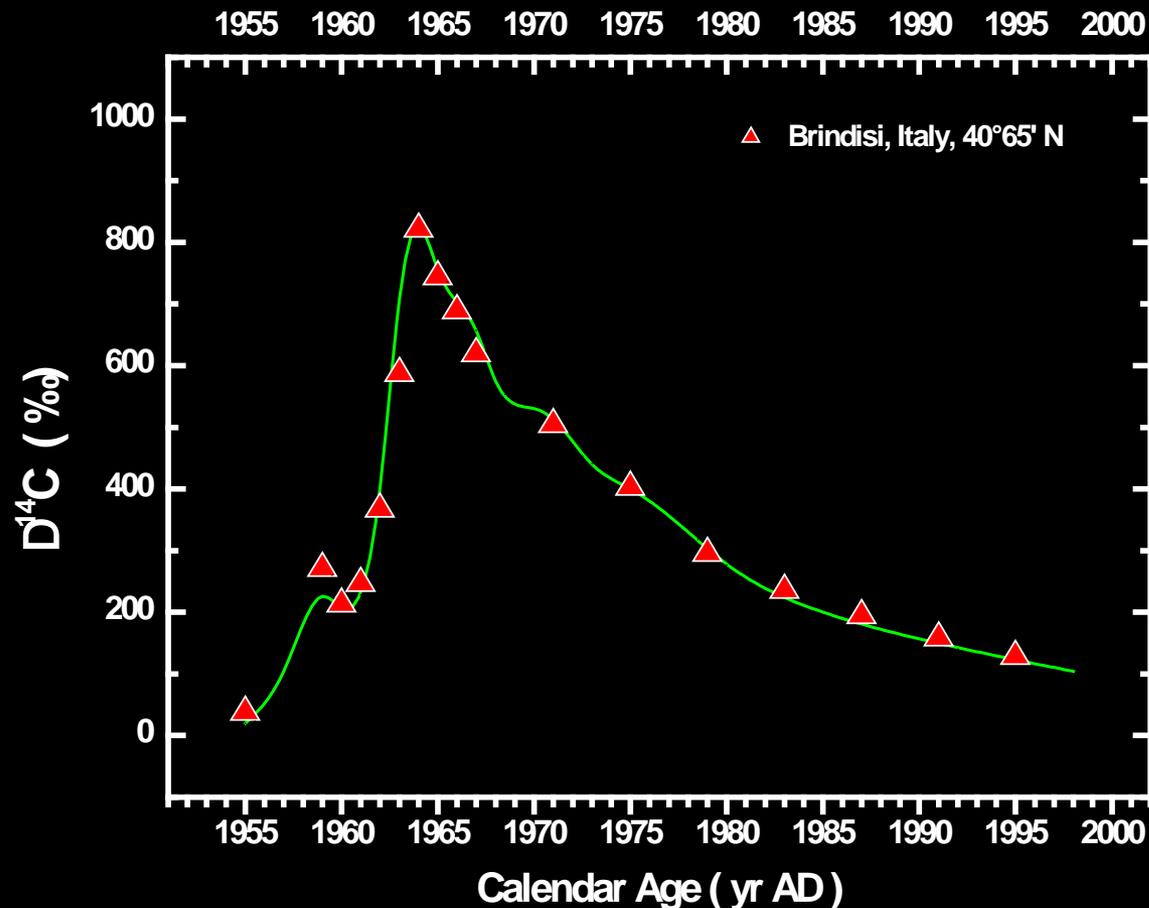
Feb. 1960: La Francia inizia i propri test in Algeria

USA e URSS riprendono i propri test

Dic. 1962: USA e URSS cessano gli esperimenti in atmosfera

1964-1966: Test francesi in atmosfera a Mururoa, Test della Cina

II “Bomb Peak”



II “Bomb Peak”

1964-1966: Test francesi in
atmosfera a Mururoa, Test
della Cina



Mururoa

NECESSITA' DI CALIBRAZIONE

Per ottenere delle datazioni al radiocarbonio affidabili è quindi necessario ricostruire in modo dettagliato come è cambiata nel corso dei secoli la concentrazione di radiocarbonio nell'atmosfera nelle diverse riserve di radiocarbonio.

In altri termini occorre ricavare la curva (CURVA DI CALIBRAZIONE)

$$R_{r0} = R_{r0}(t)$$

Che consenta di esprimere la legge fondamentale della datazione:

$$R(t) = f R_{r0} e^{-\lambda t}$$

Nella forma completa:

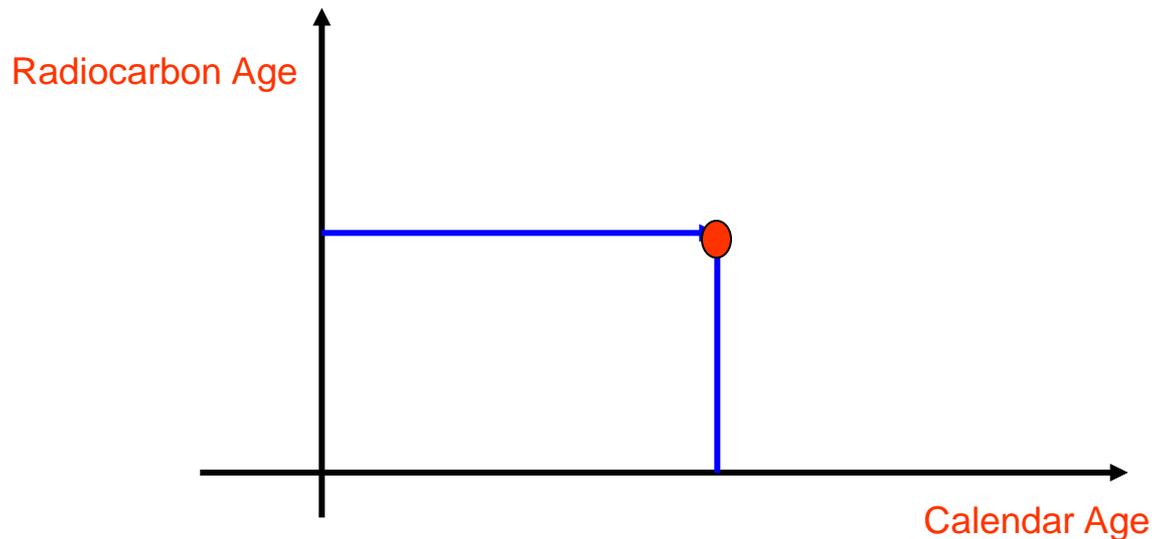
$$R(t) = f R_{r0}(t) e^{-\lambda t}$$

LA CURVA DI CALIBRAZIONE: definizione

Abbiamo definito curva di calibrazione una relazione che lega la concentrazione di radiocarbonio in una data riserva al tempo (in anni di calendario) ossia:

$$R_{r0} = R_{r0}(t)$$

Questa relazione deve essere ricostruita per punti trovando una corrispondenza datazioni convenzionali al radiocarbonio- anni di calendario.



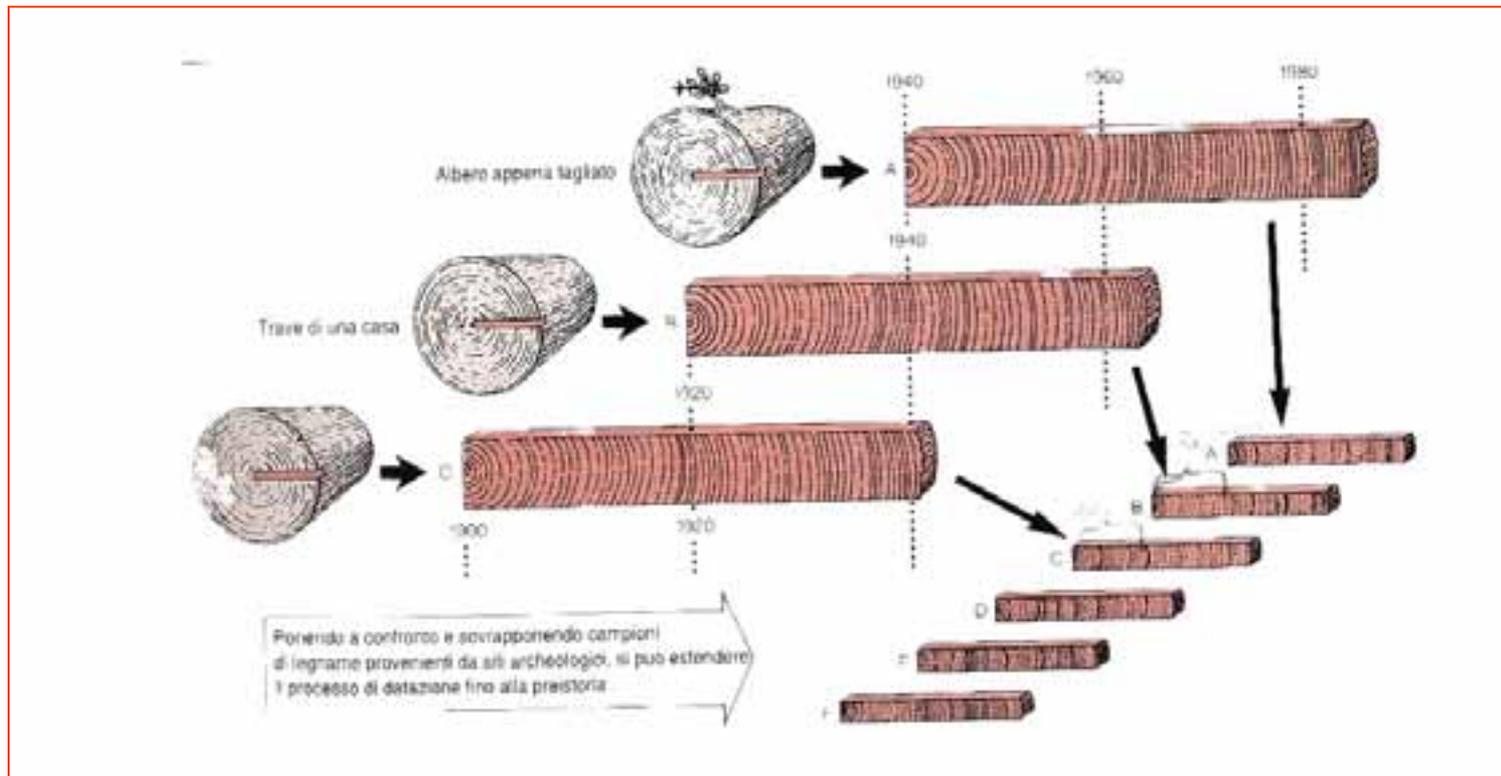
LA CURVA DI CALIBRAZIONE: definizione

Per costruire una curva di calibrazione occorre quindi:

- ✓ *Individuare un record della concentrazione di radiocarbonio nella riserva;*
- ✓ *Datate in modo assoluto la sequenza che costituisce il record (con una tecnica ovviamente diversa dal radiocarbonio);*
- ✓ *Datate con il metodo del radiocarbonio la sequenza che costituisce il record;*
- ✓ *Correggere per il decadimento radioattivo del radiocarbonio dall'anno di formazione la datazione convenzionale ottenuta.*

LA CALIBRAZIONE MEDIANTE LA DENDROCRONOLOGIA

Il metodo largamente più usato per ottenere la curva di calibrazione fino a circa 13000 anni BP è l'analisi dendrocronologica di sequenze di accrescimento anulare degli alberi.



LA CALIBRAZIONE MEDIANTE LA DENDROCRONOLOGIA



Si determina l'età di un anello per via dendrocronologica

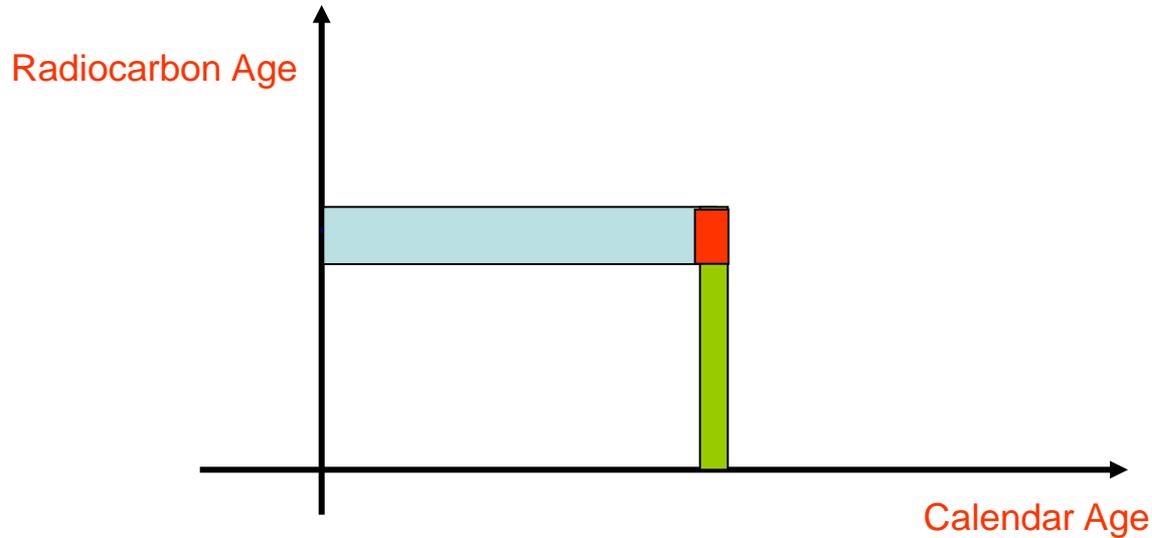
Si misura la concentrazione di radiocarbonio nello stesso anello

Si corregge la misura al ^{14}C per il decadimento radioattivo dall'anno di crescita

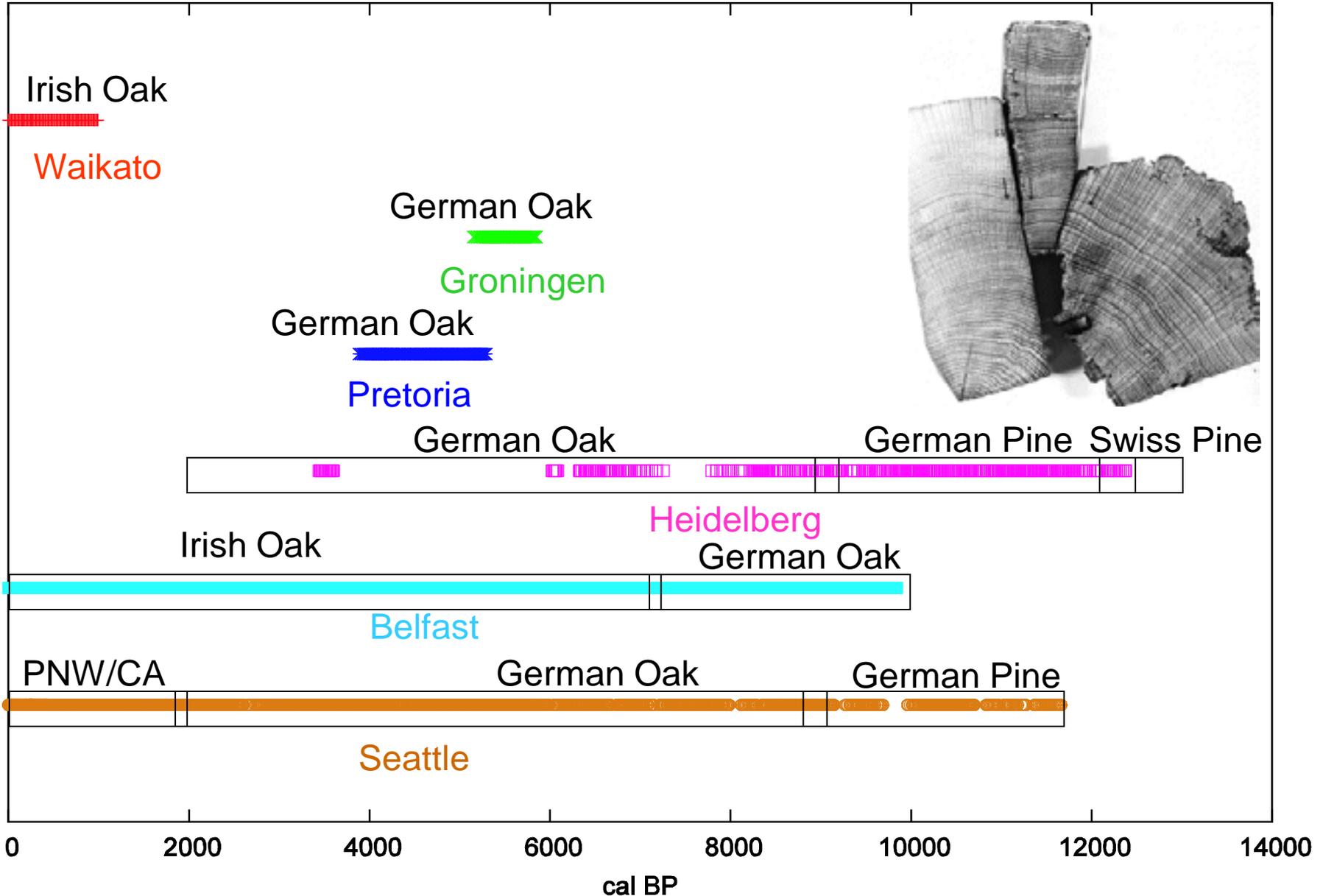
Si ottiene un punto della curva di calibrazione

LA CALIBRAZIONE MEDIANTE LA DENDROCRONOLOGIA

In realtà sia la misura con il radiocarbonio che la determinazione dendrocronologica dell'età sono affette da una certo errore sperimentale



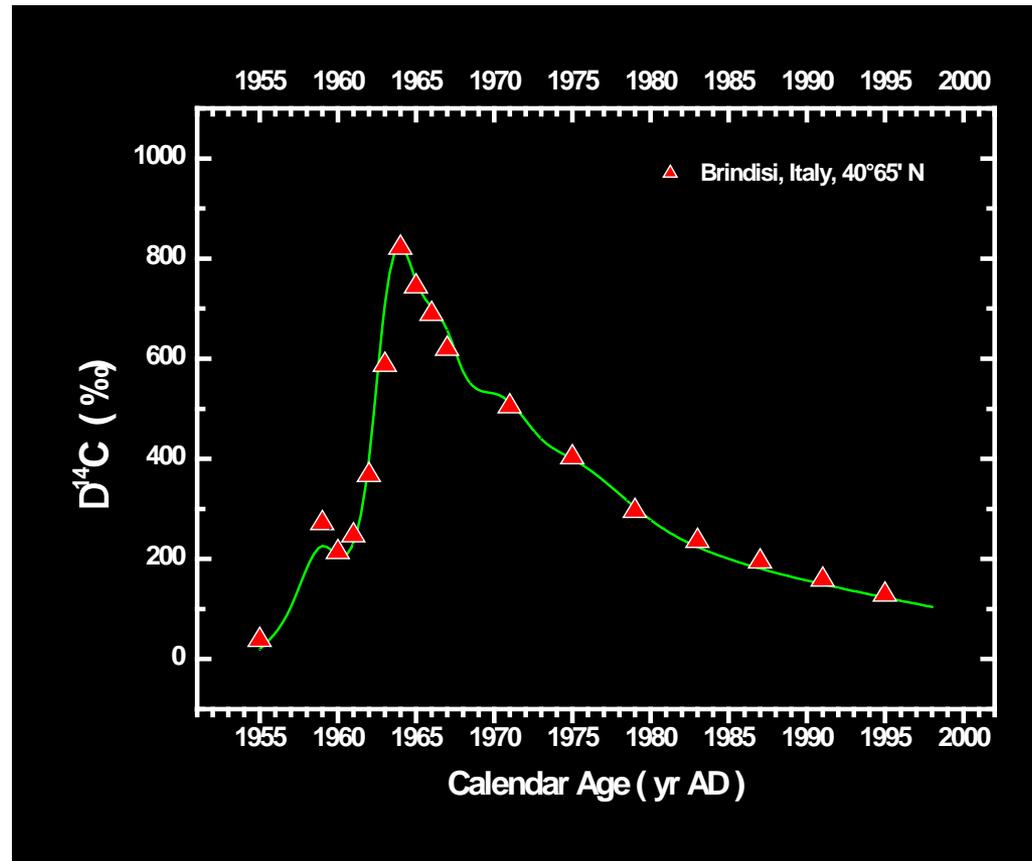
Sovrapponendo curve di periodi diversi (CROSS DATING) è stato possibile estendere la curva di calibrazione fino a 13000 anni BP



Tree-ring coverage for IntCal04: until 12.4 kcal BP

RAPIDITA' DI MISCELAMENTO DEL RADIOCARBONIO

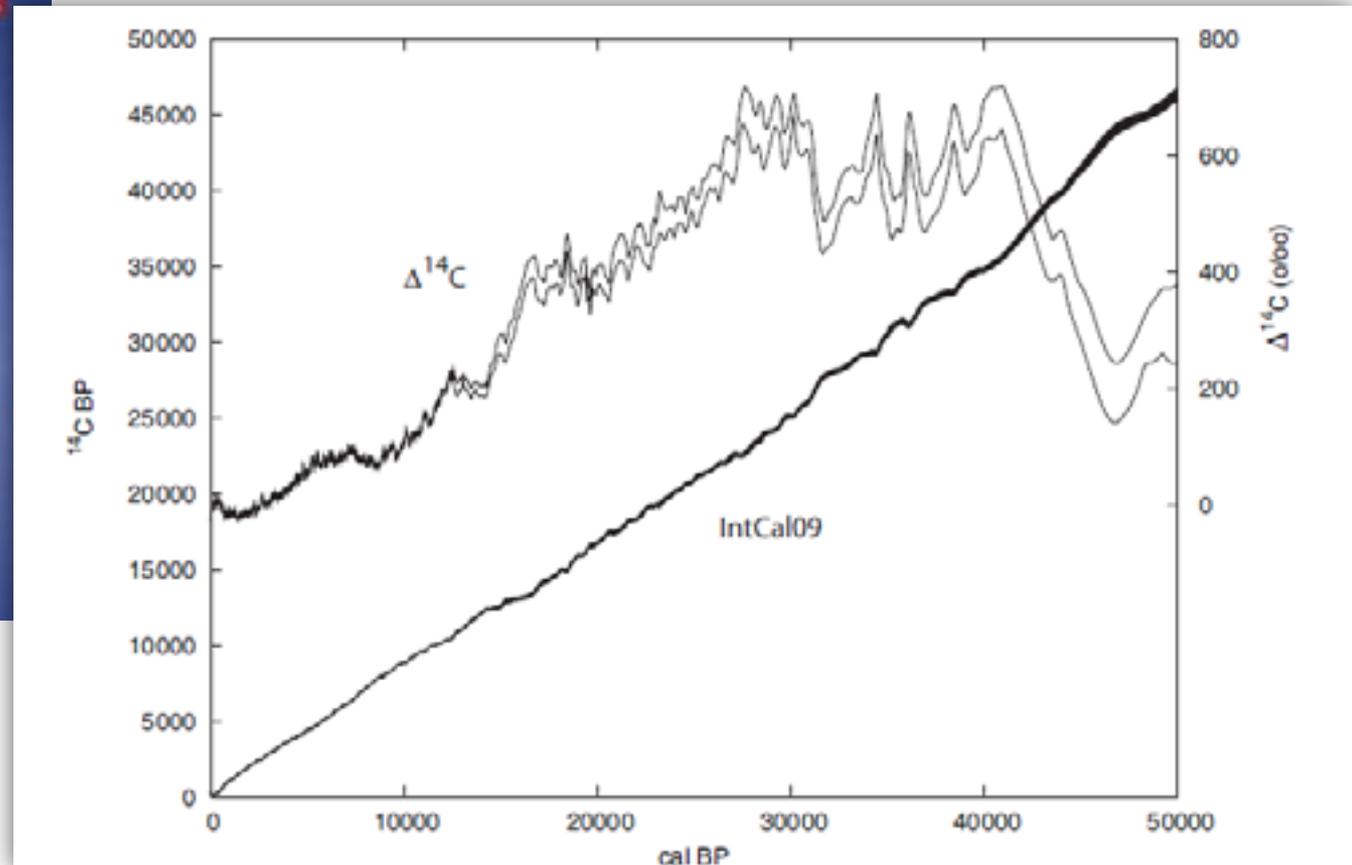
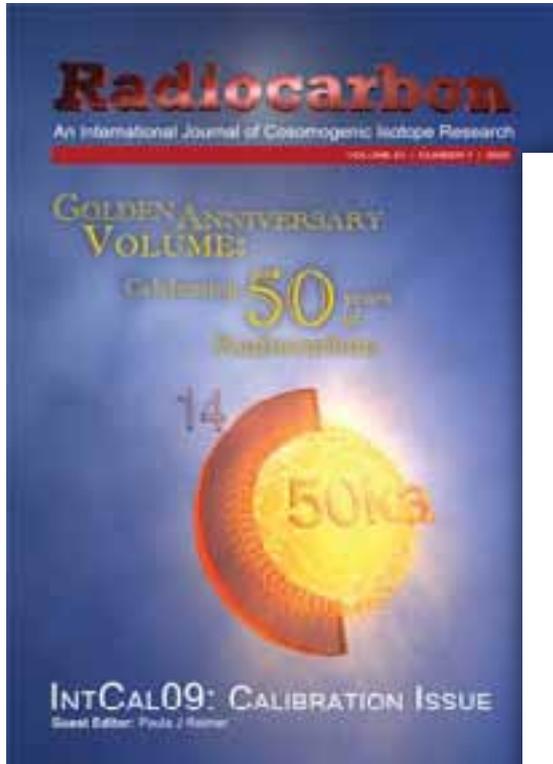
Studi molto approfonditi hanno dimostrato che non ci sono differenze significative tra le curve ottenute per località differenti nello stesso emisfero : i meccanismi di miscelamento del radiocarbonio sono, infatti, molto rapidi.



I dati misurati a Brindisi seguono lo stesso andamento di quelli misurati in Arizona: non ci sono differenze di concentrazione almeno nell'arco di 1 anno!

LA CURVA DI CALIBRAZIONE

Quindi può essere stabilita una curva universale di calibrazione



```

##Atmospheric data from Reimer et al (2004);
# Reimer et al. 2004
#
# PJ Reimer, MGL Baillie, E Bard, A Bayliss, JW Beck, C Bertrand, PG Blackwell,
# CE Buck, G Burr, KB Cutler, PE Damon, RL Edwards, RG Fairbanks, M Friedrich,
# TP Guilderson, KA Hughen, B Kromer, FG McCormac, S Manning, C Bronk Ramsey,
# RW Reimer, S Remmele, JR Southon, M Stuiver, S Talamo, FW Taylor,
# J van der Plicht, and CE Weyhenmeyer (2004), Radiocarbon 46:1029-1058.
#
#CAL BP, 14C age, Error, Delta 14C, Sigma
#      , YR BP  ,YR BP,per mil  ,per mil
26000, 21341.0, 108.0, 629.9, 21.9
25980, 21348.0, 103.0, 624.5, 20.8
25960, 21354.0, 98.0, 619.4, 19.8
25940, 21360.0, 93.0, 614.3, 18.7
25920, 21366.0, 88.0, 609.2, 17.6
25900, 21371.0, 83.0, 604.3, 16.6
25880, 21375.0, 79.0, 599.6, 15.7
25860, 21378.0, 75.0, 595.2, 14.9
25840, 21380.0, 71.0, 590.9, 14.1
25820, 21381.0, 68.0, 586.9, 13.4
25800, 21381.0, 66.0, 583.0, 13.0
25780, 21379.0, 63.0, 579.6, 12.4
25760, 21377.0, 61.0, 576.2, 12.0
25740, 21373.0, 58.0, 573.2, 11.4
25720, 21369.0, 56.0, 570.1, 10.9
25700, 21362.0, 54.0, 567.7, 10.5
25680, 21353.0, 52.0, 565.7, 10.1
25660, 21340.0, 51.0, 564.4, 9.9
25640, 21324.0, 51.0, 563.8, 9.9
25620, 21304.0, 54.0, 563.9, 10.5
25600, 21280.0, 59.0, 564.8, 11.5
25580, 21253.0, 64.0, 566.2, 12.5
25560, 21225.0, 69.0, 567.9, 13.5
25540, 21195.0, 74.0, 570.0, 14.5
25520, 21165.0, 78.0, 572.0, 15.3
25500, 21135.0, 81.0, 574.1, 15.9
25480, 21105.0, 84.0, 576.2, 16.5
25460, 21074.0, 85.0, 578.4, 16.7
25440, 21044.0, 87.0, 580.5, 17.1
25420, 21013.0, 88.0, 582.8, 17.3
25400, 20982.0, 88.0, 585.1, 17.4
25380, 20951.0, 88.0, 587.4, 17.4
25360, 20920.0, 88.0, 589.6, 17.4
25340, 20890.0, 87.0, 591.7, 17.2
25320, 20864.0, 86.0, 593.0, 17.1
25300, 20843.0, 85.0, 593.3, 16.9
25280, 20831.0, 85.0, 591.9, 16.8
25260, 20828.0, 85.0, 588.6, 16.8
25240, 20830.0, 86.0, 584.4, 17.0
25220, 20835.0, 86.0, 579.6, 16.9
25200, 20840.0, 86.0, 574.8, 16.9
25180, 20845.0, 86.0, 570.0, 16.8

```

ESTENSIONE DELLA CURVA DI CALIBRAZIONE

Per estendere la curva di calibrazione fino a circa 22 000 anni cal BC si sono utilizzati record diversi dagli anelli di accrescimento datati con altre tecniche quali il metodo dell' U-Th come:

✓ SEQUENZE STRATIGRAFICHE DI CORALLI MARINI;

✓ SEQUENZE DI SEDIMENTI GEOLOGICI COME LE VARVE.

QUALE CURVA UTILIZZARE?

Occorre ricordare che la curva di calibrazione è espressa dalla relazione:

$$R_{r0} = R_{r0}(t)$$

QUINDI LA CURVA DIPENDE DALLA RISERVA CONSIDERATA

✓ Curva di dati atmosferici;

✓ Curva per dati marini;

✓ Curva mista.

L'EFFETTO DI RISERVA MARINO

La concentrazione di radiocarbonio negli oceani è significativamente inferiore al contemporaneo valore atmosferico

In particolare è possibile distinguere negli oceani:

- ∨ *Lo **strato superficiale** in cui le dinamiche di scambio con l'atmosfera sono più rapide;*
- ∨ *Lo **strato profondo** (deep ocean) in cui le dinamiche di scambio sono significativamente più lente (tempi di residenza medi di 1000 anni)*

*In realtà a causa dei meccanismi di miscelamento possono esserci delle **inversioni**.*

L'EFFETTO DI RISERVA MARINO

Se indichiamo con R_{marine} l'età al radiocarbonio di un organismo cresciuto in un equilibrio con il mare e con R_{atm} l'età al radiocarbonio di un organismo COEVO ma cresciuto in equilibrio con l'atmosfera si ha che:

$$R_{marine} = R_{atm} + R$$

***R viene detto fattore di correzione di riserva marina
(marine reservoir correction factor)***

IL FATTORE DI RISERVA MARINO

Il fattore di riserva marino R è funzione del tempo e dello spazio.

$$R = R(t, S)$$

Quindi è cambiato nel tempo (secoli e millenni) e cambia a seconda della latitudine, longitudine e anche in funzione di fenomeni locali

Studi recenti suggeriscono che il termine R aumenta quando la concentrazione di radiocarbonio nell'atmosfera aumenta.

IL FATTORE DI RISERVA MARINO

Mediamente è possibile stimare che per il XIX secolo il termine di riserva marino aveva un valore di 400 anni

$R_{\text{medio}} @400 \text{ anni}$

Ossia la differenza di età tra un organismo “marino” ed uno “terrestre” è di circa 400 anni

IL FATTORE DI RISERVA MARINO: dipendenza dallo spazio

Per tener conto della dipendenza del termine di riserva marino dallo spazio possiamo introdurre il termine:

$$DR(s, t) = R(t, s) - R_g(t)$$

Che esprime la differenza tra il termine R per il luogo considerato ed un valore medio globale valido per tutto il pianeta.

LA CALIBRAZIONE DEI DATI MARINI

La presenza di questo effetto di riserva implica che per la conversione di una radiocarbon age di un organismo marino in una data storica occorre disporre di:

- ∨ Una **curva di calibrazione globale** basata su dati marini;
- ∨ Occorre conoscere il valore del termine **ΔR** per il luogo considerato;

LA CALIBRAZIONE DEI DATI MARINI

Anche la misura del termine ΔR sarà affetta da un certo errore che si riflette in un allargamento dell'errore nella data calibrata

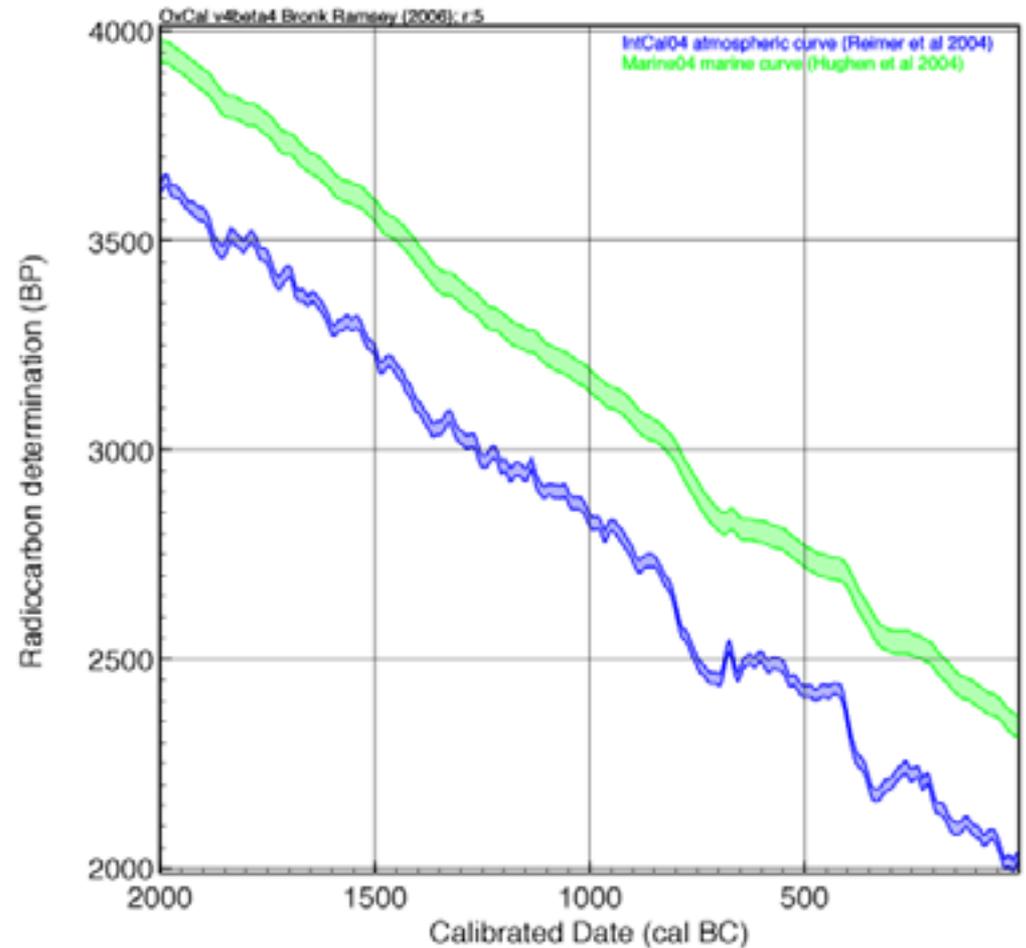
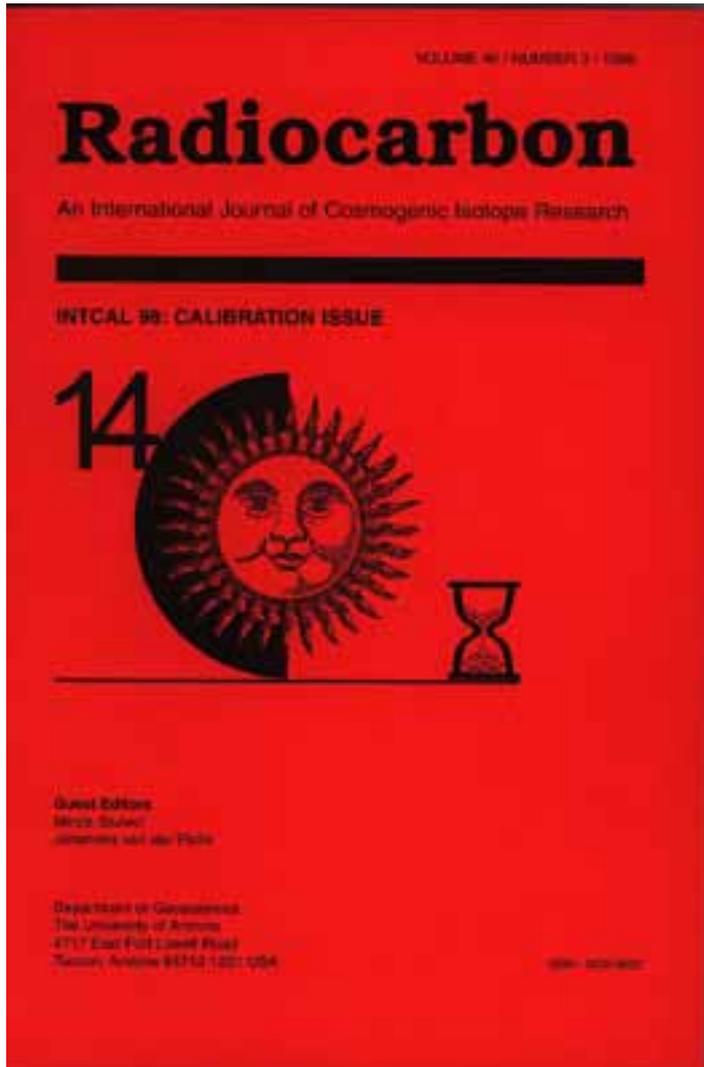
$$S = \sqrt{S_a^2 + S_c^2 + DR_{uncertainty}^2}$$

VALORI DEL TERMINE ΔR

<i>Location</i>	<i>Longitude/Latitude</i>	<i>ΔR</i>
Southern Adriatic Sea	40°50' N, 18°20' E	118 ± 60
Central Adriatic Sea	42°30' N, 17°00' E	60 ± 30
Northern Adriatic Sea	44°04' N, 12°34' E	137 ± 28
Central Tyrrhenian Sea	42°00' N, 12°00' E	28 ± 60
Southern Tyrrhenian Sea	38° 00' N, 14°00'E	70 ± 50

LA CURVA DI CALIBRAZIONE PER DATI MARINI

Una curva di calibrazione per dati marini è stata ottenuta nell'ambito del programma INTCAL04 e INTCAL09



Wednesday June 07, 2006: 11:38

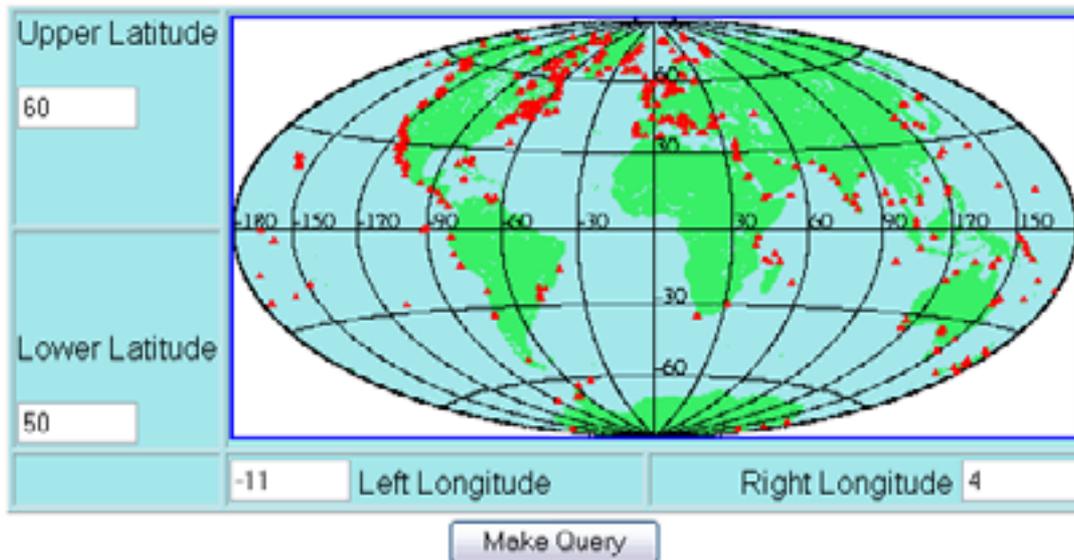
Connected to marine database

[Reset](#)

¹⁴CHRONO

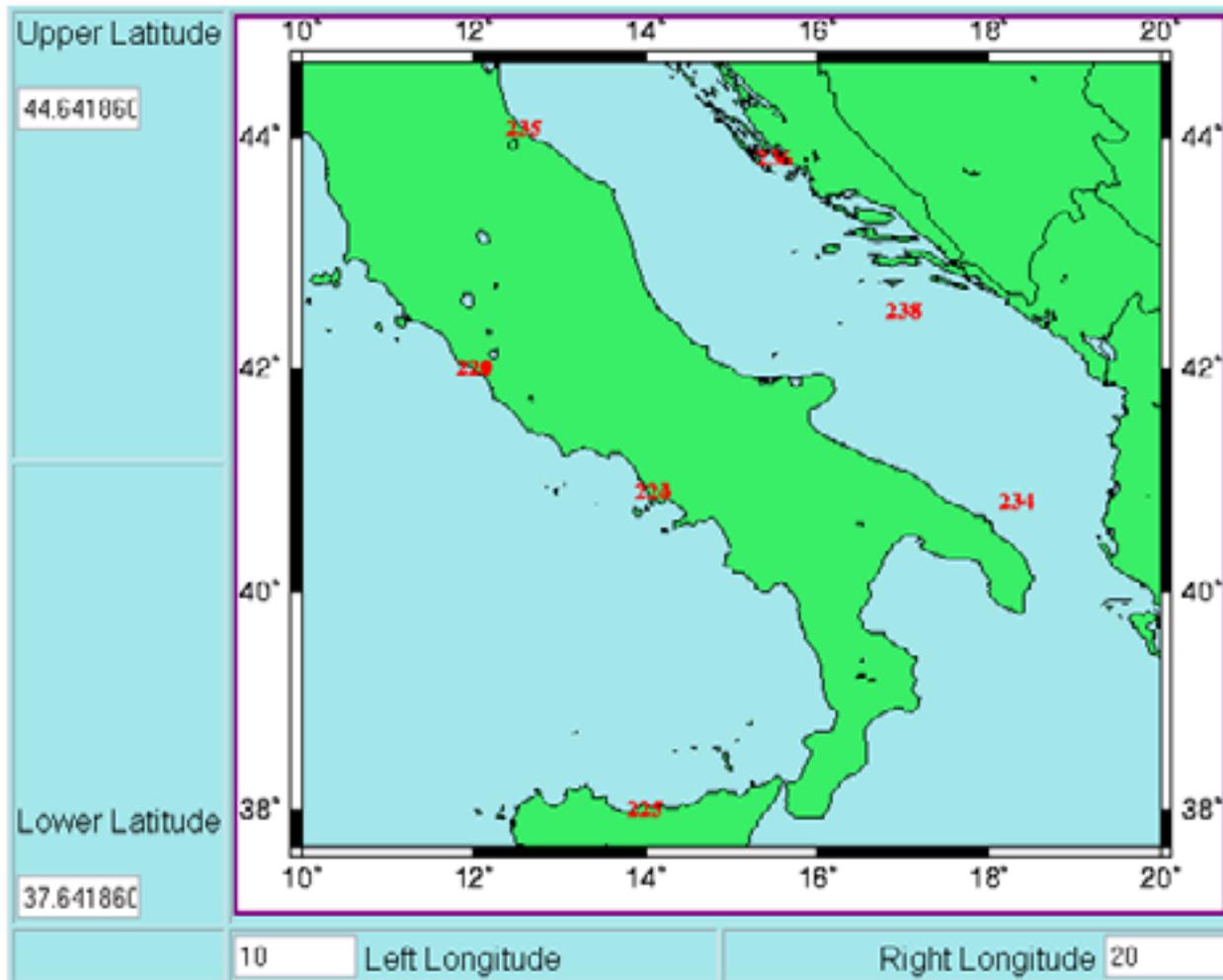
[What's new](#)

[About the Database](#)



[Notes](#) [References](#) [Generalized Query](#) [Ocean Current Regimes](#)

<http://calib.qub.ac.uk/marine/>



MapNo	Lon	Lat	DeltaR	DeltaRErr	Locality	CollectionYear	ReservoirAge	Genus
<input type="checkbox"/> 220	12.00	42.00	-18	60	Central Tyrrhenian Sea	1920	301	Columbella
<input type="checkbox"/> 221	12.00	42.00	31	60	Central Tyrrhenian Sea	1920	351	Nassarius
<input type="checkbox"/> 223	14.08	40.92	59	40	Naples, Italy	1873	417	Arca
<input type="checkbox"/> 224	14.08	40.92	147	110	Naples, Italy	1892	520	Nucula
<input type="checkbox"/> 225	14.00	38.00	71	50	Sicily	1900	455	Cerastoderma
<input type="checkbox"/> 234	18.33	40.83	121	60	South Adriatic, Barletta, Italy	1906	483	Chlamys
<input type="checkbox"/> 235	12.57	44.07	139	28	North Adriatic, Rimini, Italy	1911	487	Aequipecten
<input type="checkbox"/> 236	15.50	43.83	-95	35	Dalmatia	1873	262	Irus
<input type="checkbox"/> 238	17.00	42.50	61	30	Adriatic Sea	1867	421	Glycymeris

EFFETTO DI RISERVA PER L'ADRIATICO MERIDIONALE

Terrestrial samples
(Charcoals, $n=2$)

$$R_{\text{atm}} = 114 \pm 40 \text{ BP}$$

Reservoir Age

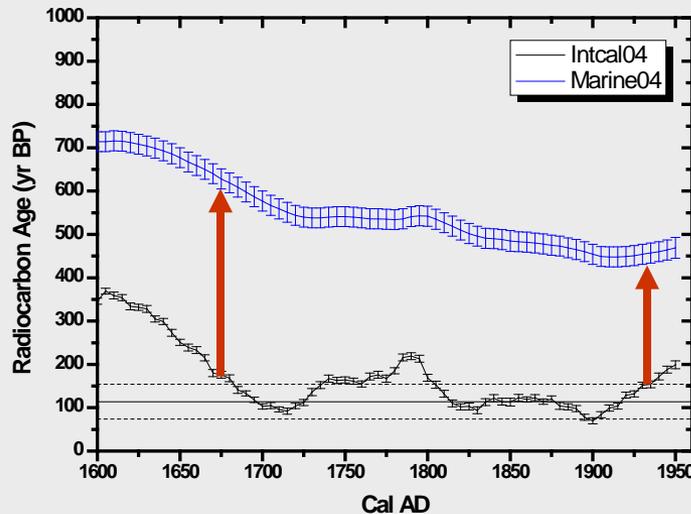
$$R(t) = 360 \pm 57$$

(^{14}C yr)

Marine Samples
(Cuttlebone fish, $n=2$)

$$R_{\text{marine}} = 474 \pm 40 \text{ BP}$$

Erosion Level



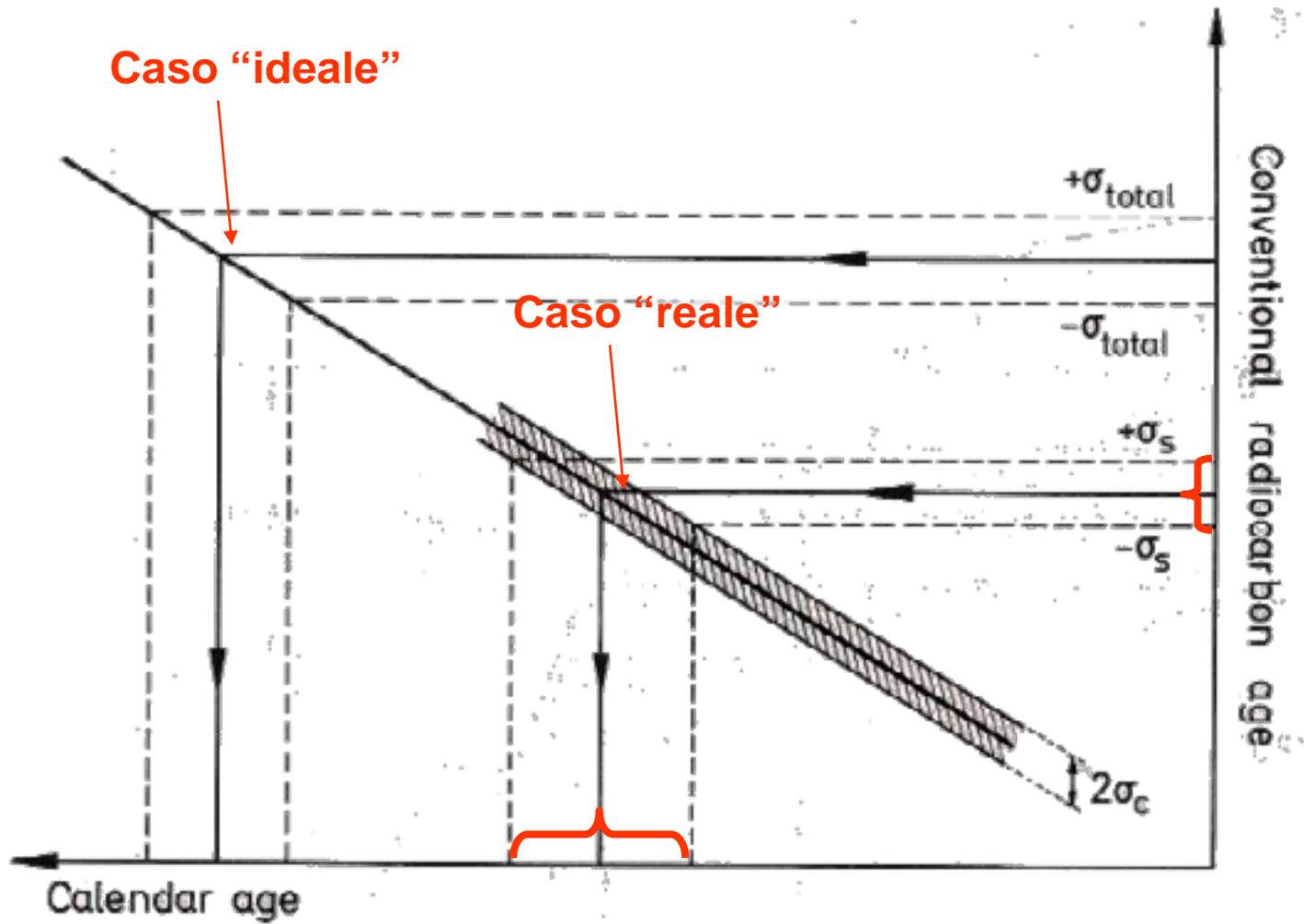
$$\Delta R = -29 \pm 53 \text{ yr}$$

$$\Delta R_{\text{adriatic}} = 43 \pm 108 \text{ yr}$$

$$\Delta R_{\text{mediterranean}} = 58 \pm 85 \text{ yr}$$

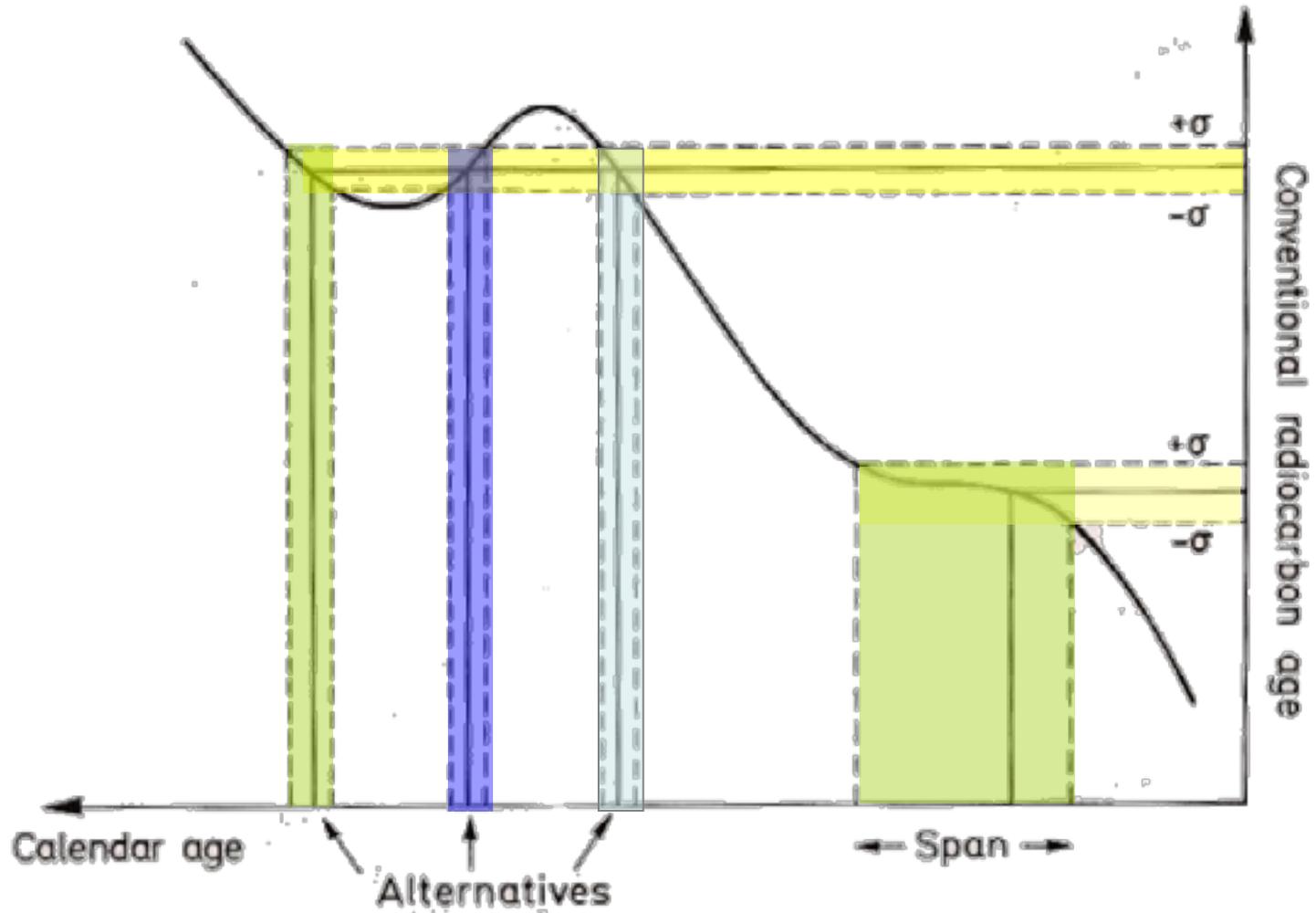
The value of 43 ± 108 was used and considered constant over the time (till 4000-6000 BP)

PROCEDURE DI CALIBRAZIONE

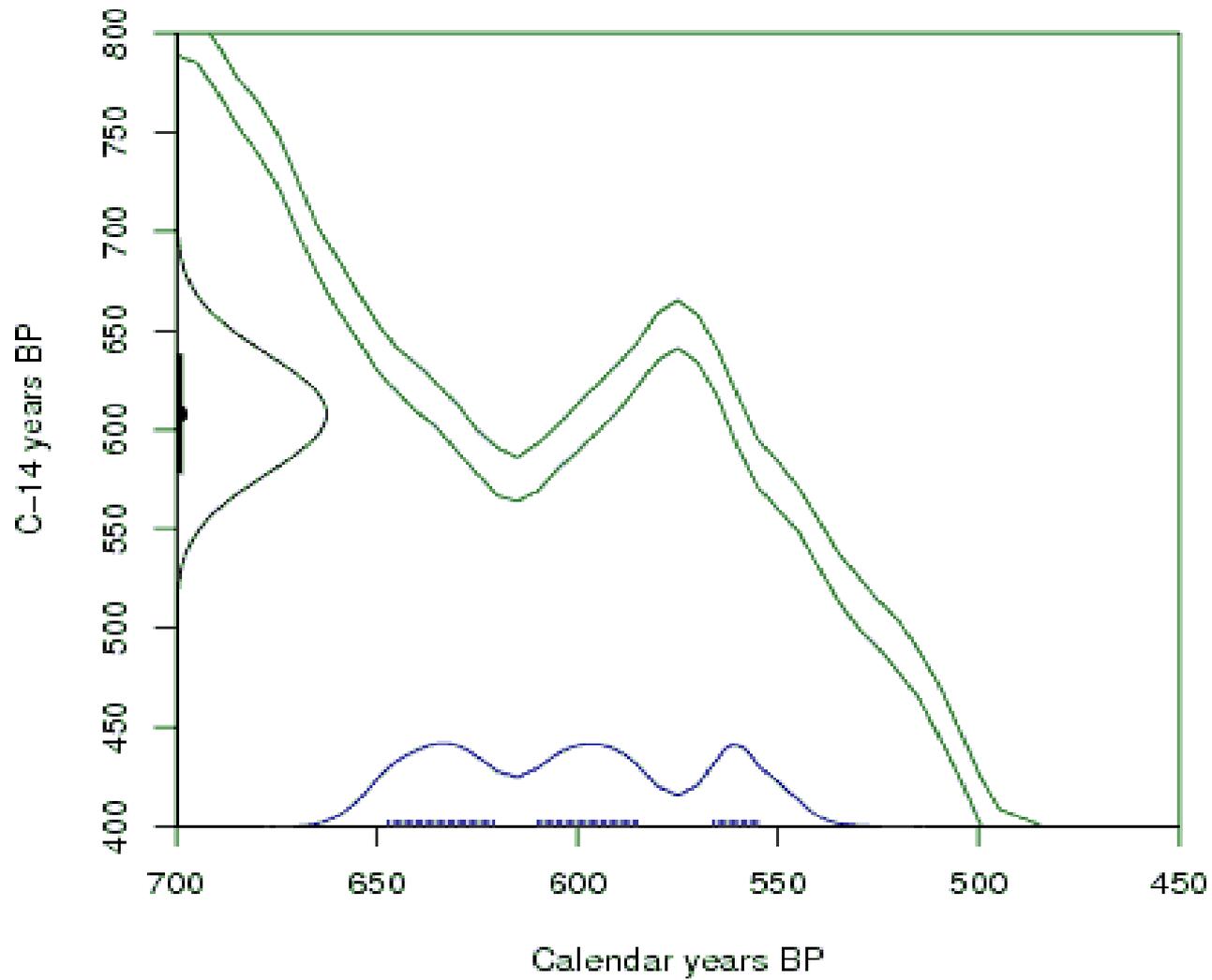


PROCEDURE DI CALIBRAZIONE

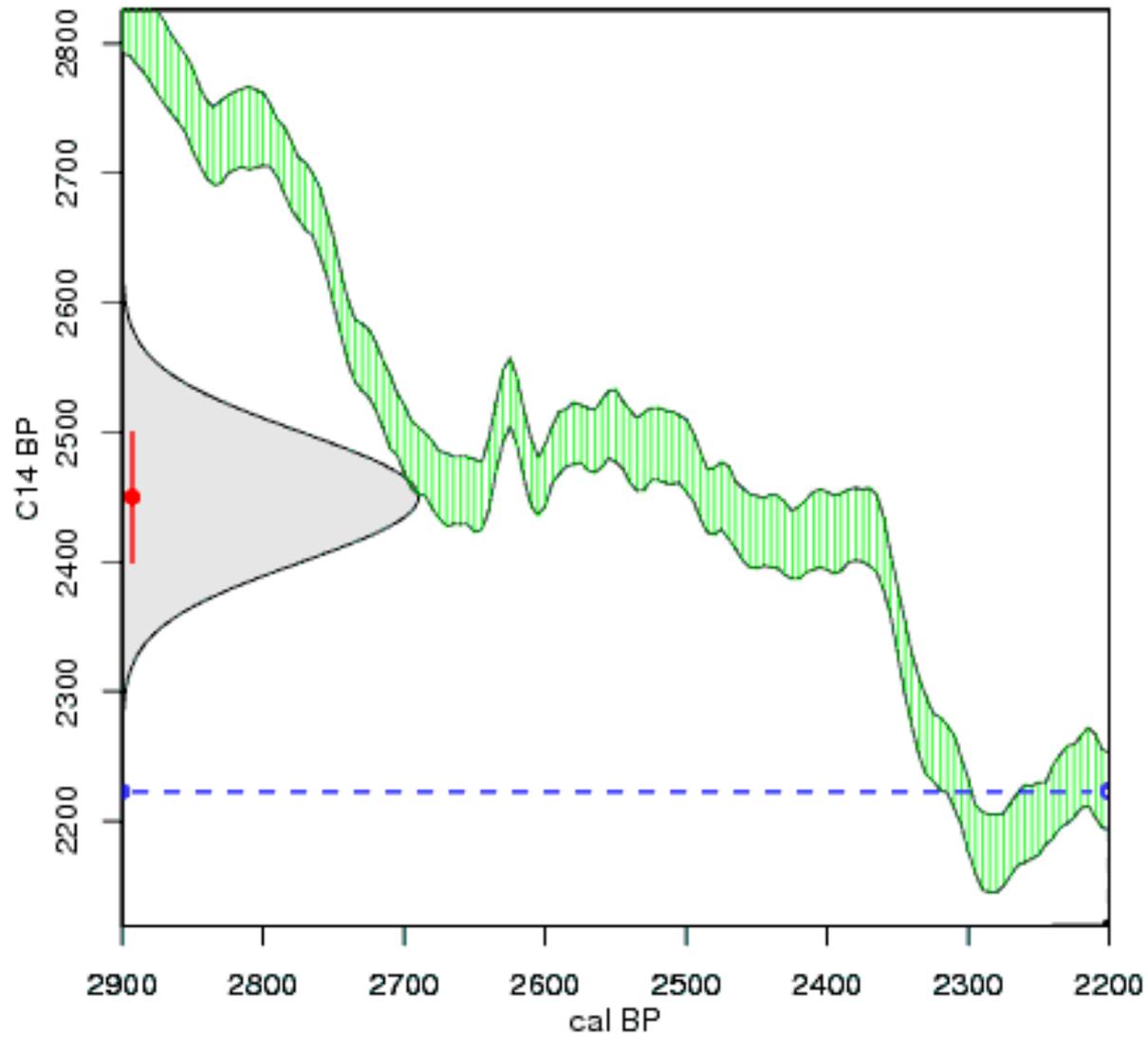
La calibrazione di una data al radiocarbonio può portare ad ottenere più intervalli di date storiche compatibili a causa dei "WIGGLES" della curva di calibrazione

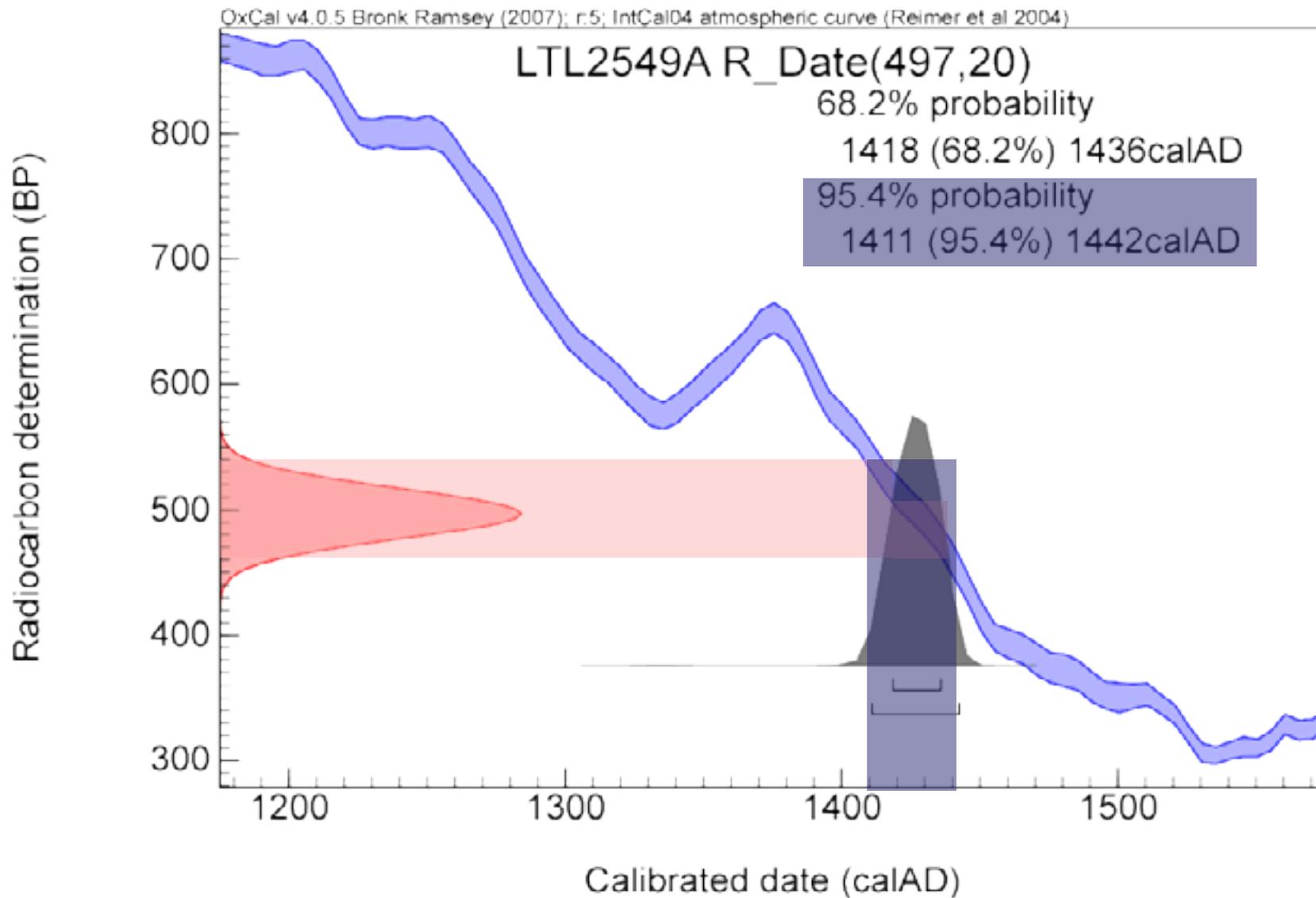


C-14 date 608 \pm 30 BP
Calibrated age range at 1 sd level: 647 to 555 cal BP



PROCEDURE DI CALIBRAZIONE





I SOFTWARE DI CALIBRAZIONE

In pratica la calibrazione delle datazioni al radiocarbonio viene effettuata mediante opportuni software di calibrazione che, basati su complessi algoritmi matematico-statistici, consentono di convertire in modo automatico le datazioni convenzionali al radiocarbonio in date storiche tra i più diffusi ricordiamo:

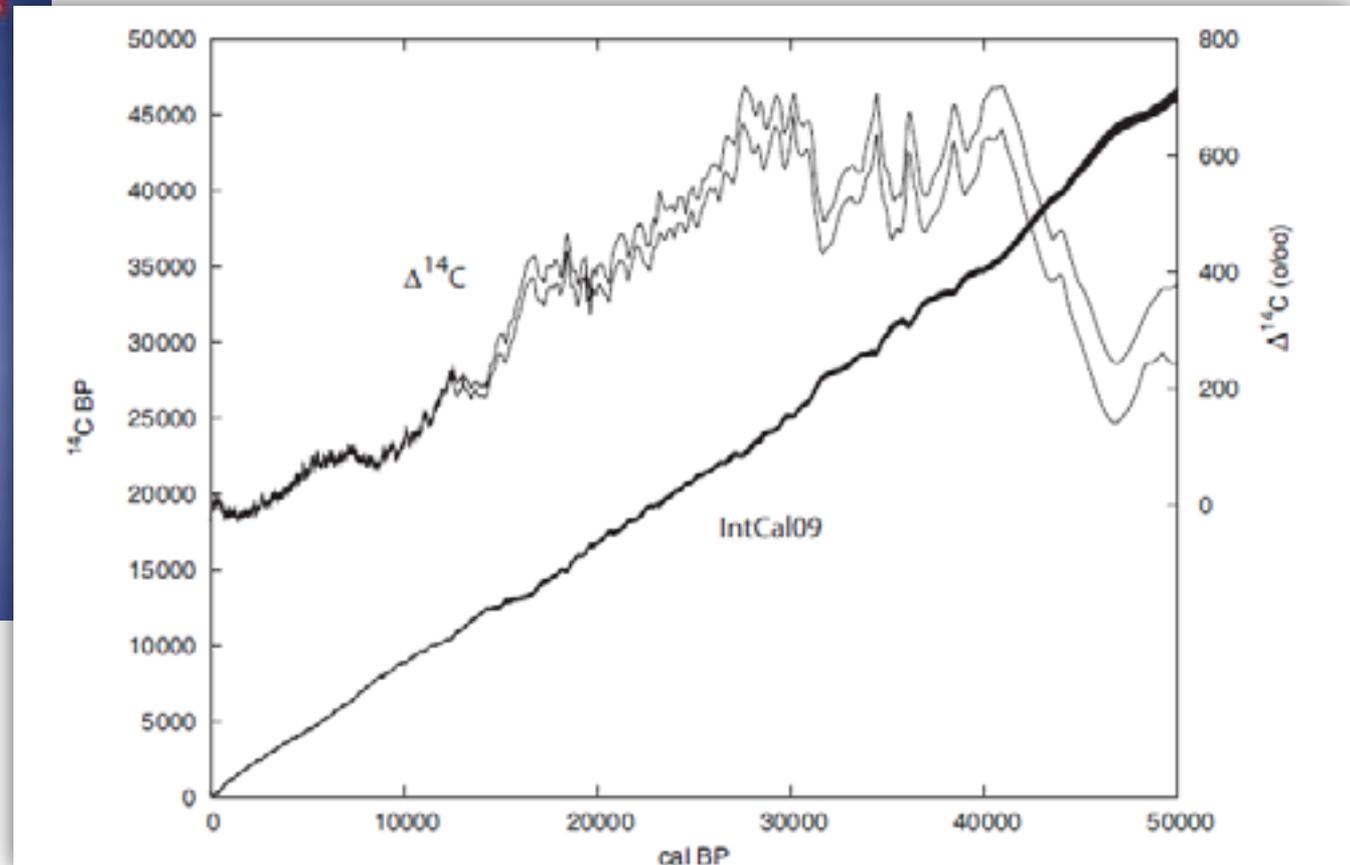
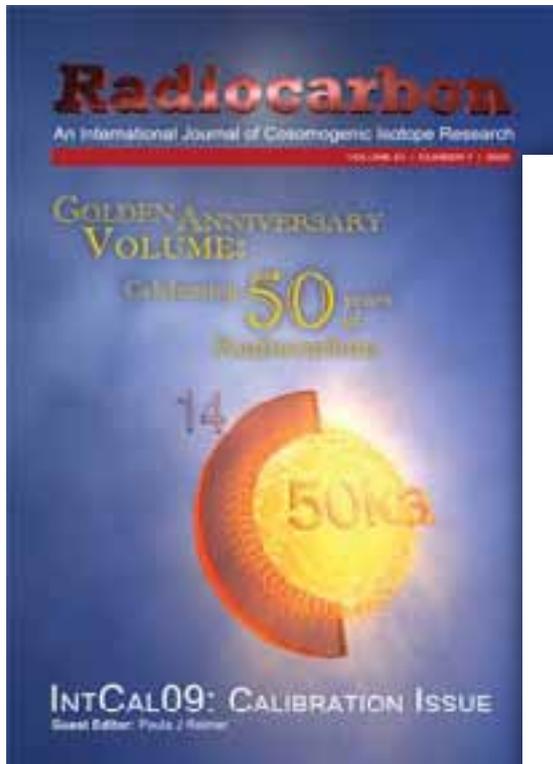
❖ [OXCAL](#), *sviluppato dal laboratorio di radiodatazione di Oxford (Dr. C. Bronk Ramsey)*

❖ [CALIB](#), *sviluppato (Dr. M. Stuiver e Dr. P. Reimer).*

❖ [Calib ETH](#), *sviluppato dal gruppo del Politecnico di Zurigo (Prof. M. Suter e Dr. G. Bonani)*

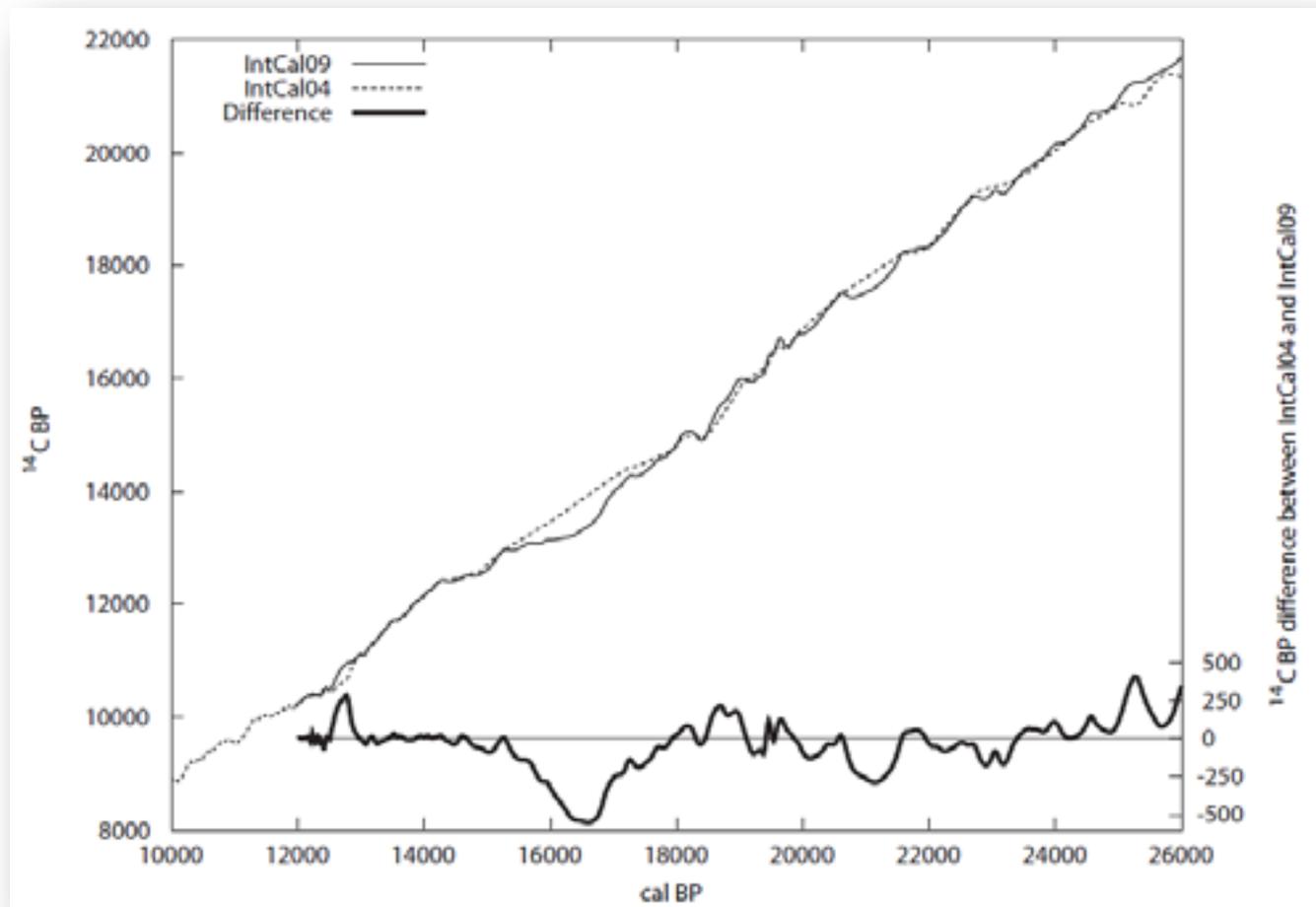
❖ [.....](#)

La nuova curva di calibrazione INTCAL09 ha consentito di estendere il range di calibrazione fino ai limiti del metodo 50'000 anni!

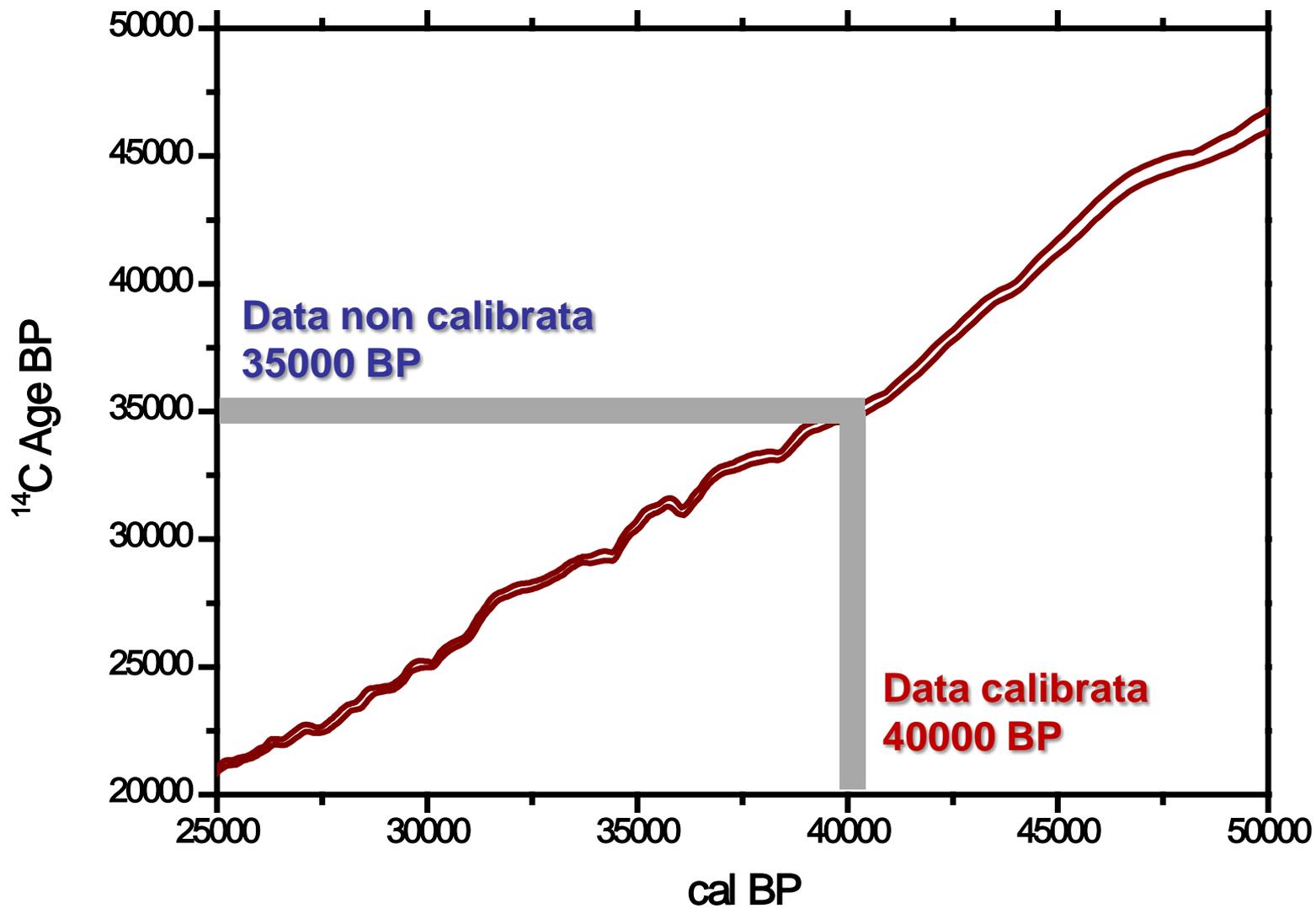


CONFRONTO CON LA PRECEDENTE CURVA

Nel range 0-12'550 BP (curva dendrocronologica) non ci sono differenze con la precedente curva INTCAL04



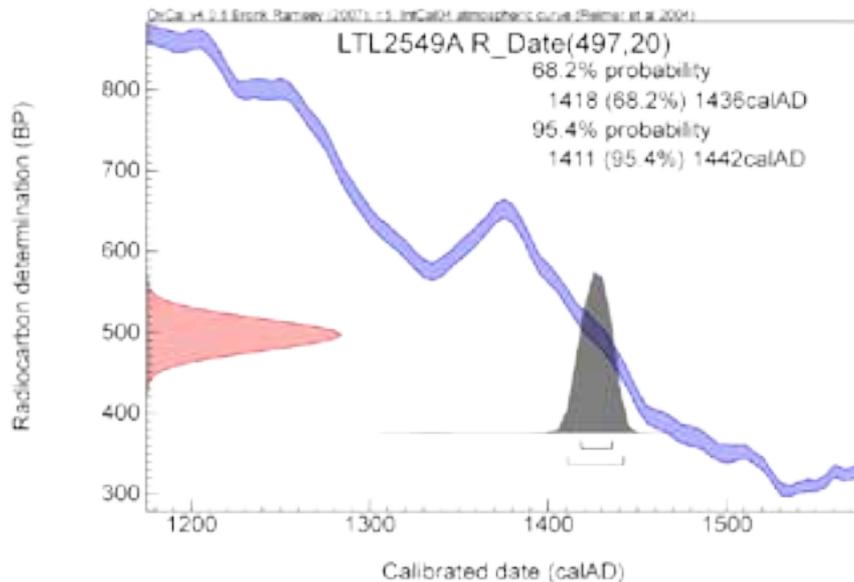
Nel range 12'550- 26'000 BP (curva basata su dati marini) ci sono rilevanti differenze comprese tra -550 e + 410 anni



**MIGLIORARE LA PRECISIONE DELLE MISURE
E LE PROCEDURE DI INTERPRETAZIONE DEI
DATI**

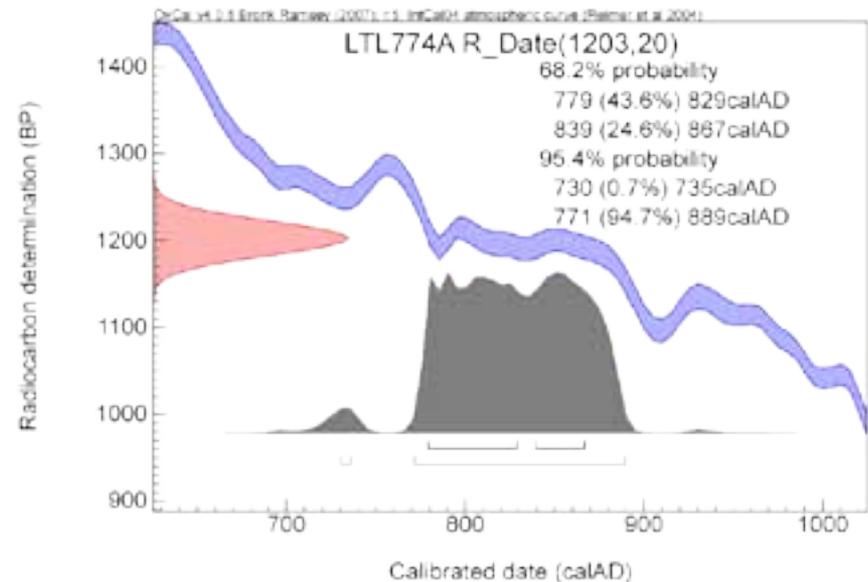
LA PRECISIONE DELLE DATAZIONI

Sebbene livelli di incertezza di soli ± 20 anni sono strumentalmente raggiungibili, l'incertezza finale della datazione radiocarbonio dipende in modo sensibile dall'andamento della curva di calibrazione nel range cronologico considerato



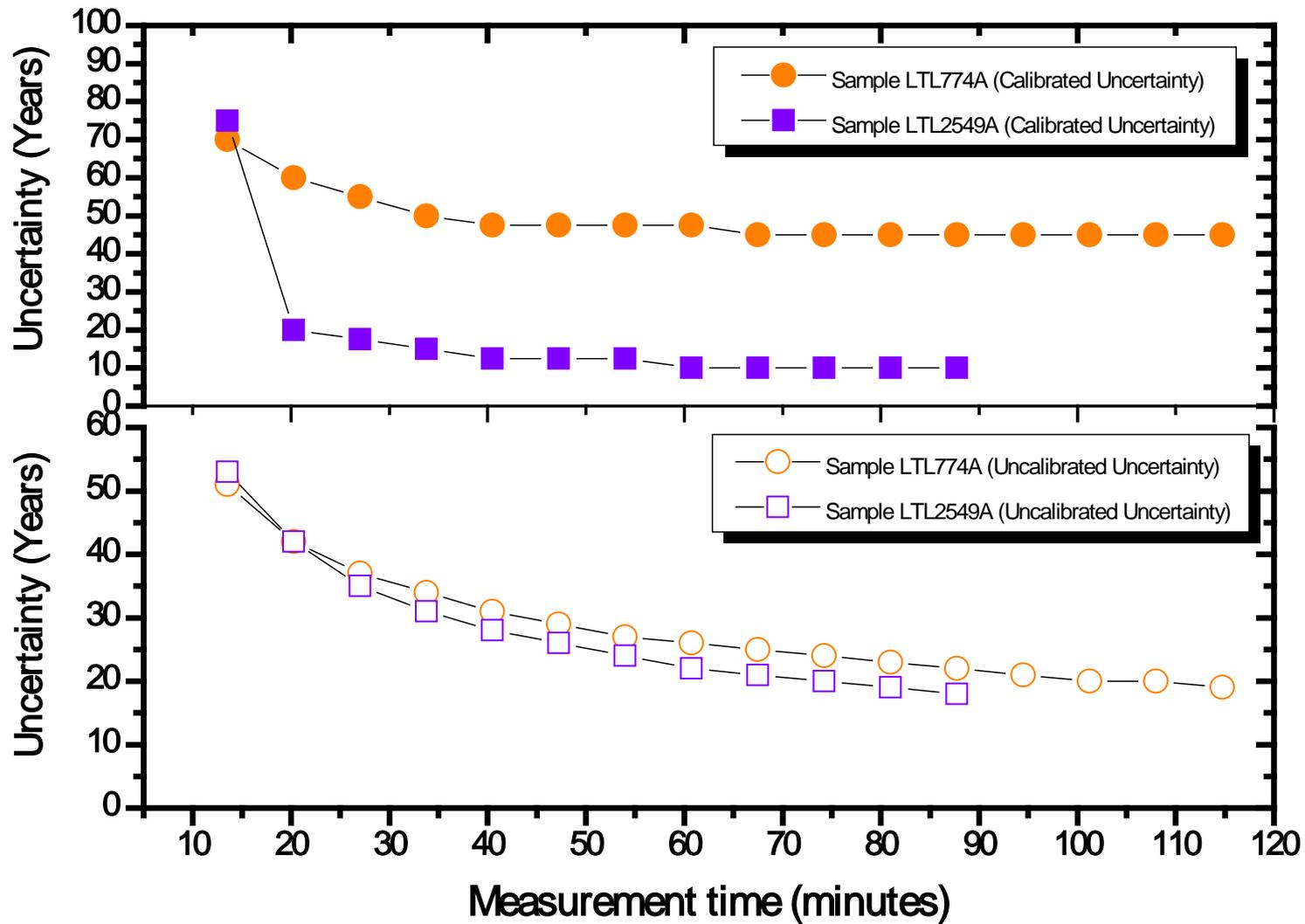
$$S_{\text{uncalibrated}} = \pm 20 \text{ yrs}$$

$$S_{\text{calibrated}} = \pm 15 \text{ yrs}$$



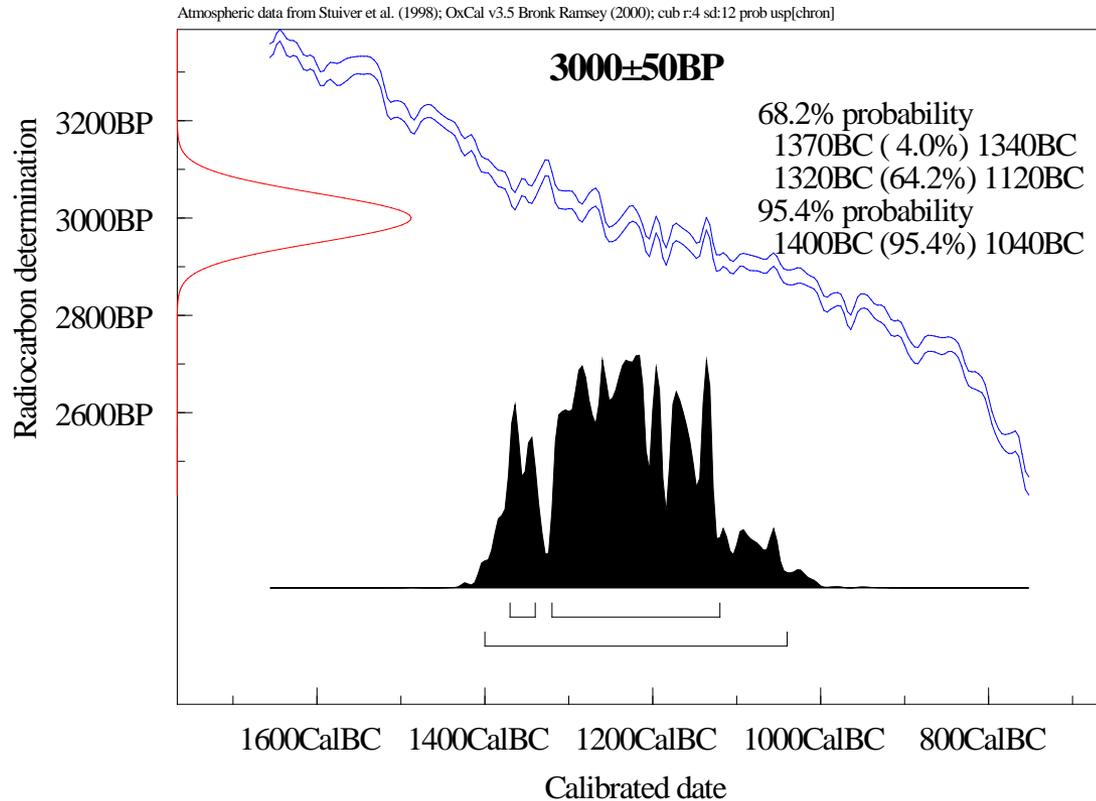
$$S_{\text{uncalibrated}} = \pm 20 \text{ yrs}$$

$$S_{\text{calibrated}} = \pm 60 \text{ yrs}$$



MISURE AD ALTA PRECISIONE

Da quanto detto sulle procedure di calibrazione appare evidente che in alcuni casi l'allargamento del range di data storica è estremamente significativo e questo può creare delle difficoltà in molte applicazioni



La datazione calibrata ad un livello di confidenza 2 sigma corrisponde ad un intervallo storico di 360 anni!

MISURE AD ALTA PRECISIONE

Questo “allargamento” dipende in modo significativo dall’andamento della curva di calibrazione nel periodo considerato.

Tuttavia è possibile cercare di ridurre questo intervallo in due modi:

❖ *Migliorando la precisione della misura della radiocarbon age;*

❖ *Utilizzando metodi avanzati di calibrazione (approccio Bayesiano).*

MISURE AD ALTA PRECISIONE DELLE RADIOCARBON AGE

L'errore statistico nella stima delle datazioni al radiocarbonio è definito in prima approssimazione dalla durata della misura.

In altri termini quanto più a lungo si misura maggiore è la precisione ottenuta.

Tuttavia anche misurando per tempi molto lunghi la precisione massima ottenibile è dello 0.3-0.4% corrispondente ad un errore assoluto di 35-40 anni questo poiché:

❖ La statistica di conteggio segue una distribuzione di probabilità di Poisson, quindi dipende dalla radice del numero di atomi di radiocarboni contati;

❖ Instabilità a lungo termine dei sistemi di misura e consumo del materiale a disposizione;

MISURE AD ALTA PRECISIONE DELLE RADIOCARBON AGE

L'errore nella misura della radiocarbon age può essere ridotto effettuando misure ripetute sul materiale da datare.

In altri termini vengono preparati più campioni (n) dallo stesso materiale.

Se indichiamo con R_i il valore misurato della radiocarbon age per il campione i -simo e con s_i la corrispondente deviazione standard.

La radiocarbon age del materiale e la relativa deviazione standard saranno dati da:

$$R_{materiale} = \frac{\sum_{i=1}^n R_i}{n}$$

$$s_{tot} = \frac{s_i}{\sqrt{n}}$$

MISURE AD ALTA PRECISIONE DELLE RADIOCARBON AGE

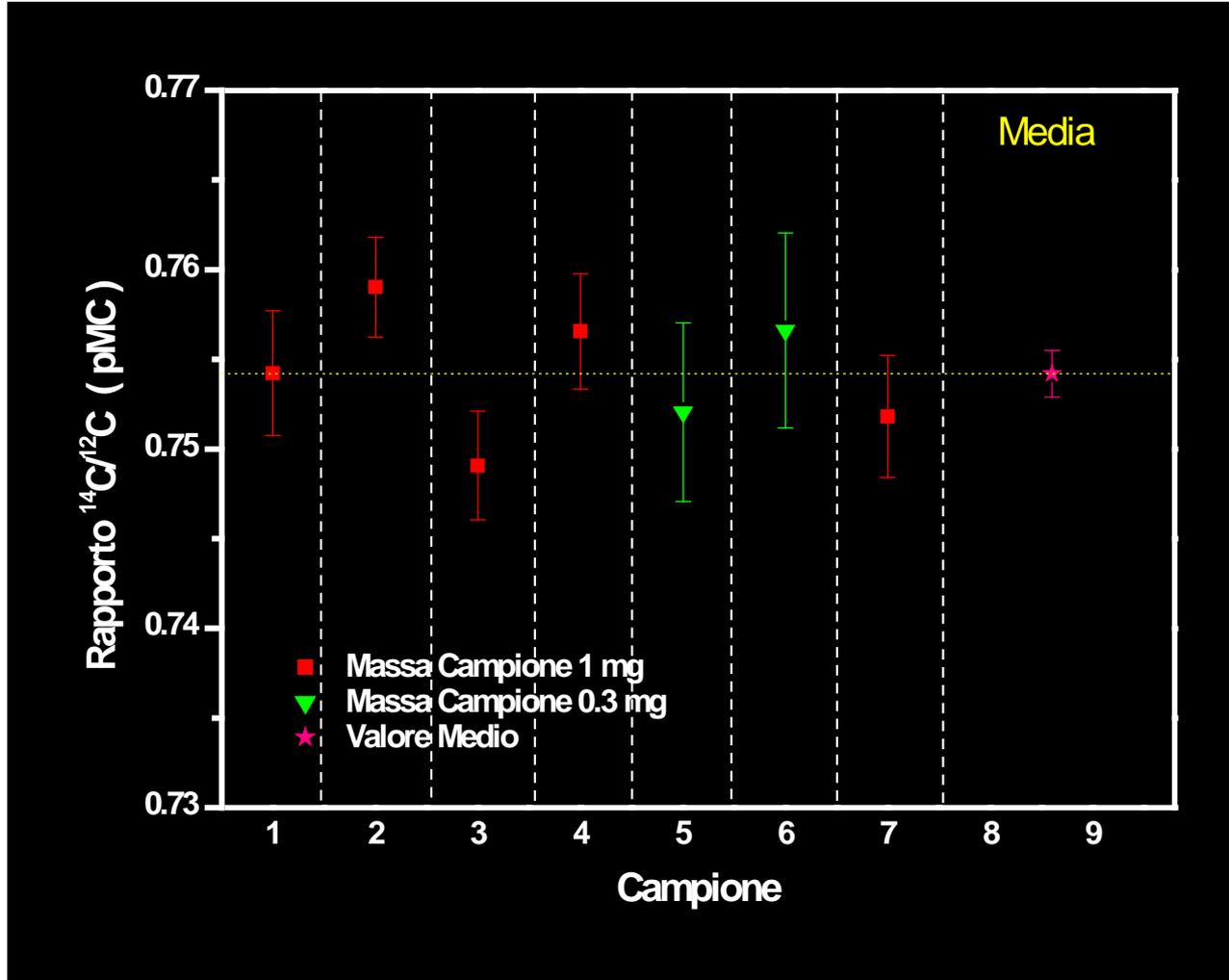
Le formule ricavate in precedenza sono valide nell'ipotesi che:

✧ **Le diverse misure sono tutte affette più o meno lo stesso errore;**

✧ **Le misure siano tutte consistenti ossia non ci siano differenze significative nel valor medio misurato per un campione e la media degli altri.**

ESEMPIO

Campione di legno archeologico diviso in 7 campioni e misurato con l'acceleratore



Età:

2266 ± 14 anni BP

$\sigma = 0.17\%$

MISURE AD ALTA PRECISIONE DELLE RADIOCARBON AGE

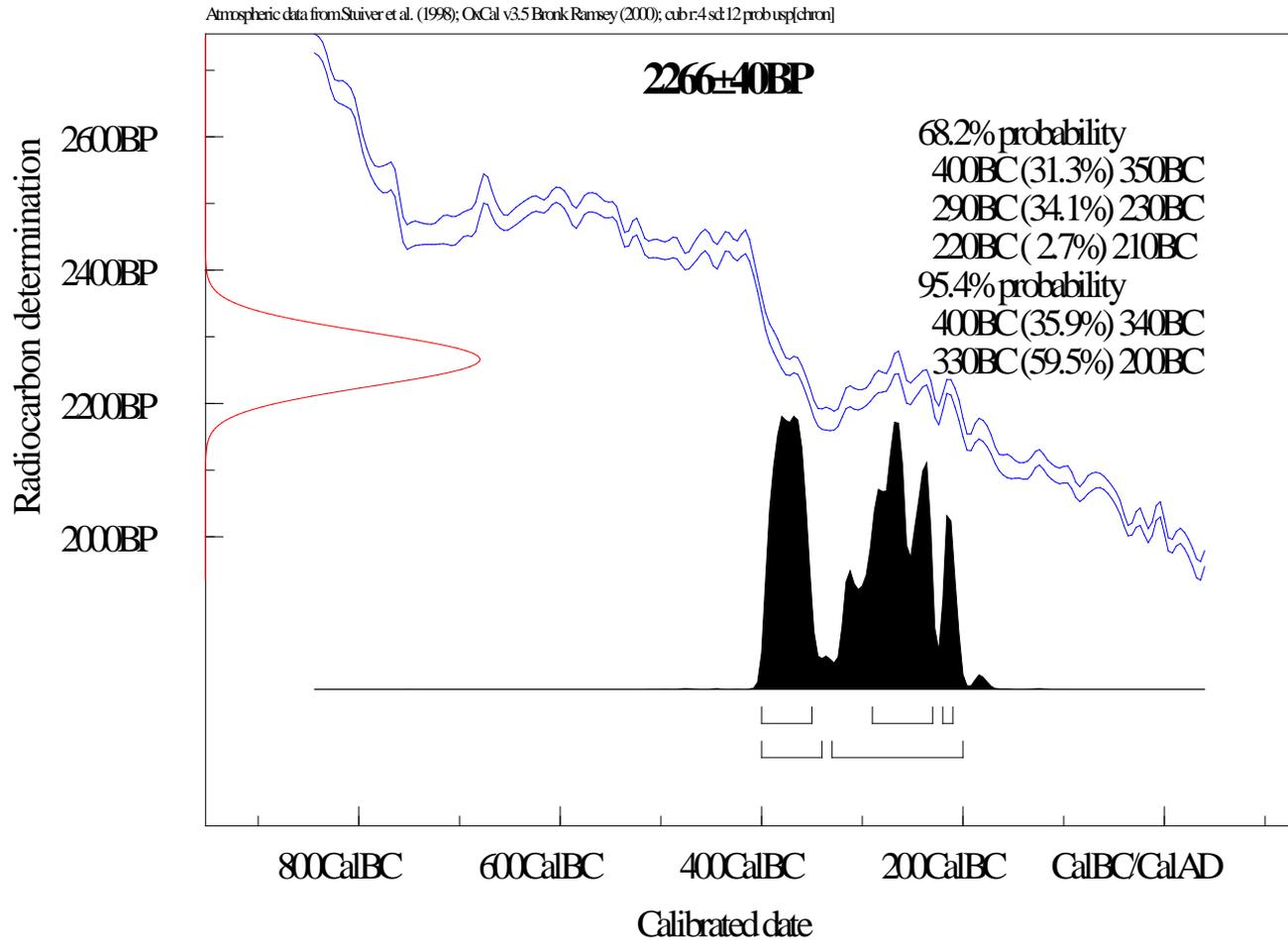
VANTAGGI DEL METODO:

- ❖ **Non richiede analisi statistiche particolarmente complesse;**
- ❖ **Non richiede metodologie di campionamento particolari.**

SVANTAGGI DEL METODO:

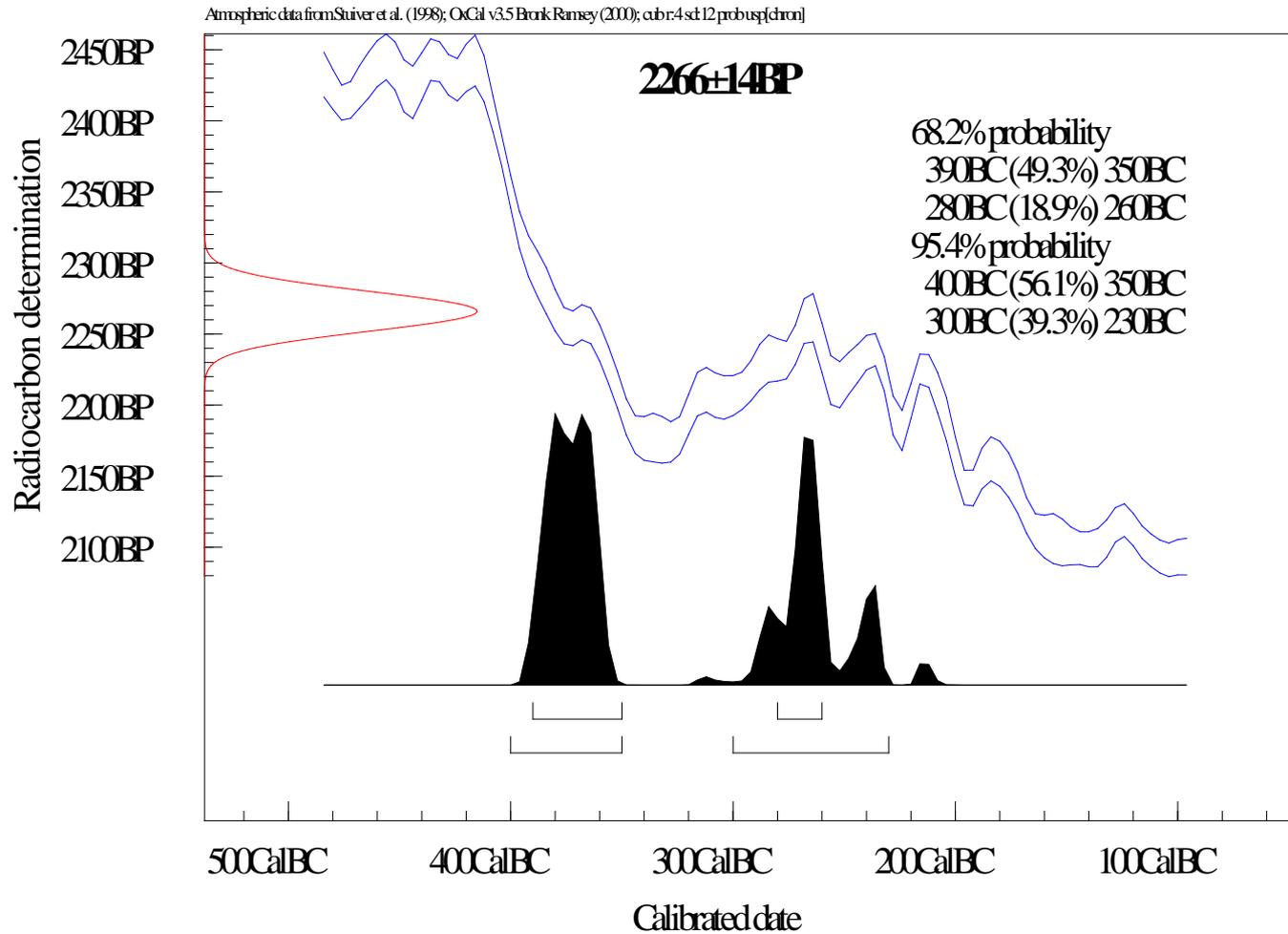
- ❖ **Richiede maggiori quantità di materiale;**
- ❖ **Maggiore costo dell'analisi;**
- ❖ **Non è detto che il range in data di calendario migliori in modo significativo.**

MISURA SINGOLA CON ERRORE DI 40 ANNI



DATA STORICA 400 – 340 cal BC e 330-200 cal BC

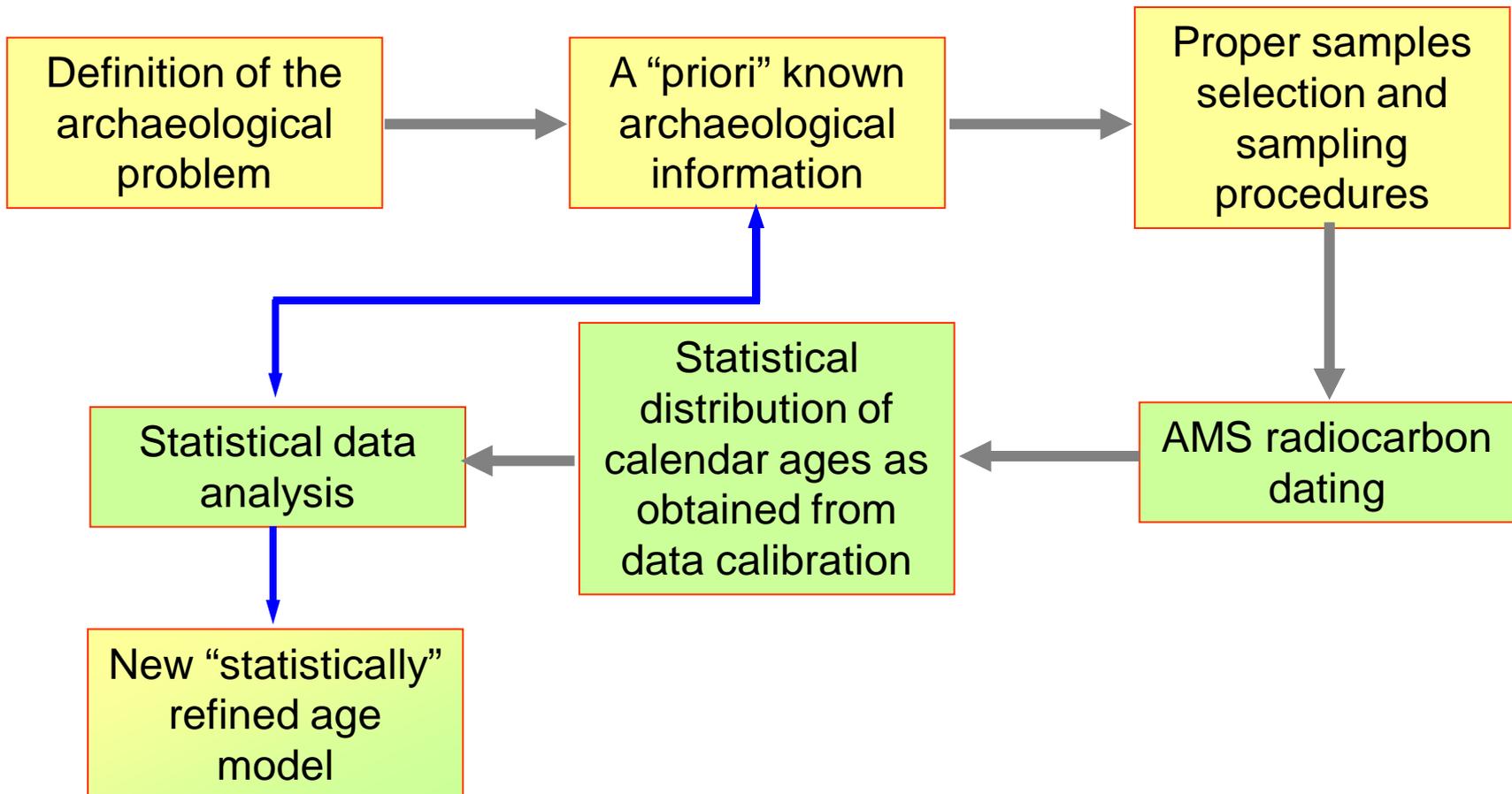
7 MISURE CON ERRORE DI 14 ANNI



DATA STORICA 400 – 350 cal BC e 300-200 cal BC

ANALISI BAYESIANA

E' una tecnica avanzata di calibrazione che combina le informazioni ottenute dalla datazione con ipotesi note "a priori" sulla datazione dei campioni (Ad Es. Informazioni di cronologia relativa, sequenze di accrescimento, termini post quem ed ante quem etc.)





ANALISI BAYESIANA: concetti di base

$$P(A|B) = \frac{P(B|A)P(A)}{P(B)}$$

$$\frac{P(\text{data}|\text{parameters}) \times P(\text{parameters})}{P(\text{data})} = P(\text{parameters}|\text{data})$$

P(data)

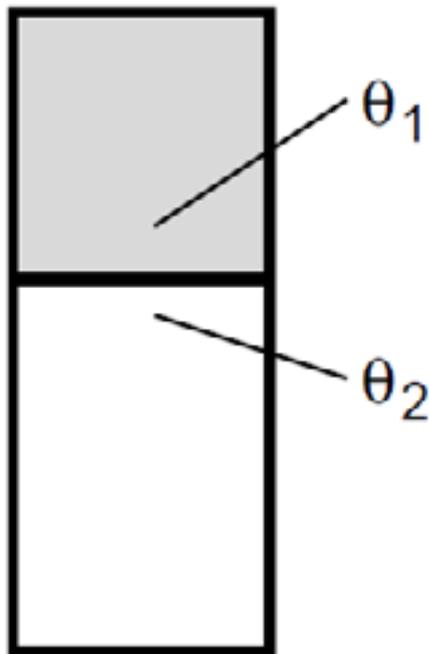
Standardised likelihoods x Prior beliefs = Posterior beliefs

"the dates"

"the archaeology"

"an answer"

The Problem of Inverted Dates

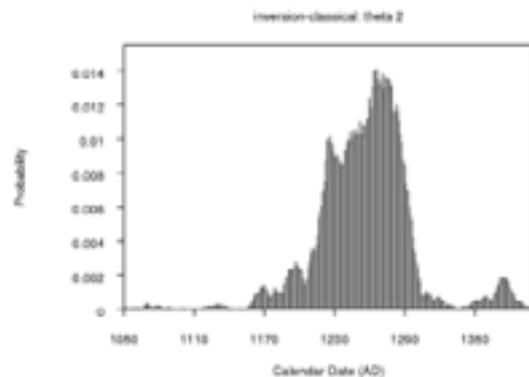
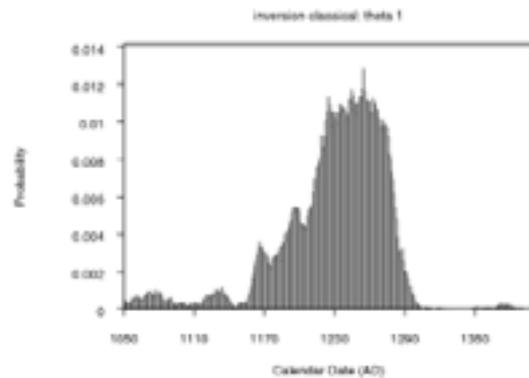


▶ θ_1 : 800 ± 50 B.P.

▶ θ_2 : 750 ± 50 B.P.

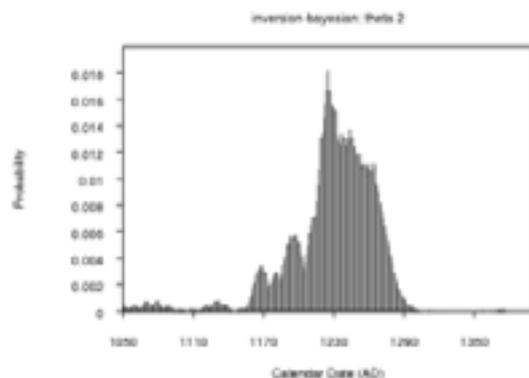
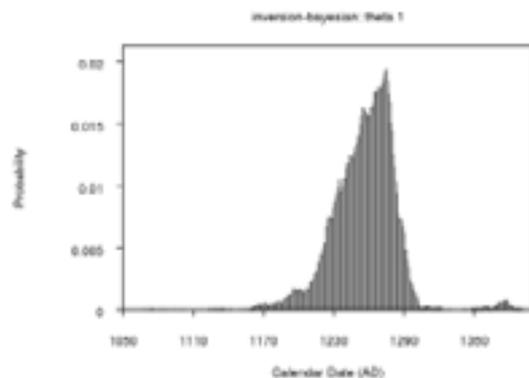


Non-Bayesian Calibration



- ▶ No prior information
- ▶ θ_1 , A.D. 1158–1297, 95% HPD
- ▶ θ_2 , A.D. 1186–1382, 95% HPD
- ▶ Is this result interpretable?

Bayesian Calibration



- ▶ Prior information: $\theta_2 > \theta_1$
- ▶ θ_1 , A.D. 1206–1298, 95% HPD
- ▶ θ_2 , A.D. 1162–1284, 95% HPD
- ▶ This result *is* interpretable.

Bayesian sequencing

VANTAGGI DEL METODO:

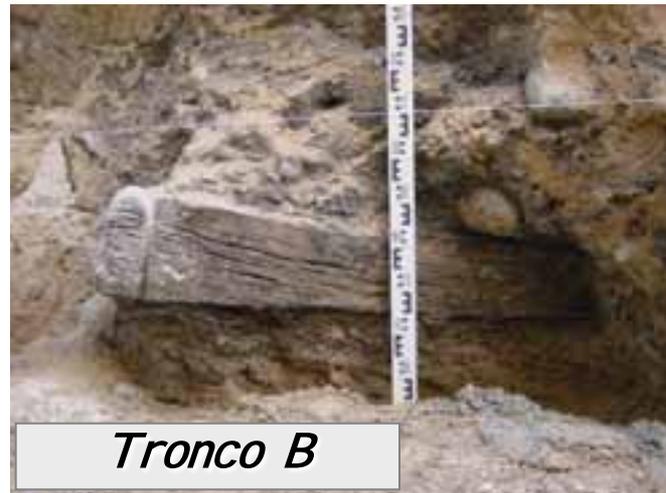
- ✦ **Consente di migliorare la precisione delle datazioni calibrate;**

SVANTAGGI DEL METODO:

- ✦ **Richiede accurate procedure di campionamento ed analisi delle sequenze;**
- ✦ **Maggiore costo dell'analisi;**
- ✦ **Richiede un'analisi statistica piuttosto complessa;**
- ✦ **Non può essere sempre utilizzato.**

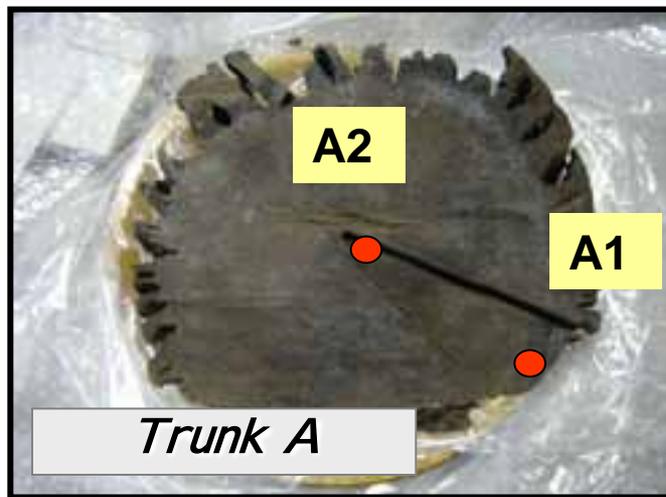
Datazione delle strutture lignee da Piazza Marina (Pa)

Durante i lavori per la realizzazione di un collettore fognario in Piazza Marina a Palermo sono state messe in luce delle strutture in legno attribuite ad una struttura portuale

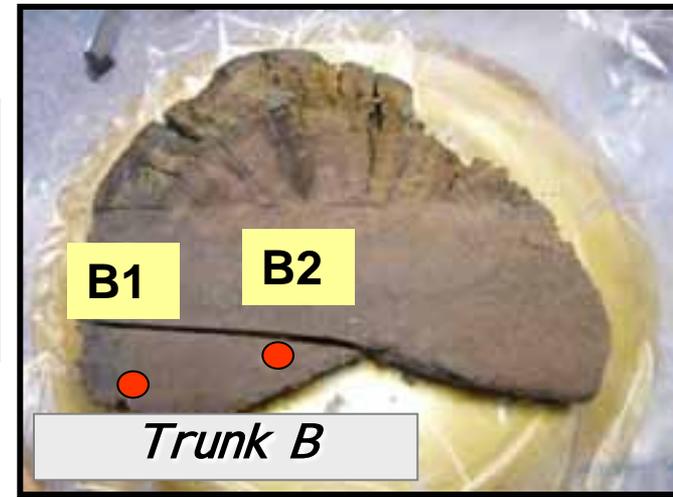


ANALYZED SAMPLE

Samples were taken from the two trunks and from the chord



Single year samples were taken from rings at a relative distance of 50 years



Constraints:

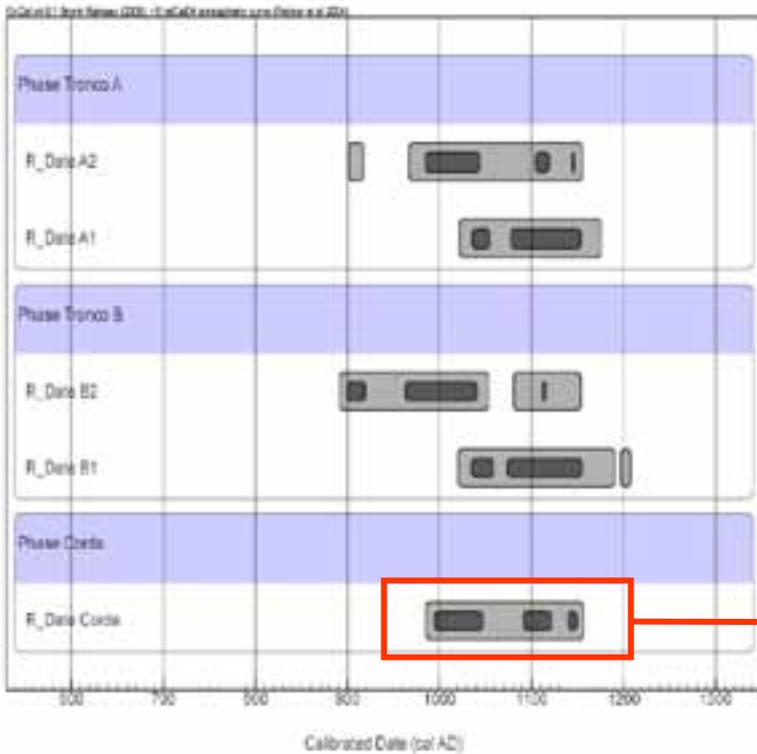
- 1. A1 50 years younger than A2*
- 1. B1 50 years younger than B2*

Constraints:

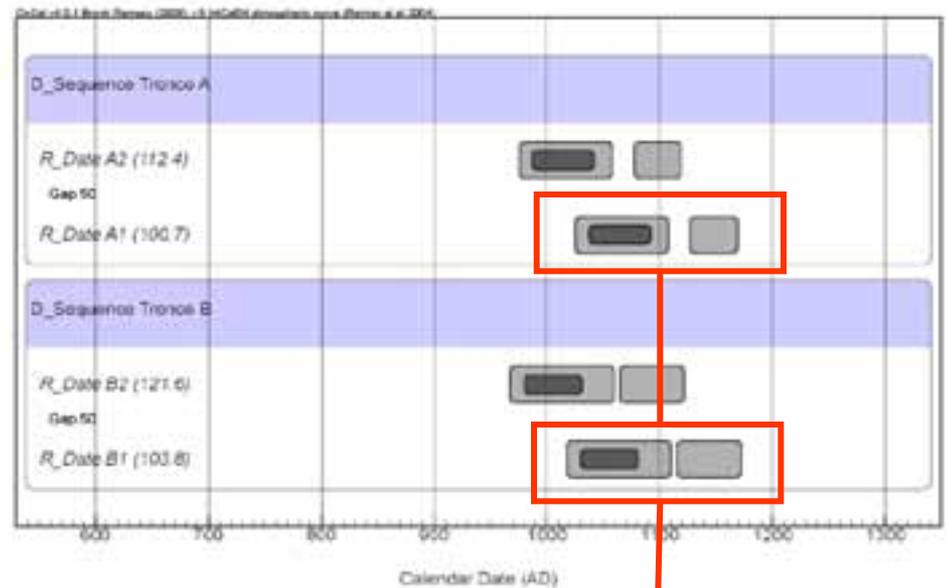
- 1. Obtained from short living species*

RESULTS

Calibration with no constraints



Calibration with constraints



**1055 ± 25 AD
(1 σ)**

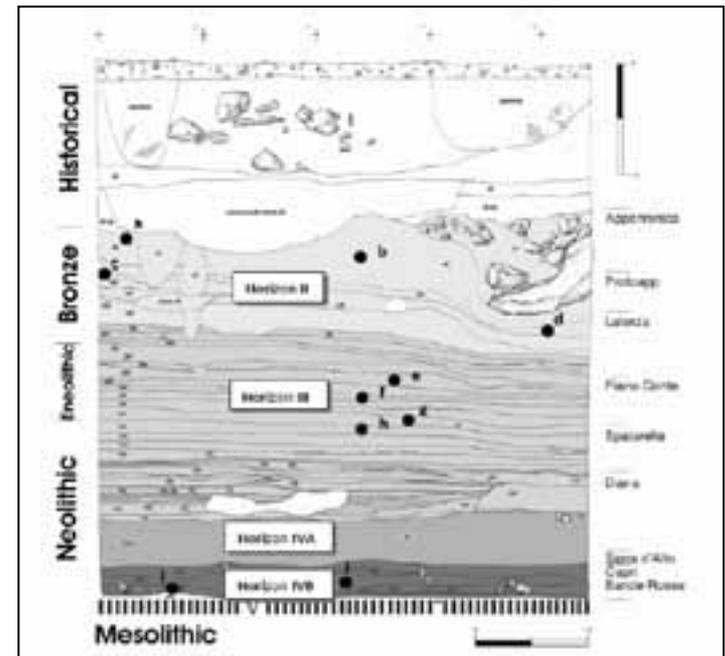
The Santuario della Madonna Cave is located close to Praia a Mare (Cosenza). The single, large room of the cave (over 2000 m² wide and 15 m height) revealed an impressive stratigraphy with several layers related to human occupation of the cave, from the late phases of the Palaeolithic Age until the historical times



Starting from 2002, a new digging area has been opened near the NW wall of the cave. In order to obtain an accurate reconstruction of the site chronology short living vegetable remains were identified from the different cultural layers and submitted to AMS radiocarbon dating.

Short living samples were selected from the stratigraphy shown from the Bronze Age to the Mesolithic levels.

SAMPLE ID	STRATIGRAPHIC UNIT	SPECIES	CULTURAL LAYER	Radiocarbon Age (yrs BP)
LTL1421A	49	Vicia Fabae Minor	Appenninico	2920 ± 45
LTL1422A	50	Triticum Dicoccum	Appenninico	2969 ± 60
LTL1425A	103	Olea Europae	Protoappenninico	2971 ± 55
LTL1423A	85	Triticum compactum	Protoappenninico	3112 ± 30
LTL1426A	266	Olea Europae	Pianoconte	4200 ± 65
LTL1427A	282	Olea Europae	Pianoconte	4622 ± 85
LTL1429A	310	Olea Europae	Spetarella-Diana	5109 ± 50
LTL1431A	312C	Olea Europae	Spetarella-Diana	5221 ± 60
LTL2154A	370	Seeds	Bonde Rosse	6229 ± 55
LTL2156A	373	Seeds	Bonde Rosse	6432 ± 60
LTL3578A	1025	Charcoal	Mesolithic	8963 ± 60

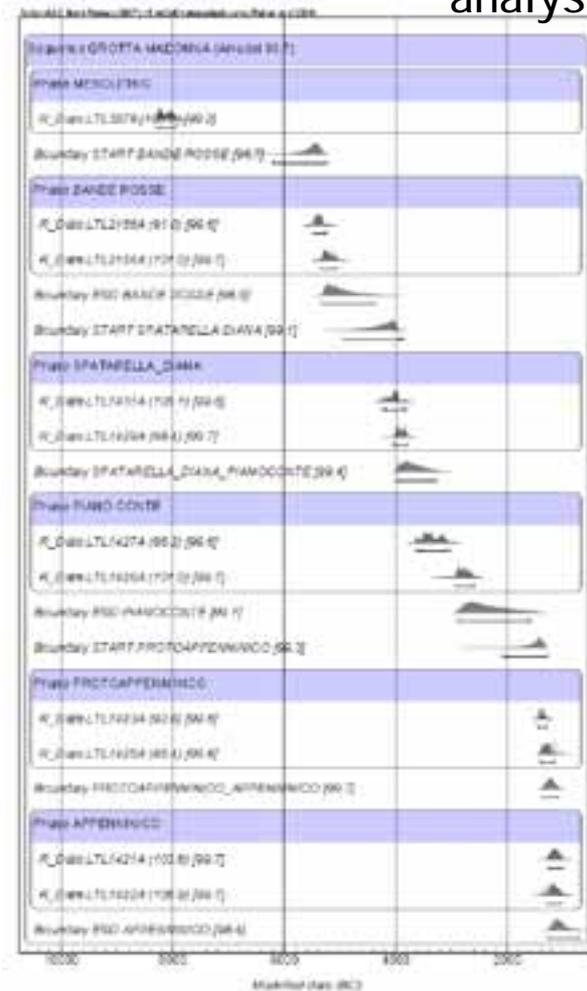


The obtained ages showed indicate occupation phases spanning from the 8300-8000 BC (Mesolithic) to the XII-XI century BC (Bronze Age).

¹⁴C data were also used to construct a chronological model in OxCal by grouping the different ages in different phases defined on the base of typological analysis of associated archaeological material.

The available data allowed to define a chronological timeframe for the different cultural aspects:

■ BANDE ROSSE	II Half of the VI Millenium BC
■ SPATARELLA-DIANA	End of the V Millenium-Beginning of the IV Millenium BC
■ PIANOCONTE	II Half of the IV-I half of the III millenium BC
■ PROTOAPPENNINICO	XIV-XII Century BC
■ APPENNINICO	XII-XI Century BC



Archaeological excavations carried out in the sites of Lajen (Bolzano) and Stufles-Oberegger (Bressanone), brought to light very well preserved wooden samples in cultural layers archaeologically dated to the Iron Age. From the two sites different wooden samples were recovered in a preservation status which allowed the clear identification of the tree species as well as of the ring structure.



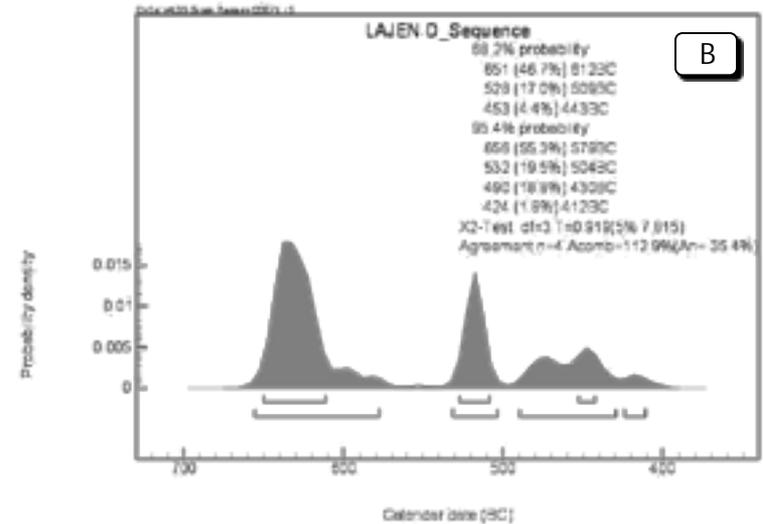
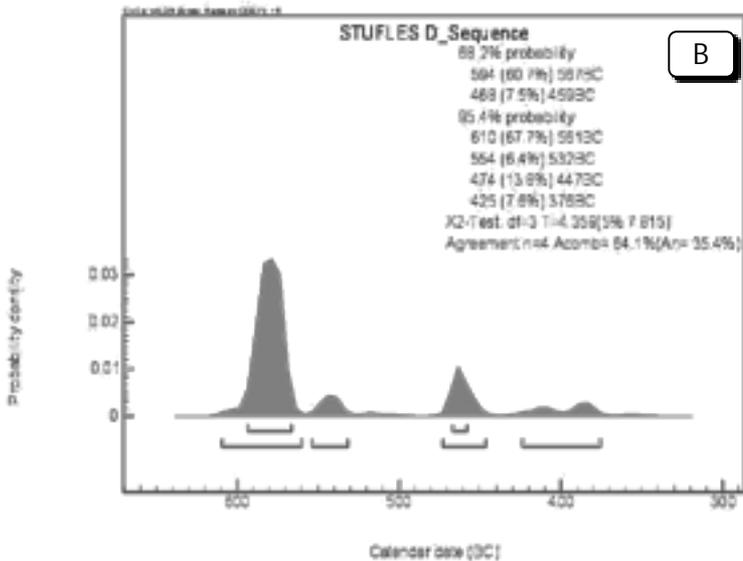
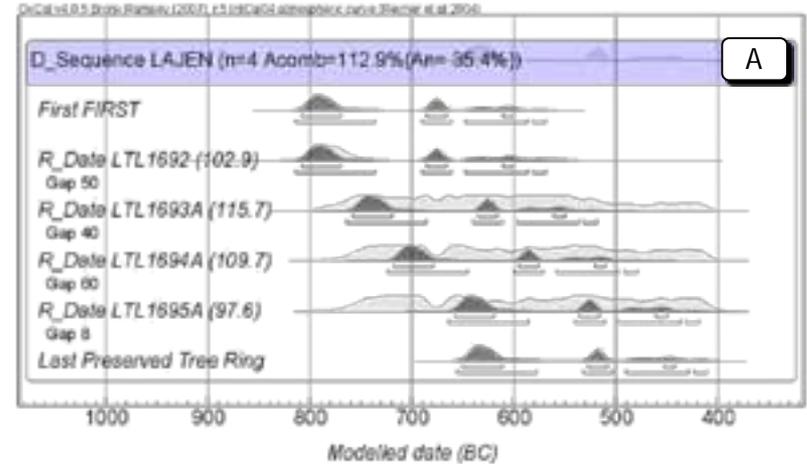
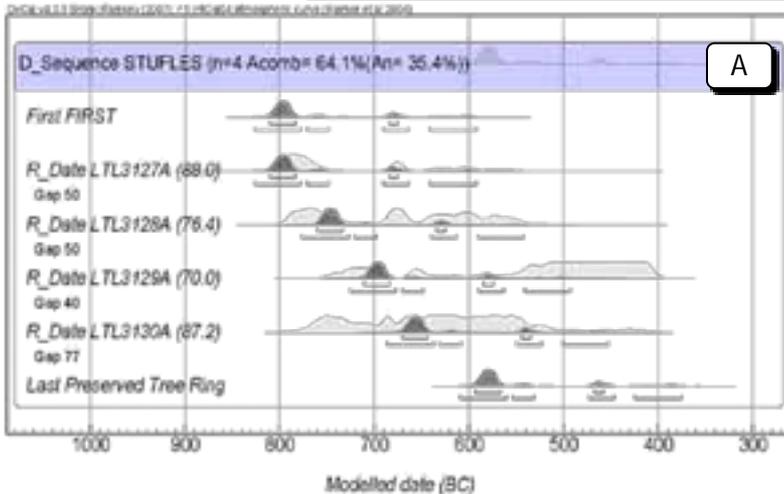
The two sequences with the largest number of rings were selected for dendrochronology and radiocarbon analyses: from Lajen a 8 cm long beam with an unbroken sequence of 158 rings and from Stufles-Oberegger a 34 cm long combusted trunk with a sequence of 217 rings.

4 ring samples were selected from each sequence at a distance of 50 yrs between each other



	SAMPLE ID	RING NUMBER	Radiocarbon Age (yrs BP)
Stufles	LTL3127A	1-2	2570 ± 35
	LTL3128A	49-50	2535 ± 35
	LTL3129A	100-101	2420 ± 35
	LTL3130A	140-150	2492 ± 30
Lajen	LTL1692A	1-2	2583 ± 30
	LTL1693A	49-50	2385 ± 50
	LTL1694A	90-100	2462 ± 40
	LTL1695A	150	2455 ± 40

"WIGGLE MATCHING DATING"



594 – 459 cal BC

651– 443cal BC

Datando un solo campione: 770– 540 cal BC

Datando un solo campione: 750– 410 cal BC

**PRETRATTAMENTI CHIMICI E
FISICI NELLA PREPARAZIONE
DEI CAMPIONI PER LA
DATAZIONE MEDIANTE AMS**

CLAMS - Chemical Laboratory for Accelerator Mass Spectrometry

SCAVO

LTL A

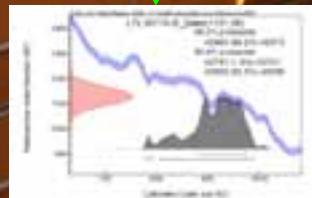
ANALISI AL MICROSCOPIO

TRATTAMENTI FISICI

TRATTAMENTI CHIMICI

COMBUSTIONE/ ACIDIFICAZIONE

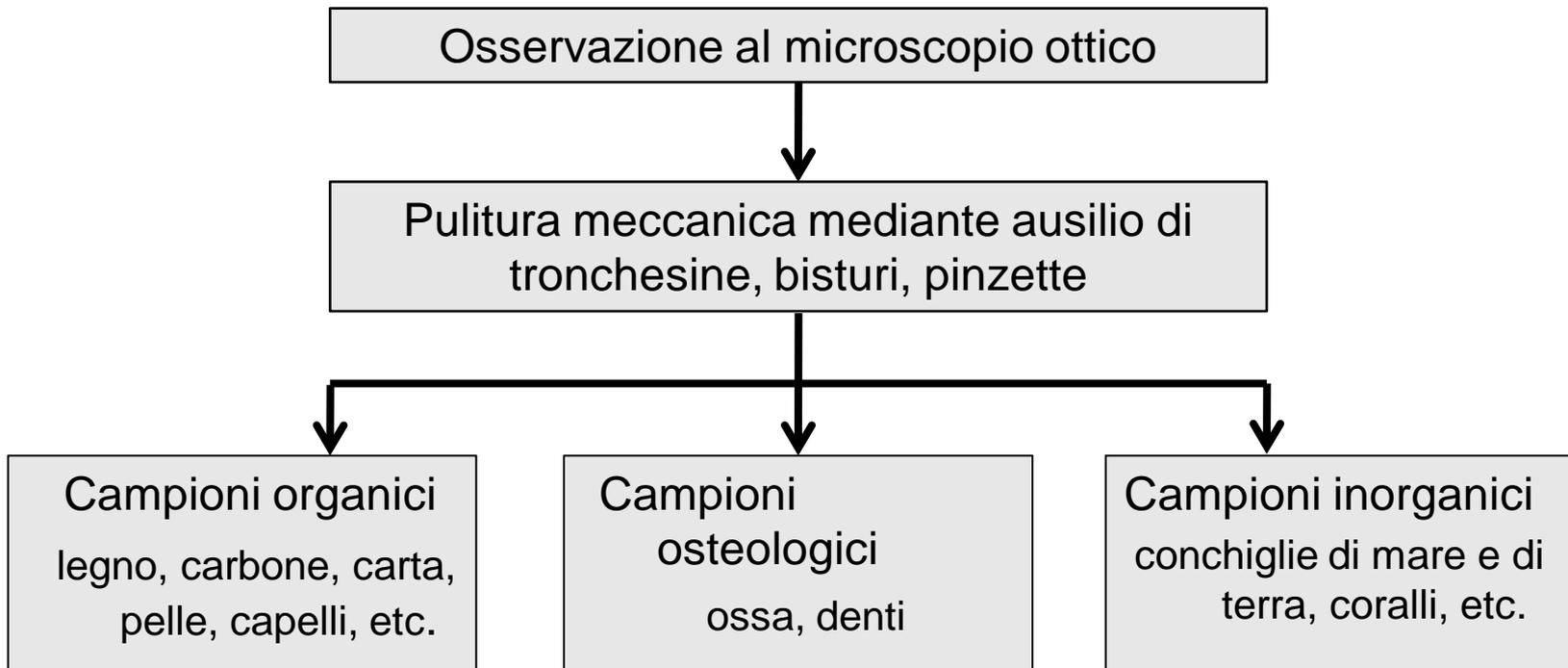
GRAFITIZZAZIONE



Trattamenti chimico-fisici

Hanno la funzione di:

1. Rimuovere le contaminazioni;
2. Estrarre la frazione del campione più adatta alla datazione;
3. Trasformare il campione in una forma adatta alla misura con l'acceleratore;



Osservazione al microscopio ottico

Prima di essere sottoposti a pulitura i campioni sono osservati al microscopio ottico per facilitare la rimozione delle contaminazioni presenti.

- Sedimento terroso libero o cementificato

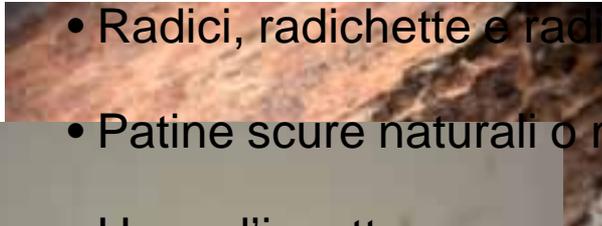
- Radici, radichette e radici fossilizzate

- Patine scure naturali o marker indelebili

- Uova d'insetto

- Cristallizzazione

- Muffe o resti organici animali



CAMPIONI ORGANICI: Trattamento AAA



Primo step acido:
HCl 1% fino $\text{pH} < 1$



Solubilizzazione dei carbonati estrinseci eventualmente presenti; seguono lavaggi con acqua ultrapura fino a $\text{pH} > 5$

Step basico:
NaOH 1% per 4h a $T = 60^\circ\text{C}$



Solubilizzazione degli acidi umici assorbiti durante l'interramento; seguono lavaggi con acqua ultrapura fino a $\text{pH} < 9$

Secondo step acido
HCl 1%



Solubilizzazione della CO_2 eventualmente adsorbita durante lo step basico; seguono lavaggi con acqua ultrapura fino a $\text{pH} > 5$ ed essiccamento in stufa.

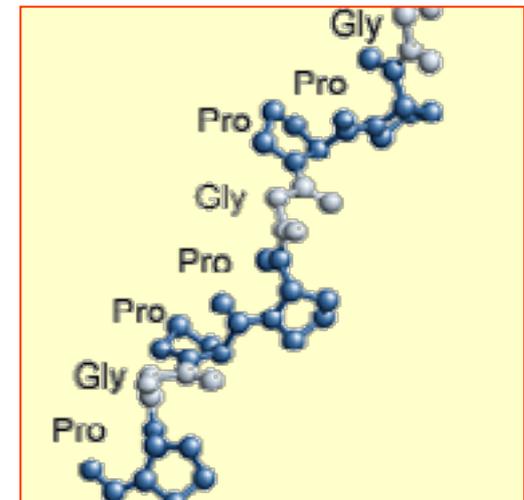
Le ossa sono strutture complesse formate da:

- ✓ Frazione organica (20-30 wt %) prevalentemente collagene
- ✓ Una frazione inorganica (60-70 wt%) formata da idrossiapatite: $[Ca_5(PO_4)_3(CO_3)_1(OH)_1]$
- ✓ Acqua(10 wt %).



La frazione organica è distribuita nella matrice carbonatica su scala nanometrica

*Il collagene è la frazione **normalmente** impiegata per la datazione al radiocarbonio*



Trattamento per la datazione

Pulitura mediante bisturi e triturazione grossolana in mortai d'acciaio

Lavaggio con acetone per 30' su agitatore seguito da 2 lavaggi con acqua deionizzata

Attacco acido con HCl 1% + HCl 37% fino ad avvenuta demineralizzazione ($\text{pH} < 1$)

Denaturazione a caldo del collagene ($85\text{ }^{\circ}\text{C}$ per 16 h)

Filtrazione e seccaggio in stufa



Nel caso delle ossa archeologiche i fenomeni di diagenesi portano a:

- ✓ Attacco microbico della frazione organica
- ✓ Diminuzione del contenuto di collagene
- ✓ Modificazioni della struttura cristallina **dell'idrossiapatite**
- ✓ Assorbimento di specie chimiche **dall'ambiente**

Necessità di sviluppare opportune procedure per il controllo dello stato diagenetico dei campioni da sottoporre a datazione

Stimare il contenuto di collagene (collagene > 1%)

Verificarne lo stato di conservazione del collagene

Escludere la presenza di sostanze esogene non coeve al campione

Ci sono diverse procedure sperimentali per determinare lo stato diagenetico dei campioni:

- ü Indicatori chimici (*Composizione degli amminoacidi e % di collagene*);
- ü Composizione (*Contenuto di C e N, Rapporti C/N e Ca/P*);
- ü Isotopi stabili di C e N ($\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$);
- ü Analisi infrarossa;



Analisi IR per il controllo di qualità

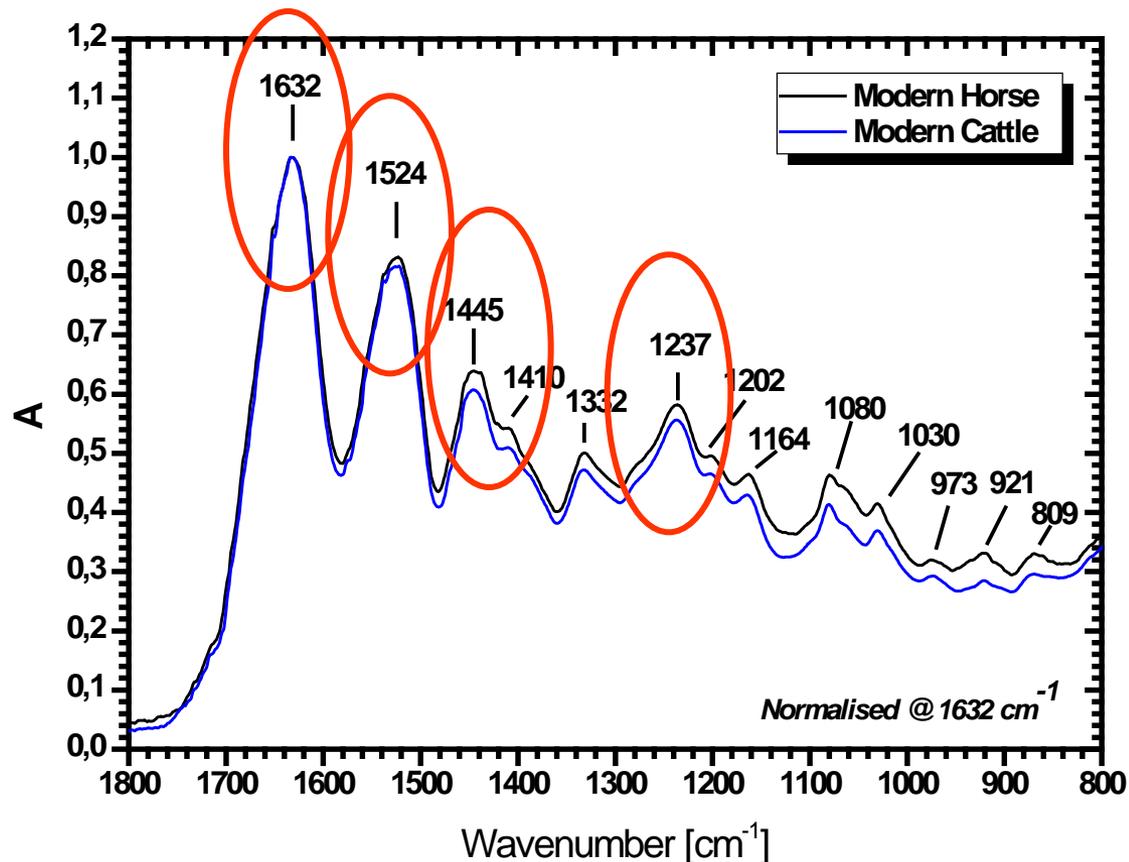
COLLAGEN IR FINGERPRINTS

Amide I **1680 – 1630 cm^{-1}**

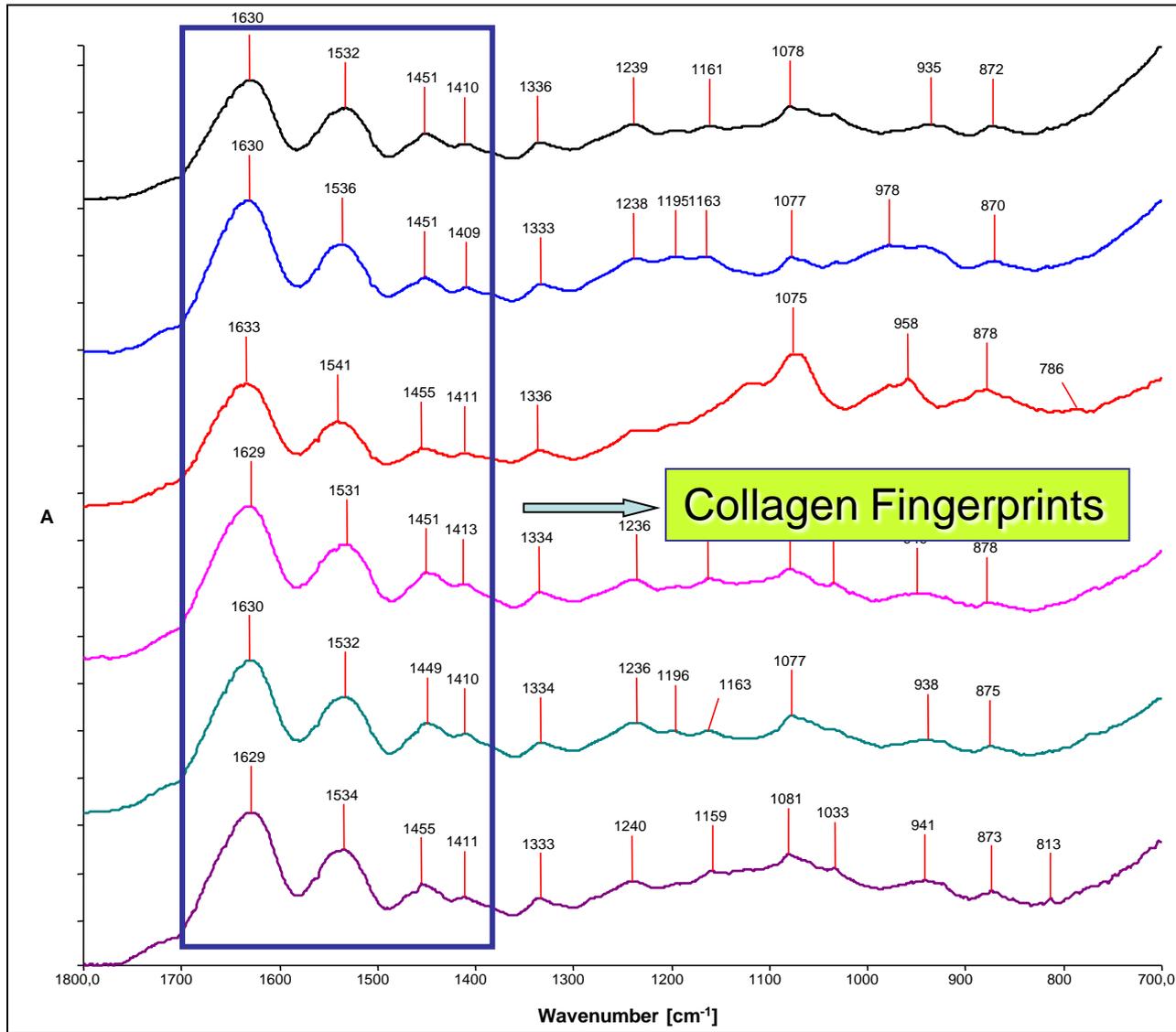
Amide II **1570 – 1515 cm^{-1}**

**Amino Acid
Proline** **1410 – 1480 cm^{-1}**

Amide III **1310 – 1230 cm^{-1}**



Analisi IR per il controllo di qualità



LTL1027A
35130 ± 550 BP

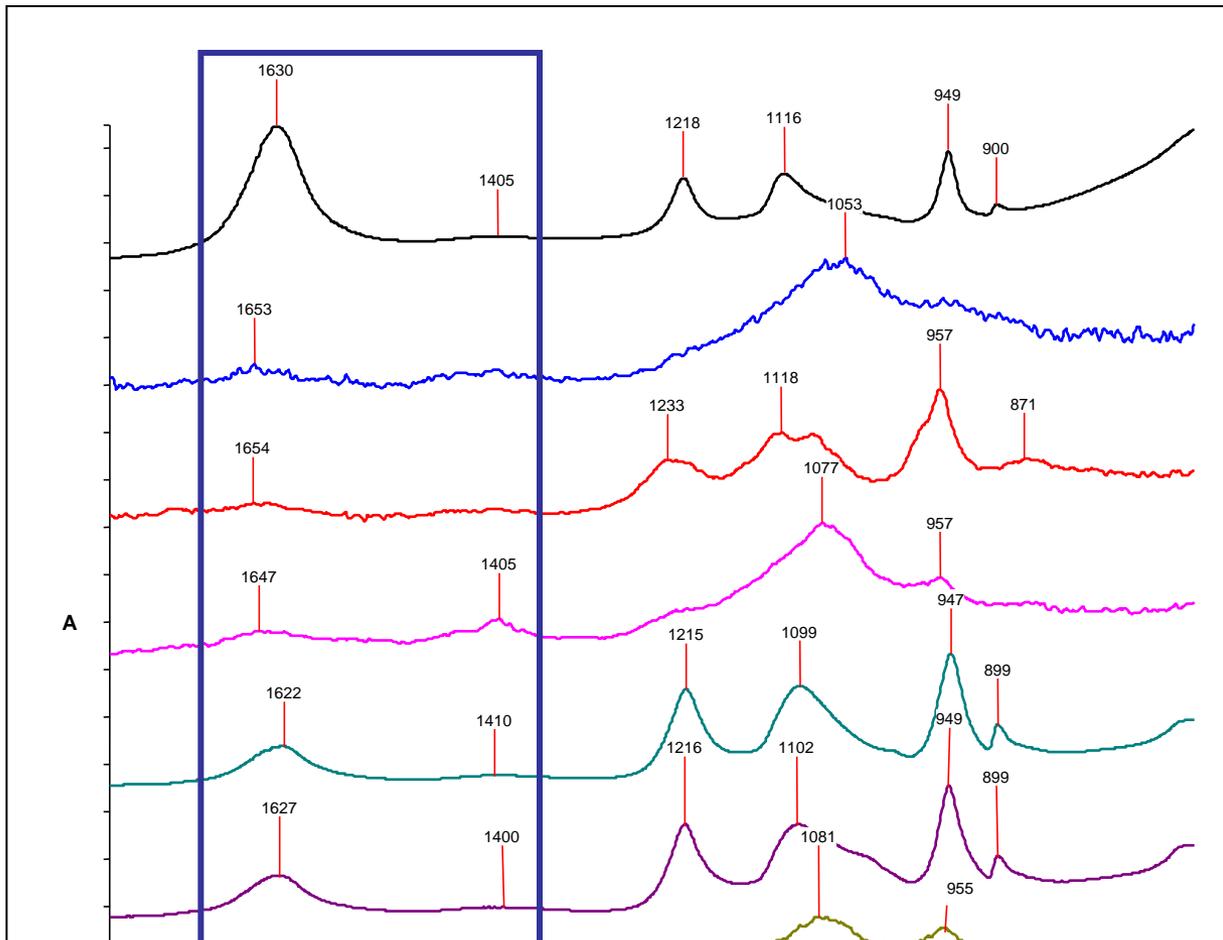
LTL1025A
36996 ± 565 BP

LTL798A
30304 ± 330 BP

LTL586A
16440 ± 65 BP

LTL 624A
5149 ± 55 BP

LTL627A
3264 ± 50 BP



LTL653A

LTL763A

LTL630A

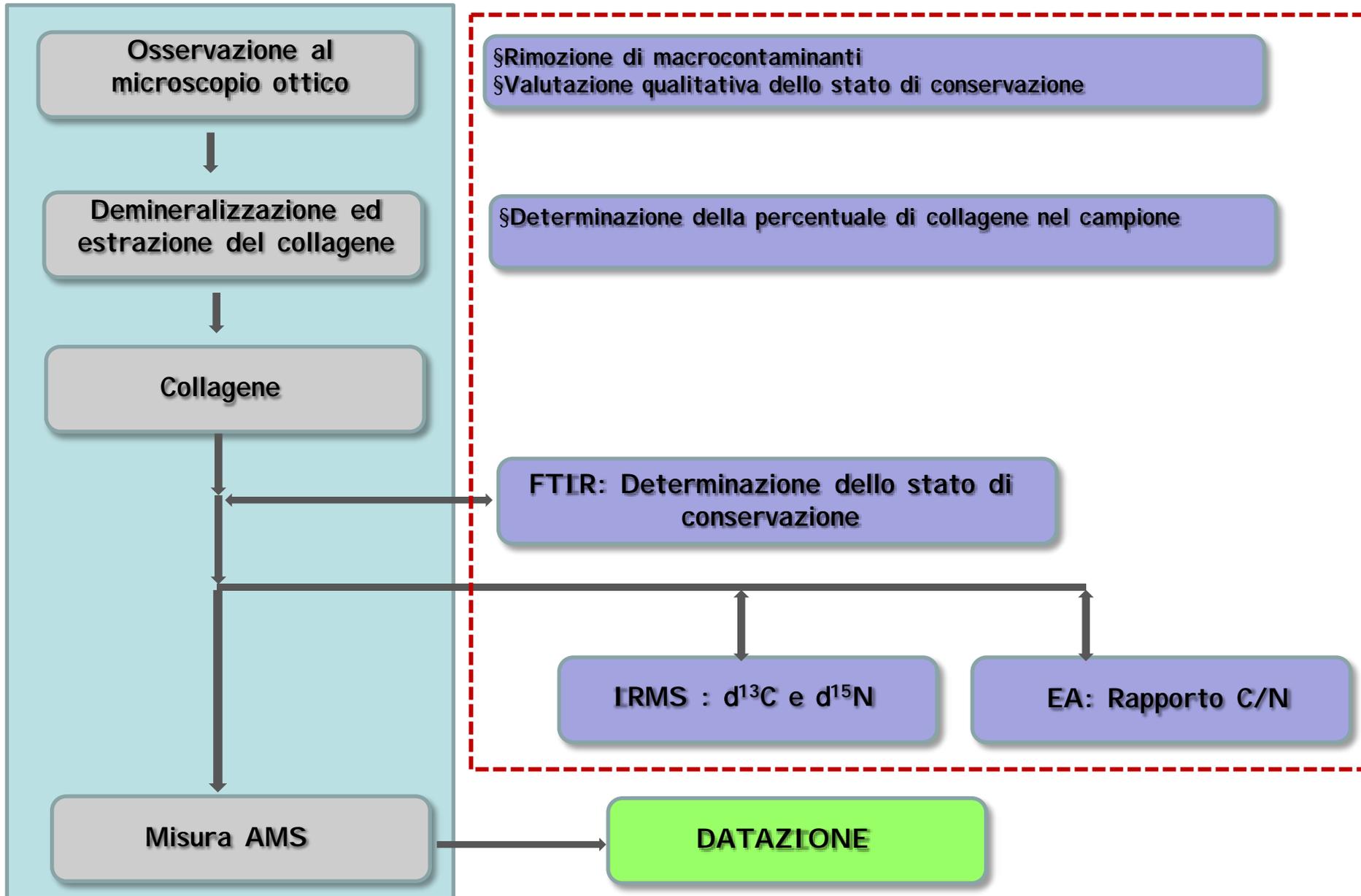
LTL766A

LTL 834A

LTL836A

**IL PROTOCOLLO IR E' UTILIZZATO COME PROCEDURA DI
ROUTINE PER LO SCREENING DEI CAMPIONI
OSTEOLOGICI**

CONTROLLO DI QUALITA' AL CEDAD



Osservazione al
microscopio ottico



Demineralizzazione ed
estrazione del collagene



Collagene



Misura AMS

§Rimozione di macrocontaminanti
§Valutazione qualitativa dello stato di conservazione

§Determinazione della percentuale di collagene nel campione

FTIR: Determinazione dello stato di
conservazione

IRMS : d¹³C e d¹⁵N

EA: Rapporto C/N

DATAZIONE

Combustione in forno a muffola



La frazione purificata del campione viene sigillata sotto vuoto in provette di quarzo in presenza di ossido di rame e lana d'argento



Le provette vengono quindi portate per 8 h a 900°C in un forno a muffola per ottenere la conversione del campione in anidride carbonica



CAMPIONI INORGANICI



Doppio trattamento con H_2O_2 30% per 15' nel bagno ultrasonico

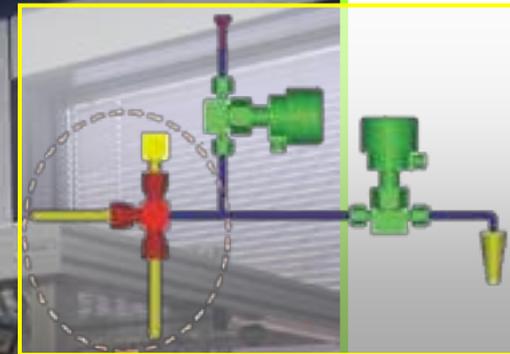
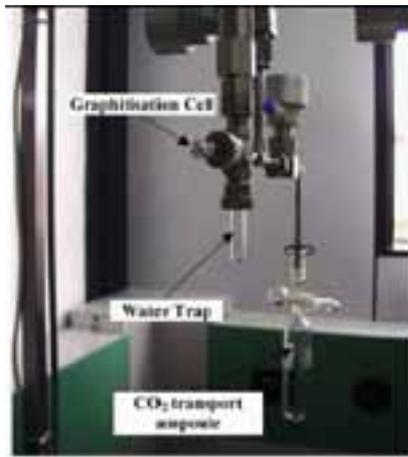


Rimozione della patina superficiale

La conversione in anidride carbonica avviene mediante acidificazione con in atmosfera di vuoto con H_3PO_4 85%.



Con il processo di grafitizzazione si ha la conversione di CO_2 in grafite attraverso una riduzione catalitica che utilizza l'idrogeno come agente riducente e la polvere di ferro come catalizzatore.

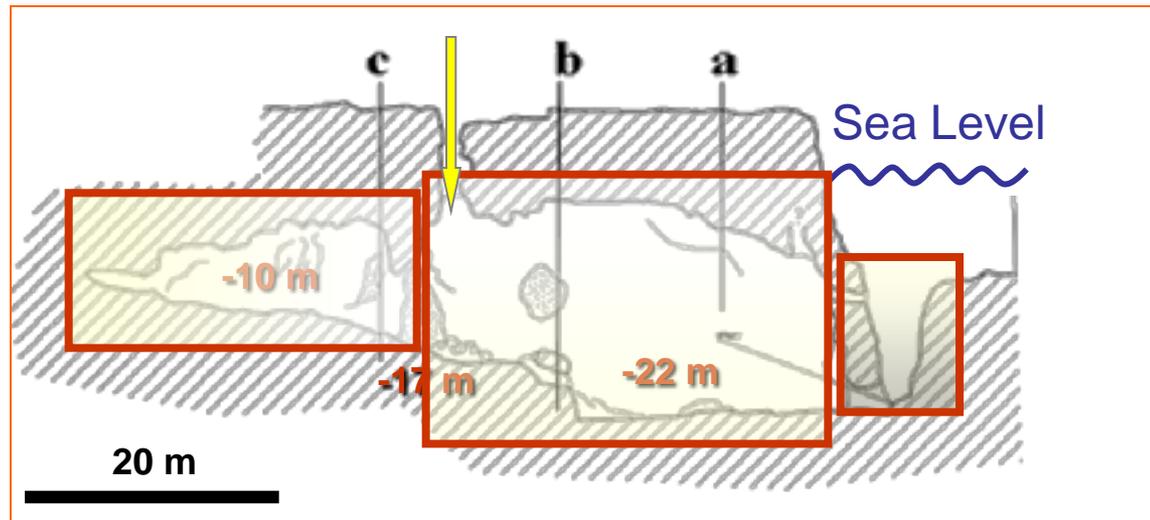
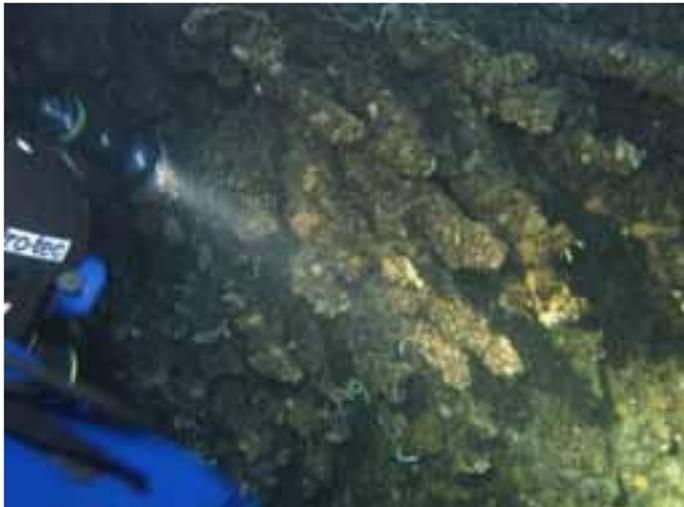


A CASE STUDY: ^{14}C DATING MARINE SPELEOTHEMS
(Collaboration CEDAD-G. Belmonte. DISTEBA)

CASE STUDY: "lu lampiune" cave

The cave is essentially horizontally-oriented with different rooms spanning for more than 108 m.

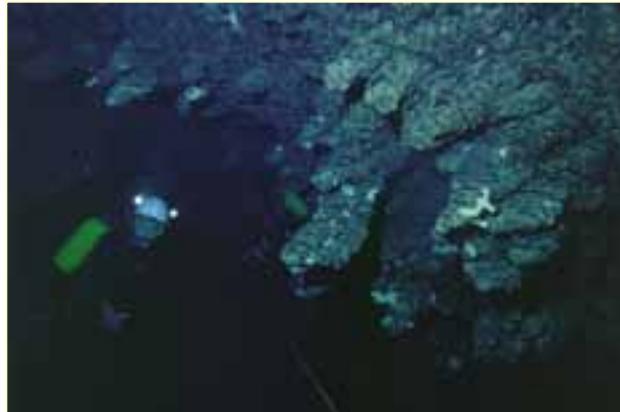
- o The main entrance is located between 11 and 23 m below the sea level;
- o The sun light can enter into the cave from an aperture in the first room;
- o In the second room characteristics and never observed before marine concentrations have been found.



IDENTIFICATION OF THE NEW MARINE CONCRETIONS

This marine concretions ("*pseudostalactites*") reveal characteristics features:

- Their growth is not gravitationally-oriented
- Their growth is oriented towards the cave entrance up to a complete horizontal position
- They can be up to 2 m long



AIM OF THE STUDY

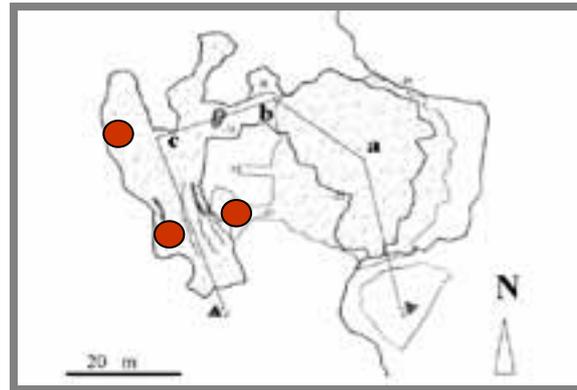
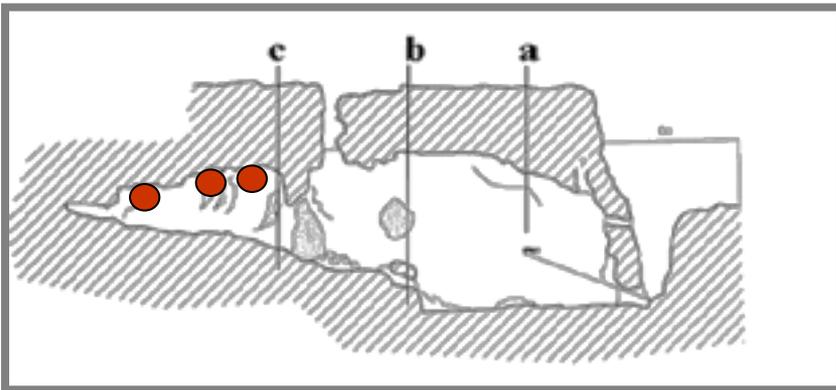
The main issues to be solved about this submarine structures are related to:

- ❑ The definition of their origin and formation mechanism
- ❑ The study of their evolution over time

Three (A, B, C) “pseudostalactites” were sampled from the inner room of the cave and longitudinally sectioned in order to:

❑ Study the inner texture;

❑ Select samples for AMS radiocarbon dating

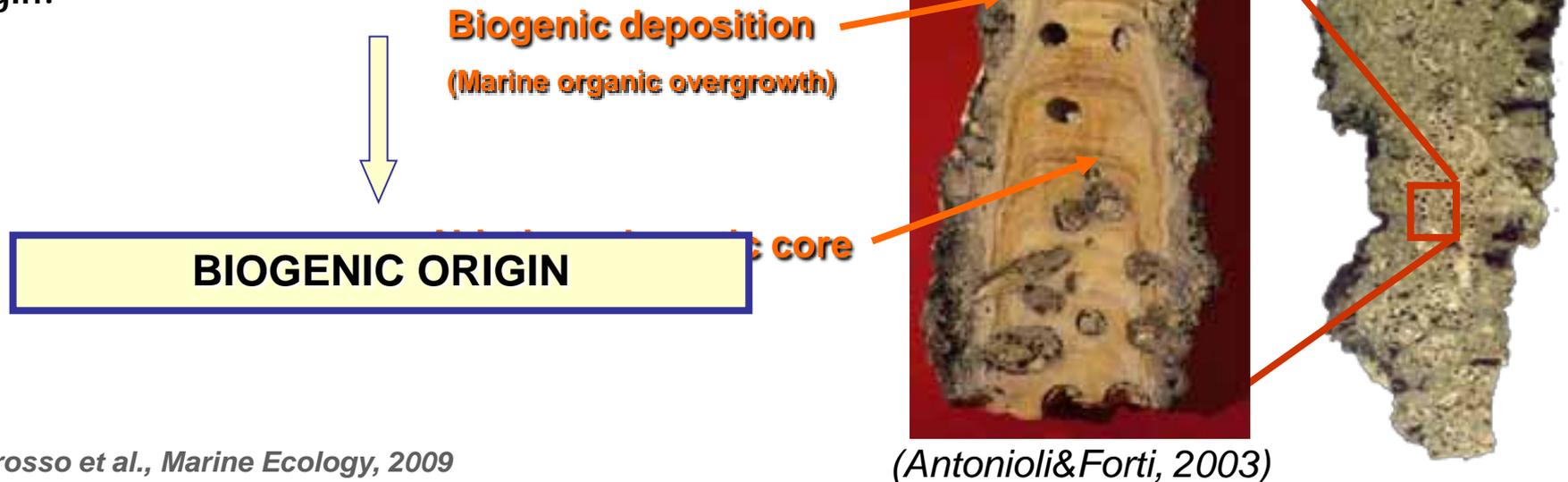


ANALYSIS OF THE INNER TEXTURE

The three selected "stalactites" were longitudinally sectioned and the analysis of the inner texture revealed that:

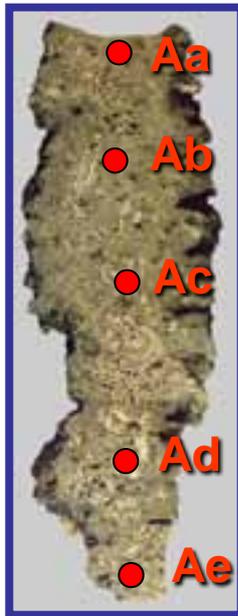
∅ The core-axis is significantly different from other submarine speleothems structures with marine overgrowth observed in the mediterranean:

∅ The studied structures are constituted by calcareous tubules of *Polychaeta*, embedded and concealed in a brownish calcareous matrix of probable sedimentary origin.

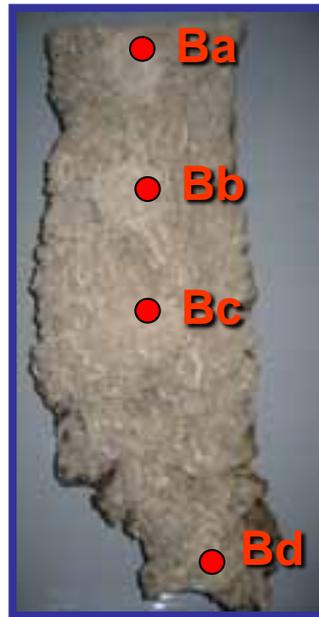


AMS RADIOCARBON DATING: SAMPLING POSITIONS

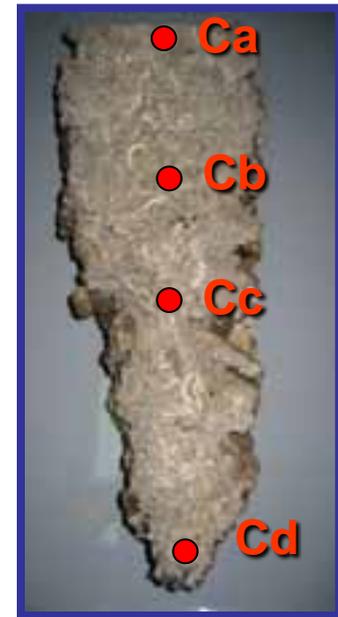
Samples of calcareous tubules were selected at different distances along the longitudinal axis of the three sectioned structures



SAMPLE **A** (l= 40 CM)

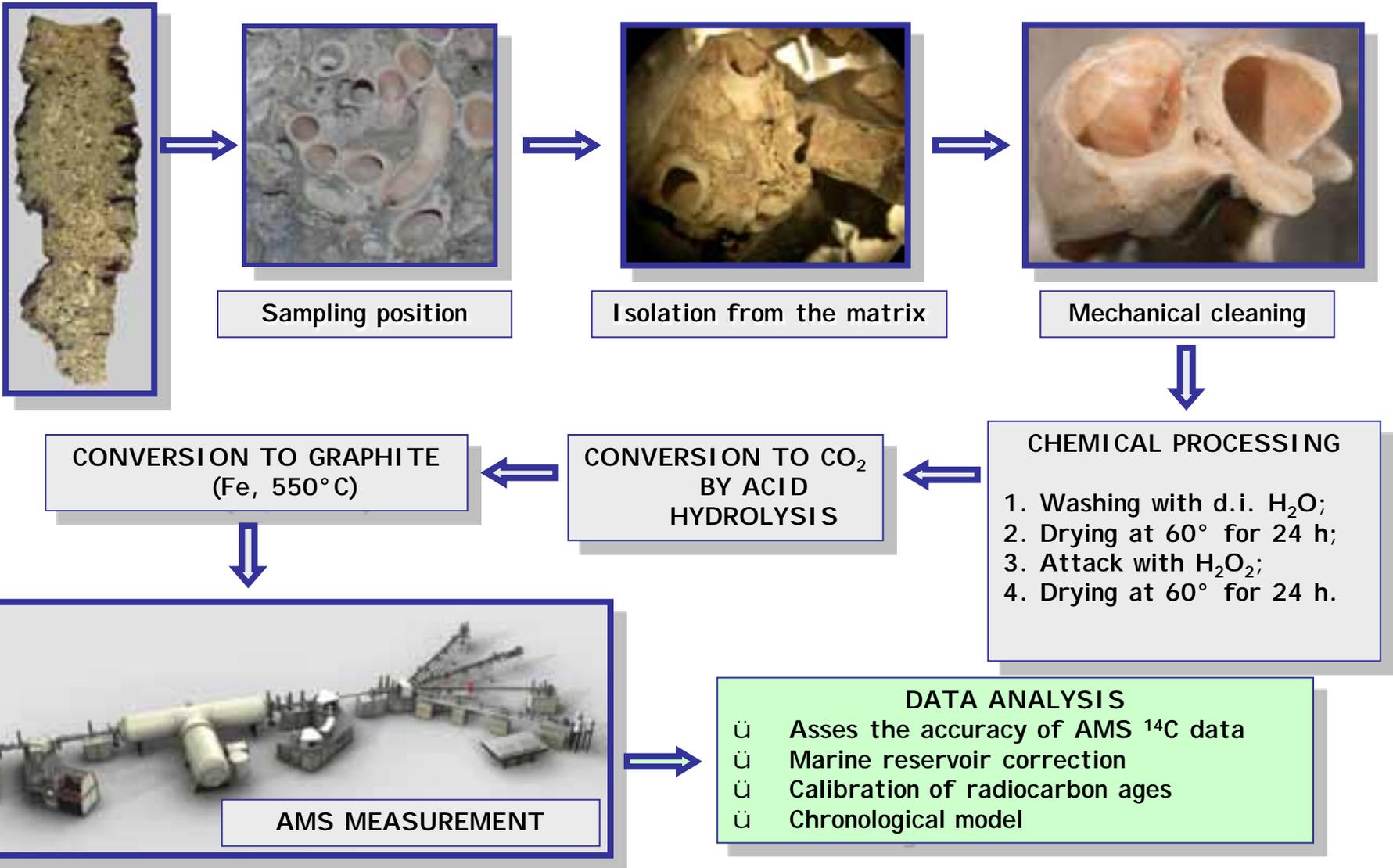


SAMPLE **B** (l= 50 CM)



SAMPLE **C** (l= 42 CM)

AMS RADIOCARBON DATING: SAMPLE PREPARATION PROTOCOL



ANALYSIS OF MODERN SAMPLES

Modern calcareous tubules, still containing living worms of the same species found in the stalactite were sampled in a close-by cave (*Tau Manhattan*) in order to:

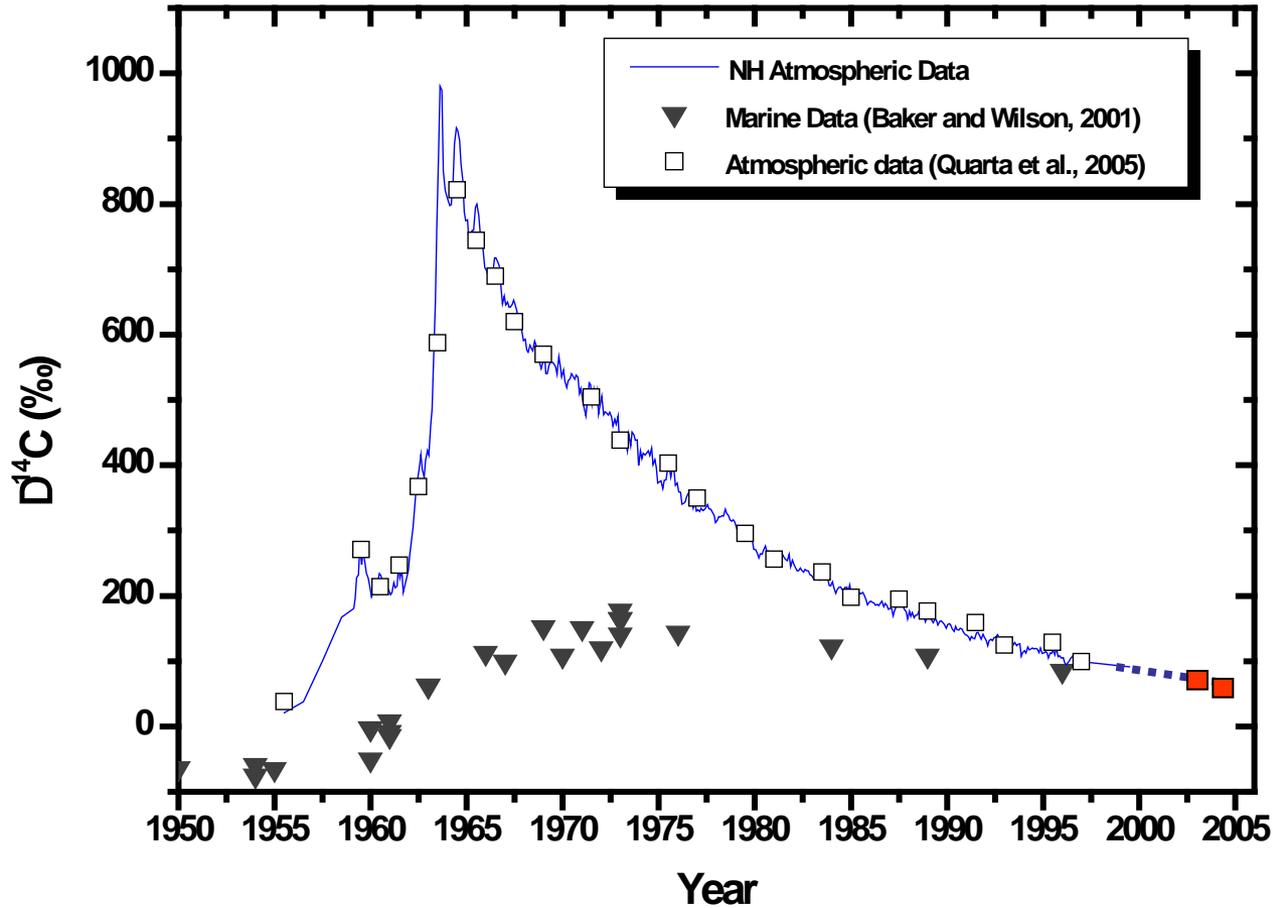
- ❑ Exclude the presence of sources of ^{14}C -depleted food in the diet or of ^{14}C -depleted carbonate;
- ❑ Give an estimation of the time required for the formation of a single tubule



$$\Delta^{14}\text{C} = 54.6 \pm 4.0 \text{ ‰}$$

$$\Delta^{14}\text{C} = 60.2 \pm 5.0 \text{ ‰}$$

ANALYSIS OF MODERN SAMPLES



Indication of the fully biogenic origin and absence of " ^{14}C -depleted" sources of carbon during tubule formation

The data are consistent with a time of 1-3 years for the tubule formation

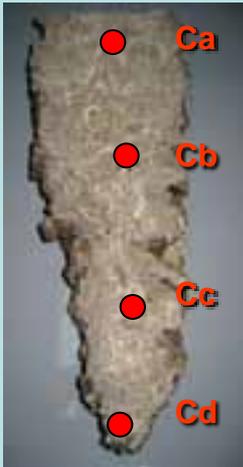
AMS RESULTS



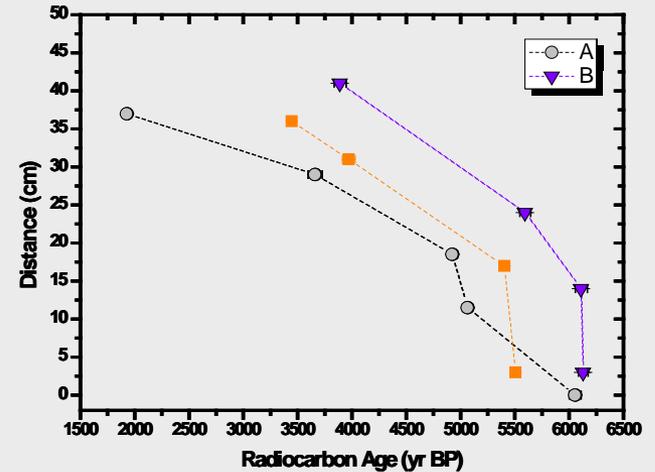
- **Aa** 6056 ± 55 BP
- **Ab** 5065 ± 45 BP
- **Ac** 4926 ± 45 BP
- **Ad** 3661 ± 65 BP
- **Ae** 1928 ± 30 BP



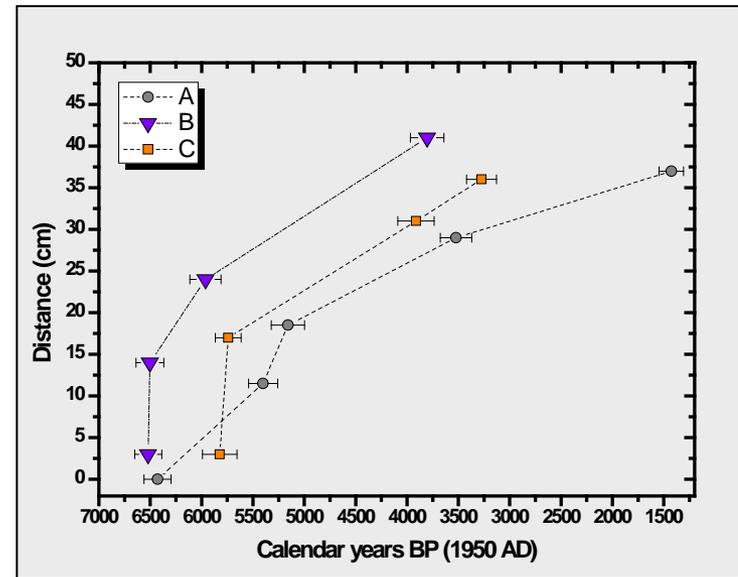
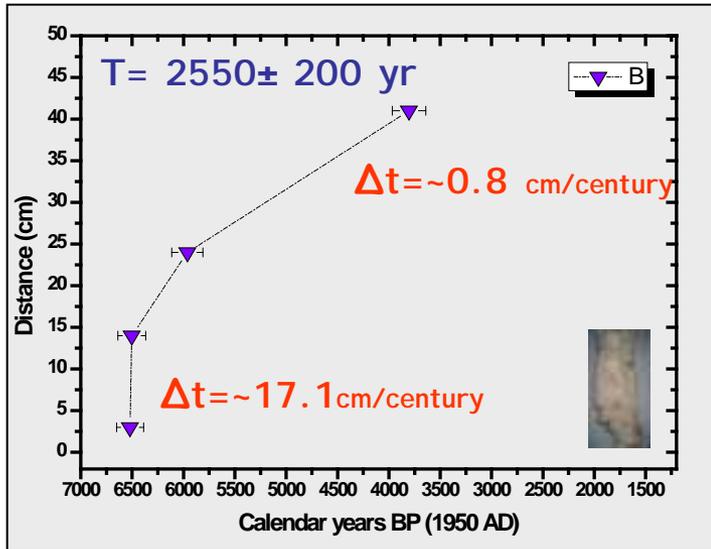
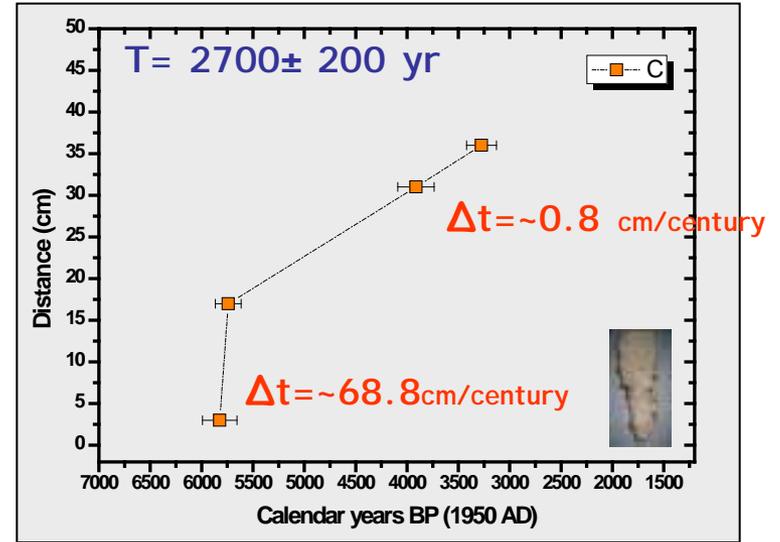
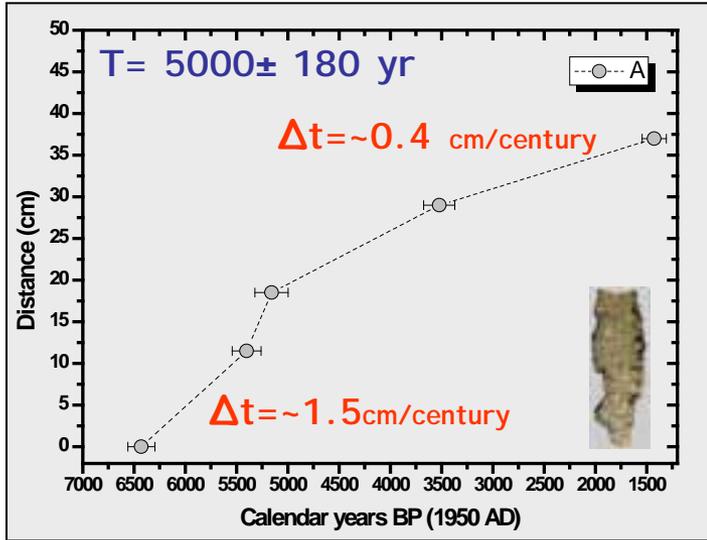
- **Ba** 6131 ± 45 BP
- **Bb** 6113 ± 55 BP
- **Bc** 5597 ± 50 BP
- **Bd** 3892 ± 55 BP



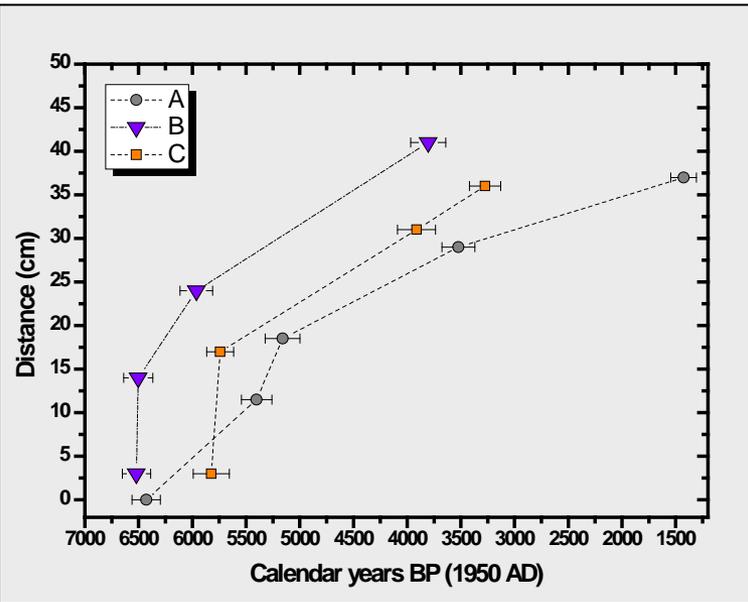
- **Ca** 5509 ± 100 BP
- **Cb** 5408 ± 50 BP
- **Cc** 3975 ± 60 BP
- **Cd** 3449 ± 40 BP



AMS RESULTS: calibrated time ranges



AMS RESULTS

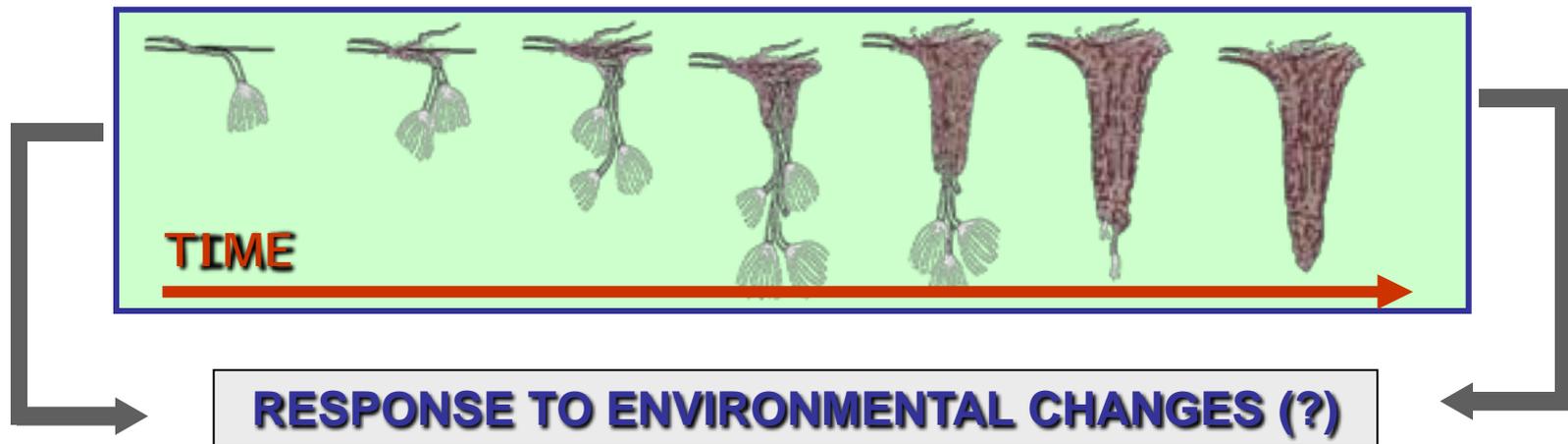


q The formation started between 6520 and 5820 yrs BP

q The growth of the analyzed samples lasted between 2500 and 5000 years

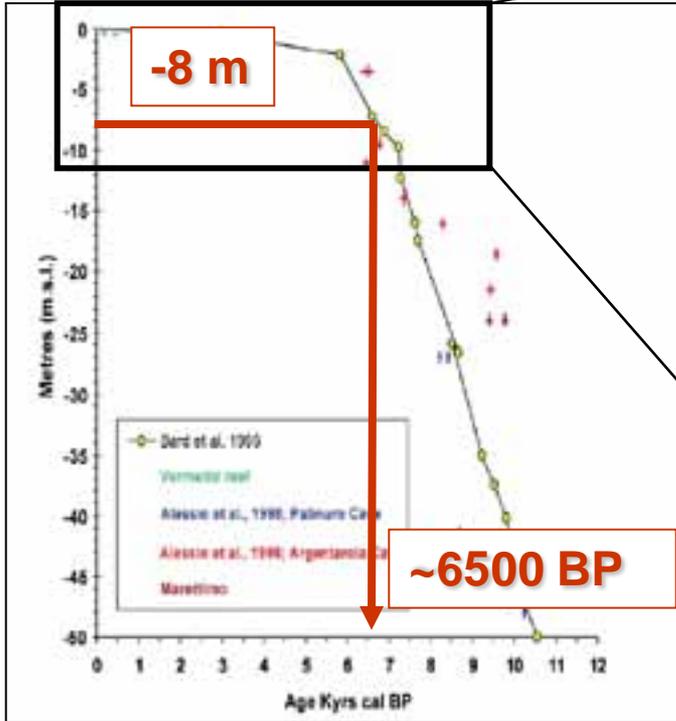
q The growth rate is significantly higher at the base of the structures

q The formation stopped 1500, 3300 and 3800 years BP for A, B, C, respectively

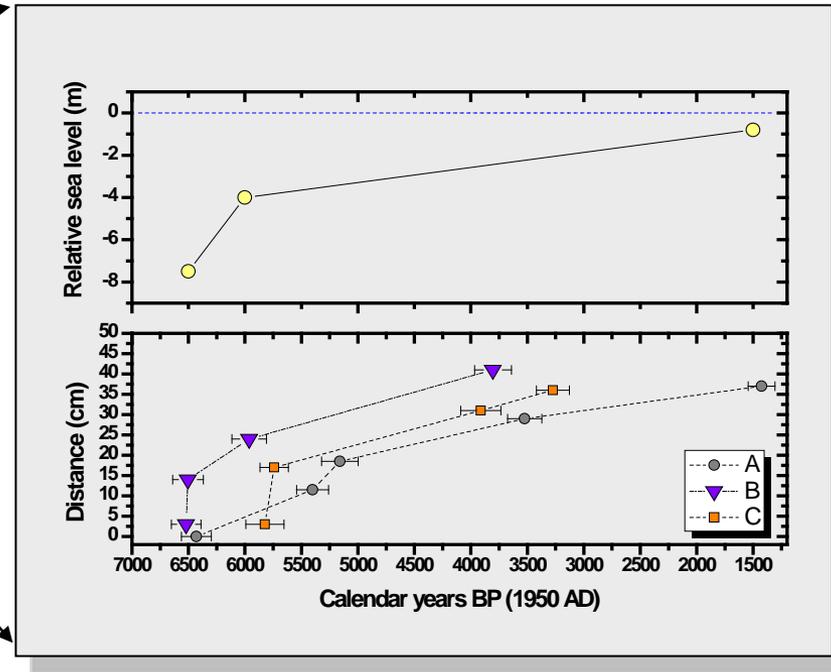


THE EFFECTS OF SEA LEVEL RISE

The analysis of the sea-level change in the Mediterranean sea can supply important information



From: Antonioli et al., 2002



q The formation started when the cave was completely flooded by the sea (*complete submarine genesis*)

q The variation of sea level seems to have played a role in the formation mechanisms (*water circulation, food availability*)