

Datazione con radiocarbonio per mezzo di Spettrometria di Massa con Acceleratore



Mariaelena Fedi

INFN – Sezione di Firenze

Outline

- Cenni sulla datazione con ^{14}C
- Perché la Spettrometria di Massa con Acceleratore (AMS)
- Un esempio di acceleratore per AMS: il Tandetron del LABEC
- Altri acceleratori
- Alcuni esempi di applicazioni

Fissiamo qualche idea

■ Quali materiali si possono datare:

- legno – carbone – tessuti (lana, lino, seta...) – ossa – semi – carbonati (conchiglie, foraminifere...)

■ Cosa si data:

- sempre il momento della morte dell'organismo dal quale è ricavato il materiale e non, per esempio, quando un dato materiale è utilizzato in un manufatto

■ Come si interpreta il risultato di una misura:

- quello che si ottiene è un'età convenzionale (*radiocarbon age*, $t_{RC} \pm \Delta_{tRC}$) che deve essere calibrata per ottenere l'intervallo di età "vera" più probabile per il reperto datato

■ Quali sono i limiti di età:

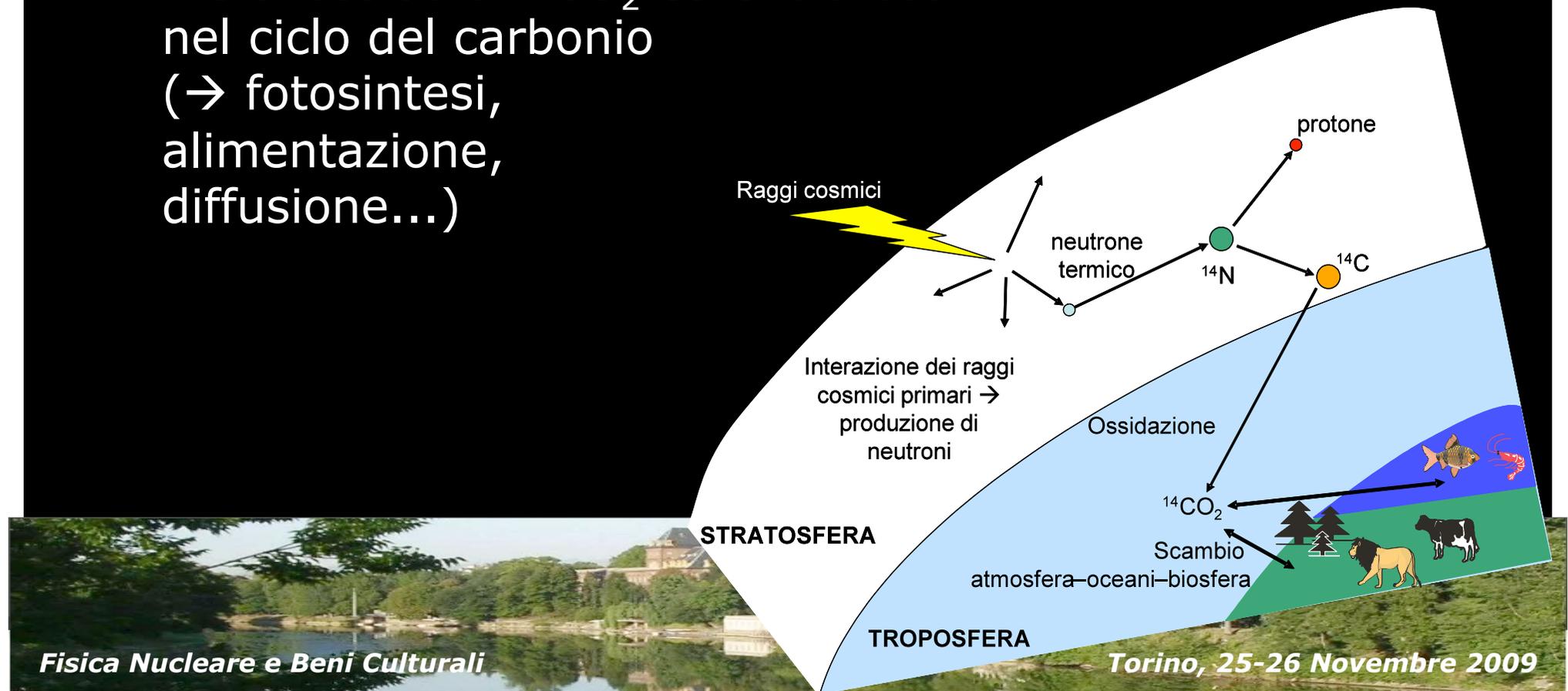
- si arriva fino a ~ 50000 anni fa; si definiscono "moderni" campioni che siano di un qualunque periodo dopo il **1650**



Il radiocarbonio in natura

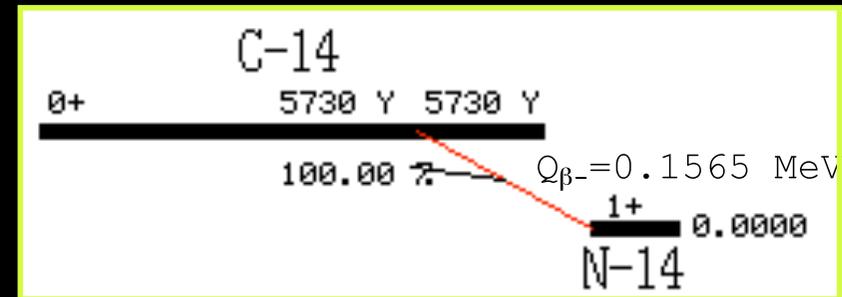
- Il ^{14}C è uno degli isotopi naturali del carbonio
- E' prodotto negli strati alti dell'atmosfera:
 $^{14}\text{N} (n,p) ^{14}\text{C}$
- ^{14}C si ossida a $^{14}\text{CO}_2$ ed entra così nel ciclo del carbonio (→ fotosintesi, alimentazione, diffusione...)

$^{12}\text{C} \sim 99\%$
 $^{13}\text{C} \sim 1\%$
 $^{14}\text{C} \sim 10^{-12}$



Il ^{14}C è un isotopo radioattivo

- Decade β^- a ^{14}N



- In un serbatoio chiuso, il numero di nuclei di ^{14}C diminuisce nel tempo secondo la legge del decadimento radioattivo

$$^{14}\text{N}(t) = ^{14}\text{N}_0 e^{-\lambda t} = ^{14}\text{N}_0 e^{-t/\tau}$$

$$\begin{aligned}\lambda &= 0.00012 \text{ y}^{-1} \\ \tau &= 8267 \text{ y} \\ t_{1/2} &= 5730 \text{ y}\end{aligned}$$

Principi della datazione

- In atmosfera, fra la continua produzione e il decadimento si forma una condizione di equilibrio:

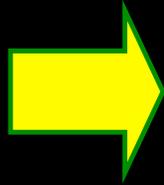
$${}^{14}R = \frac{{}^{14}\text{C}}{C_{\text{totale}}} \approx \frac{{}^{14}\text{C}}{{}^{12}\text{C}} \approx 10^{-12}$$

- Finché vivente, ogni organismo che fa parte della biosfera ha una concentrazione atomica ${}^{14}R$ in equilibrio con quella atmosferica
- Dall'istante della morte dell'organismo, la materia di cui è composto non "scambia" più con la biosfera: dal punto di vista del bilancio di ${}^{14}\text{C}$, il sistema diviene "chiuso"

Età convenzionale di radiocarbonio

- Dalla legge del decadimento radioattivo

$${}^{14}R(t) = {}^{14}R_0 e^{-t/\tau}$$



$$t = \tau \cdot \ln\left(\frac{{}^{14}R_0}{{}^{14}R(t)}\right)$$

si definisce t come età convenzionale di radiocarbonio se:

- $\tau = 8033$ anni (vita media di Libby)
- ${}^{14}R_0 =$ concentrazione di ${}^{14}\text{C}$ in atmosfera in un anno di riferimento (per convenzione, 1950)

Seguendo la stessa convenzione, ${}^{14}R(t)$ si può esprimere come frazione percentuale della concentrazione di riferimento \rightarrow percent of Modern Carbon (pMC)

- L'età di radiocarbonio si esprime in **anni BP**

Precisione e accuratezza dell'età di radiocarbonio

- L'errore con cui si determina l'età convenzionale di radiocarbonio è legato all'incertezza sperimentale con cui si misura $^{14}R(t)$:
 - Incertezze tipiche sono $\sim \pm 30$ anni (per campioni moderni!)
- Dal momento che le ipotesi fatte sono vere solo in prima approssimazione, l'età convenzionale di radiocarbonio di un campione non corrisponde alla sua età vera

Discutiamo criticamente le ipotesi!

^{14}R in atmosfera è costante
al variare del luogo

- Il rate di produzione indotta dai raggi cosmici varia con la latitudine (effetto del campo magnetico terrestre) di un fattore circa 5 fra poli ed equatore (maggiore ai poli)
- Queste variazioni sono compensate dai flussi atmosferici che rimescolano completamente l'aria intorno alla Terra in tempi brevi rispetto al tempo di decadimento del ^{14}C , dell'ordine di qualche anno al massimo

OK

Discutiamo criticamente le ipotesi!

^{14}R in tutti gli organismi della biosfera è uguale a ^{14}R in atmosfera

- In realtà, esiste il **frazionamento isotopico**
 - a seconda della catena biochimica, dalla CO_2 al carbonio assimilato dall'organismo "finale", il rapporto isotopico fra i tre isotopi del carbonio varia, fino a qualche %

$$\delta^{14}C \approx 2 \cdot \delta^{13}C$$

In una datazione, si misura sempre anche il $\delta^{13}C$ e, di conseguenza, si corregge ^{14}R

Discutiamo criticamente le ipotesi!

^{14}R nelle acque (oceani, fiumi, laghi) è uguale a ^{14}R in atmosfera

- In realtà, si parla di **reservoir age**

- Negli anni ha costituito un problema perché si è acciuffato da parte di alcuni oceanografi che gli organismi possono infatti subire un **invecchiamento (hard water effect)** → effetto locale!

TABLE 2. ^{14}C dates and $\delta^{13}C$ values from Laguna Lejía and the surrounding area. The depth is given in cm below the top of the sediment outcrop (Grosjean 1994). All sediment samples were taken above the present lake level (currently at 400 cm).

Depth (cm)	Material	^{14}C ages (yr BP)	Reservoir correction (yr)	Actual age (yr)	$\delta^{13}C$ (‰)	Lab code
200	Carbonate-coated Characeae	16,715 ± 195	<-6000	11,615	+6.8	Hv 17806
80	Ikaite carbonate	21,060 ± 440	-12,000	9000	+4.1	Hv 19709
110	Bulk organic fraction	11,700 ± 110	-2000	9700	-26.7	ETH-6179
110	Carbonate fraction	21,730 ± 110	-12,000	9700	+6.6	Bern
260	Bulk organic fraction	15,490 ± 160	-5200	10,300	-29.4	ETH-6180
260	Carbonate fraction	22,290 ± 120	<-12,000	10,300	+7.0	Bern
330	Bird bone	10,805 ± 725	0	10,800	-12.5	Hv 20432
390	Bulk organic matter	13,330 ± 110	<-2200	11,100	-27.4	ETH-6180
390	Carbonate fraction	21,140 ± 180	-10,000	11,100	+14.8	ETH-5847
400	Organic terrestrial macrofossils	11,480 ± 70	0		-16.2	Hv 17799
400	Living aquatic plant	1865 ± 95	-1865	0	-7.3	Hv 17880
410	TDIC of lake water	8360 ± 490		0	-2.4	Hv 17802
410	TDIC of lake water	8195 ± 240			+3.0	Hv 18083
410	TDIC of lake water	7735 ± 570			-4.7	
410	TDIC (Laguna lateral)	10,695 ± 545		0	-6.9	Hv 18560
425	NaHCO ₃ in soil	4045 ± 215			+3.5	Hv 19735
470	TDIC (water from dug well)	6260 ± 215		0	-2.9	Hv 18064

da M.A. Geyh et al., Radiocarbon 40 (1998), 921-931.

Discutiamo criticamente le ipotesi!

Dopo la "morte", ogni organismo si può considerare un sistema chiuso

- In realtà, non si può escludere che i campioni da datare siano stati contaminati:
 - con **carbonio fossile** → invecchiamento apparente
 - con **carbonio moderno** → ringiovanimento apparente

**Preparazione
dei campioni**

Discutiamo criticamente le ipotesi!

^{14}R in atmosfera è stata costante nel tempo

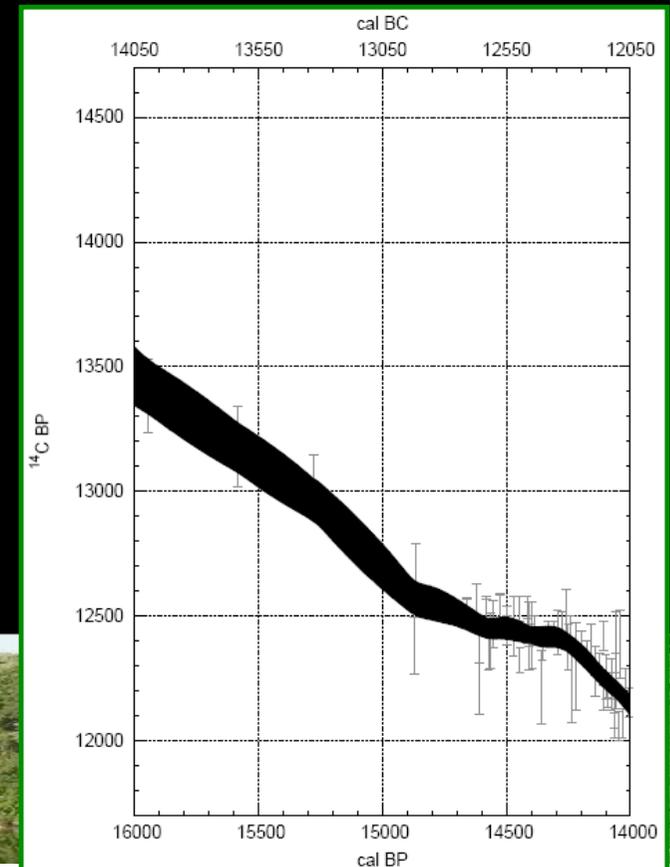
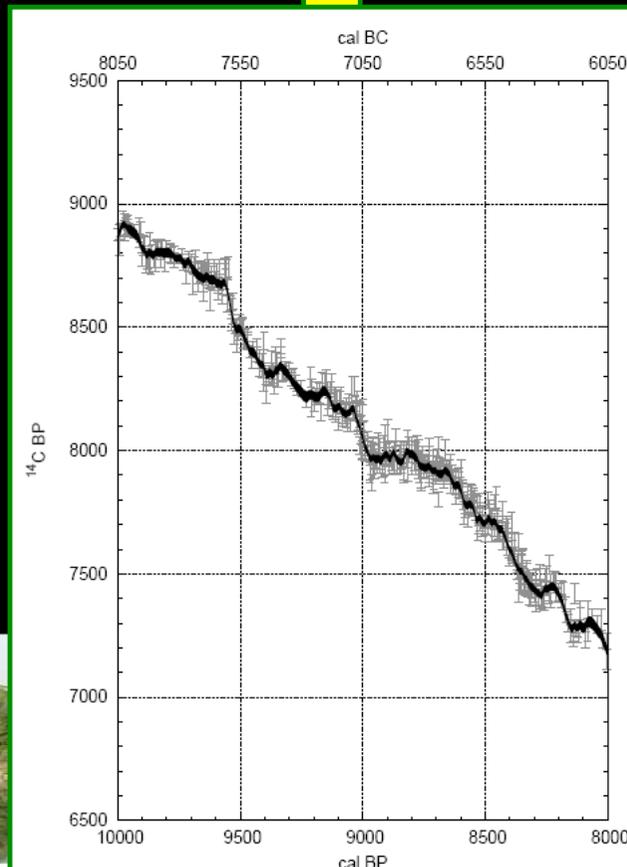
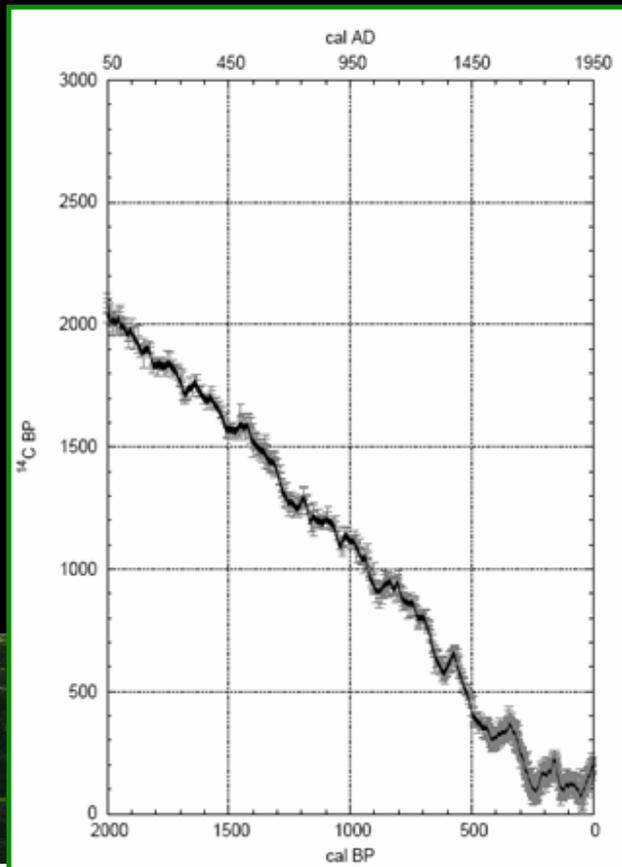
- In realtà, ^{14}R può variare anche in maniera consistente:
 - Cause **naturali**: il rate di produzione di ^{14}C in atmosfera dipende dal flusso di raggi cosmici sulla terra → tale flusso non è costante
 - Cause **antropiche**: effetto Suess e Bomb Peak

Misurare $^{14}R_0$ in modo indipendente per correggere l'età di radiocarbonio

Costruire una curva di calibrazione

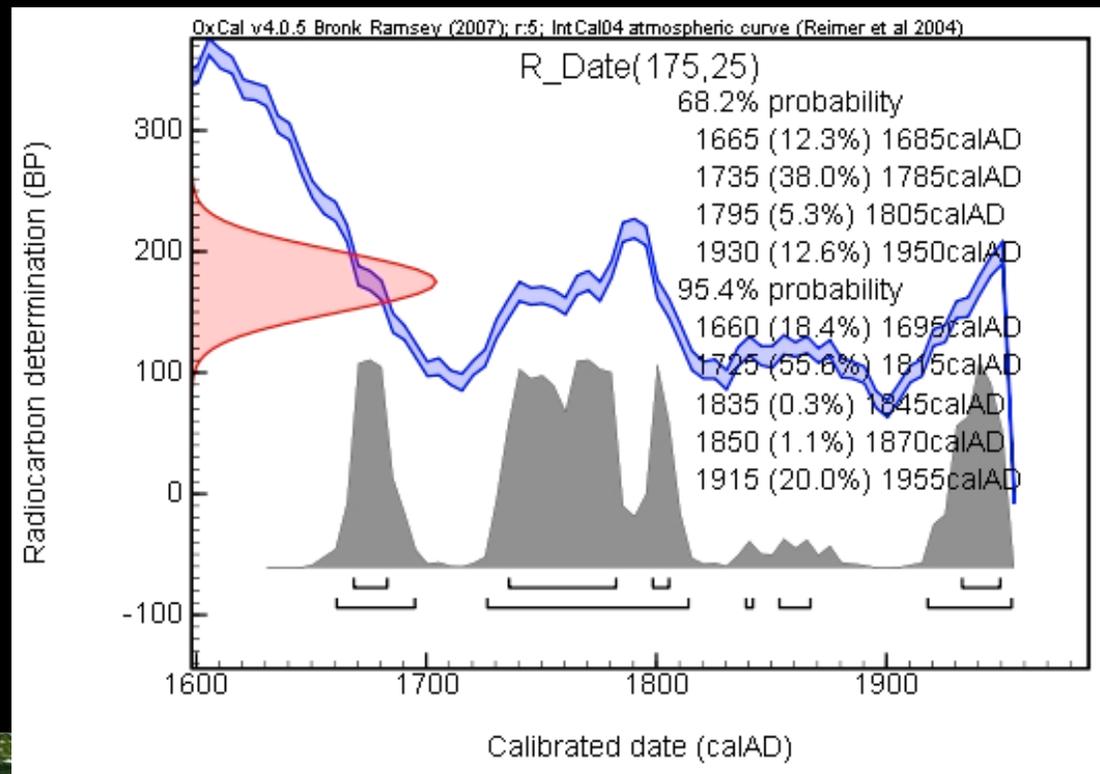
- Legno – anelli di accrescimento degli alberi → dendrocronologia
- Foraminifera → conteggio degli strati nelle varve
- Coralli → datazione U/Th

IntCal04



Attenzione alla calibrazione!

- I campioni che hanno un'età convenzionale di radiocarbonio ≤ 200 anni BP si definiscono semplicemente "moderni"



Dopo IntCal04...

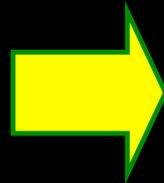


Come misurare il ^{14}C

- Possiamo contare il numero di atomi di ^{14}C che decadono nell'unità di tempo

→ Conteggio β

$$\frac{d^{14}R}{dt} = -\lambda \ ^{14}R$$



λ = probabilità di decadimento =
 $1.2 \times 10^{-4} \text{ y}^{-1} = 3.8 \times 10^{-12} \text{ s}^{-1}$

Campione "moderno" di 1 g di carbonio → 6×10^{10} atomi of ^{14}C
→ 0.23 decays/sec

- Possiamo contare direttamente il numero di atomi di ^{14}C nel campione

→ Spettrometria di massa con acceleratore - AMS

AMS vs. conteggio β

Material	Radiometric meas. (g)	AMS meas. (mg)
Wood	10-25	50-100
Charcoal	10-20	10-100
Peat	50-100	100-200
Textiles	20-50	20-50
Bone	100-400	500-1000
Shell	50-100	50-100

L'idea base in AMS

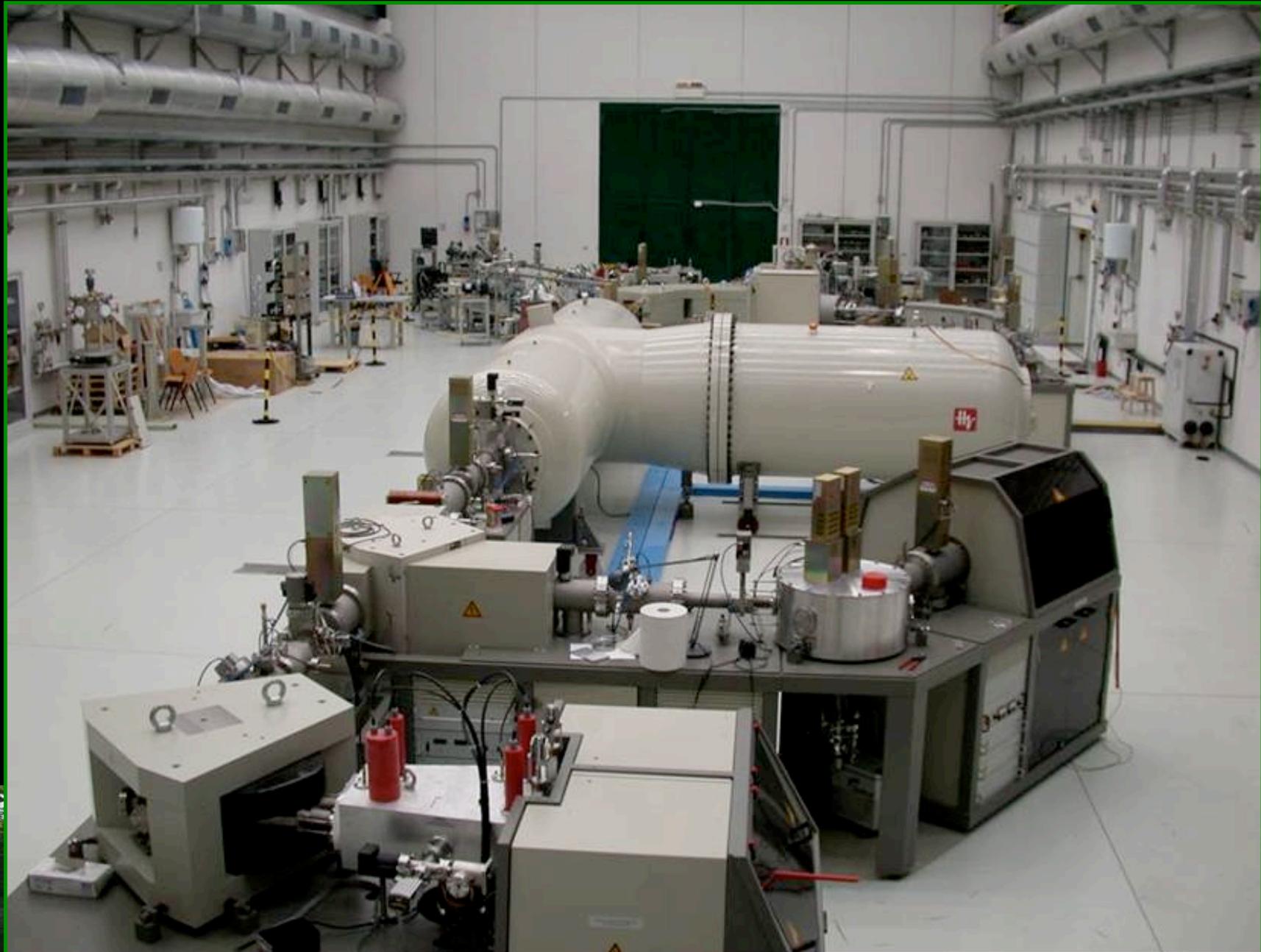
- Accoppiare un acceleratore (generalmente un Tandem) ai filtri elettrostatici e magnetici utilizzati in spettrometria di massa tradizionale



Perché proprio un Tandem

- Gli ioni sono iniettati come negativi
→ non tutti gli elementi formano ioni negativi stabili → soppressione isobari
 - **Misura di ^{14}C : in sorgente è soppresso ^{14}N**
- Al terminale di alta tensione, gli ioni cambiano stato di carica in conseguenza dello stripping
→ le molecole non sono stabili per stati di carica $>1^+$ → soppressione isobari molecolari
 - **Misura di ^{14}C : al terminale sono soppressi $^{12}\text{CH}_2$ e ^{13}CH**

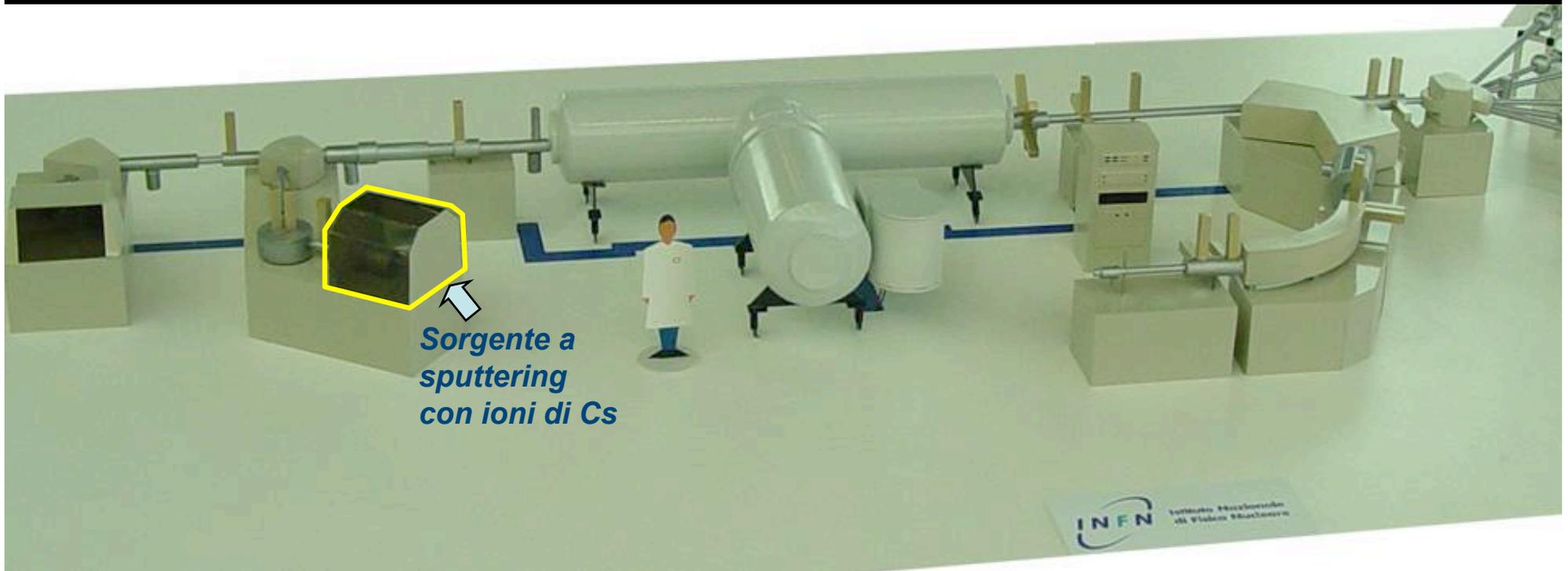
AMS al LABEC



AMS al LABEC



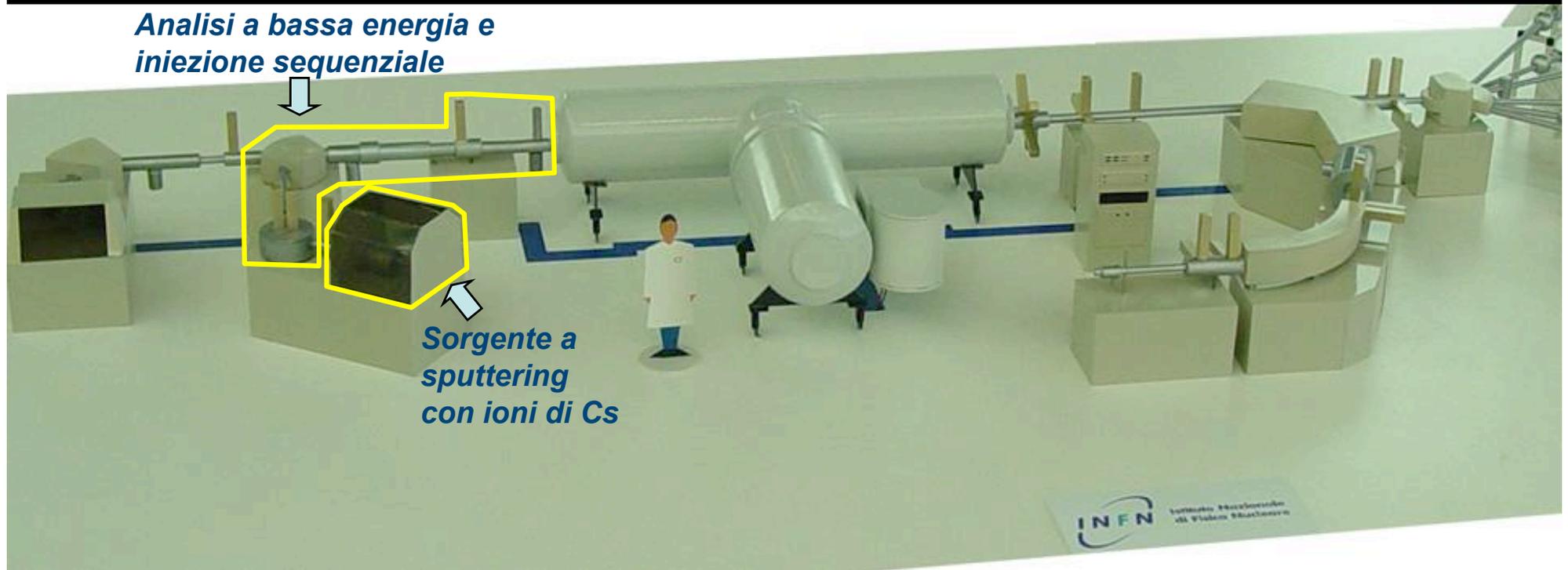
La linea dedicata AMS



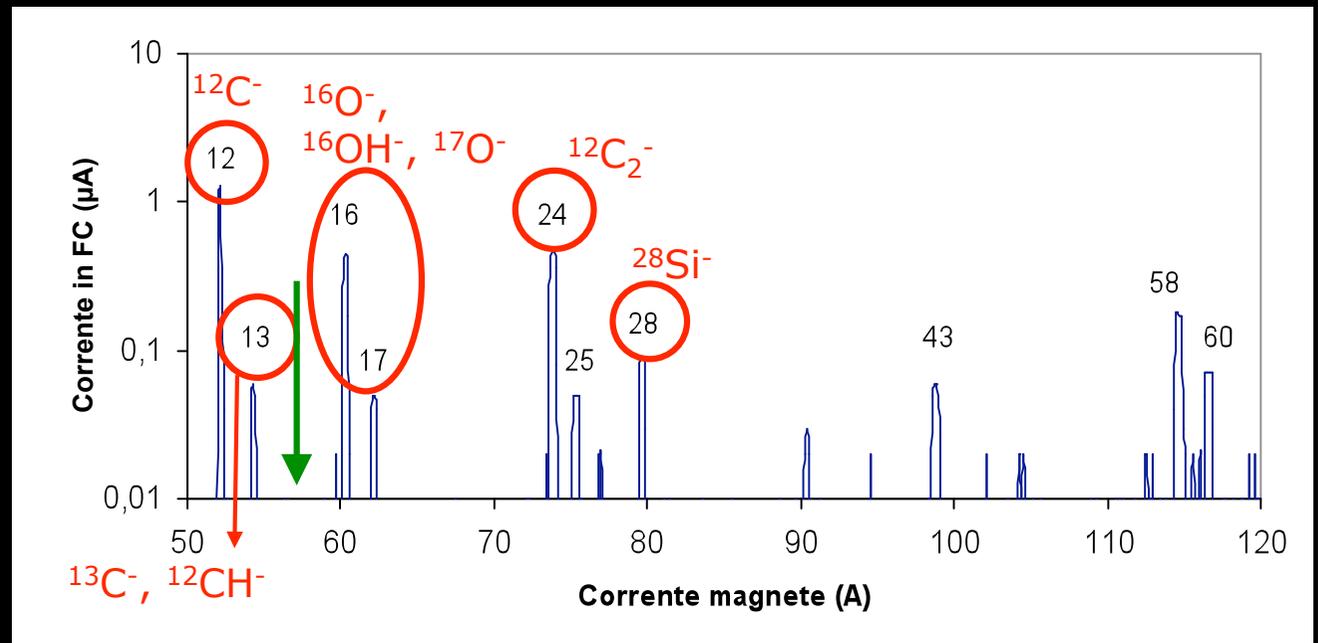
La linea dedicata AMS



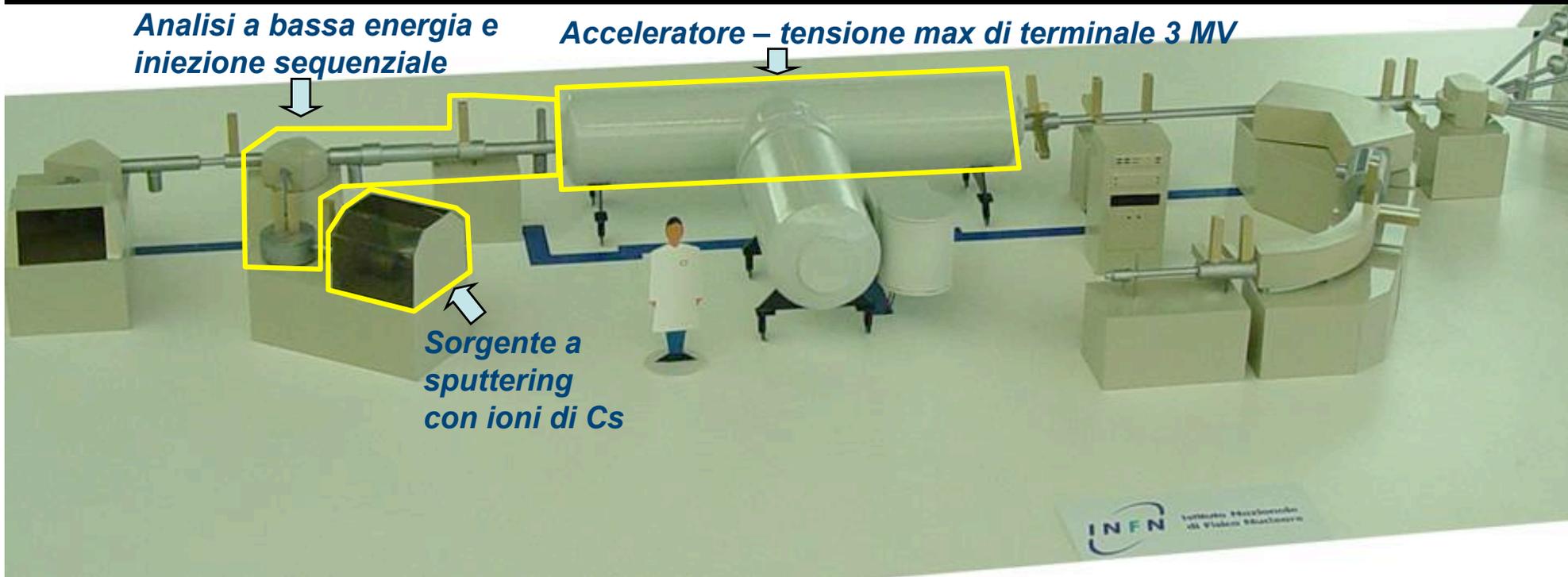
La linea dedicata AMS



La linea dedicata AMS

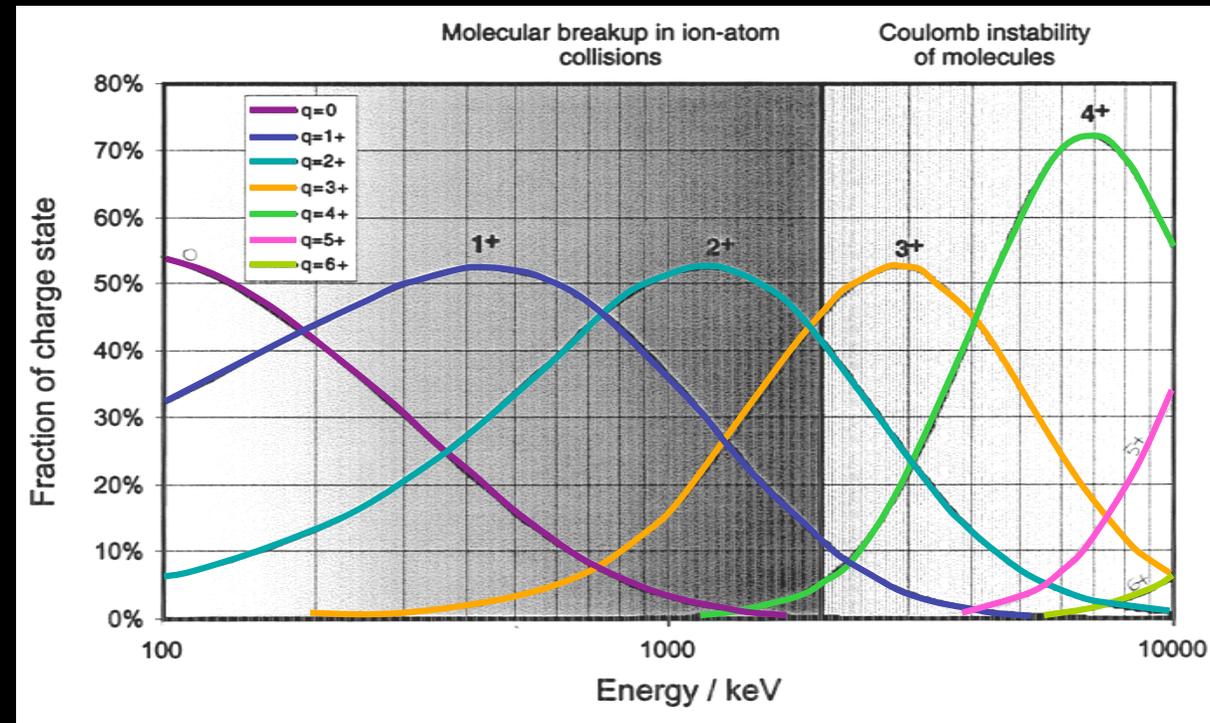


La linea dedicata AMS



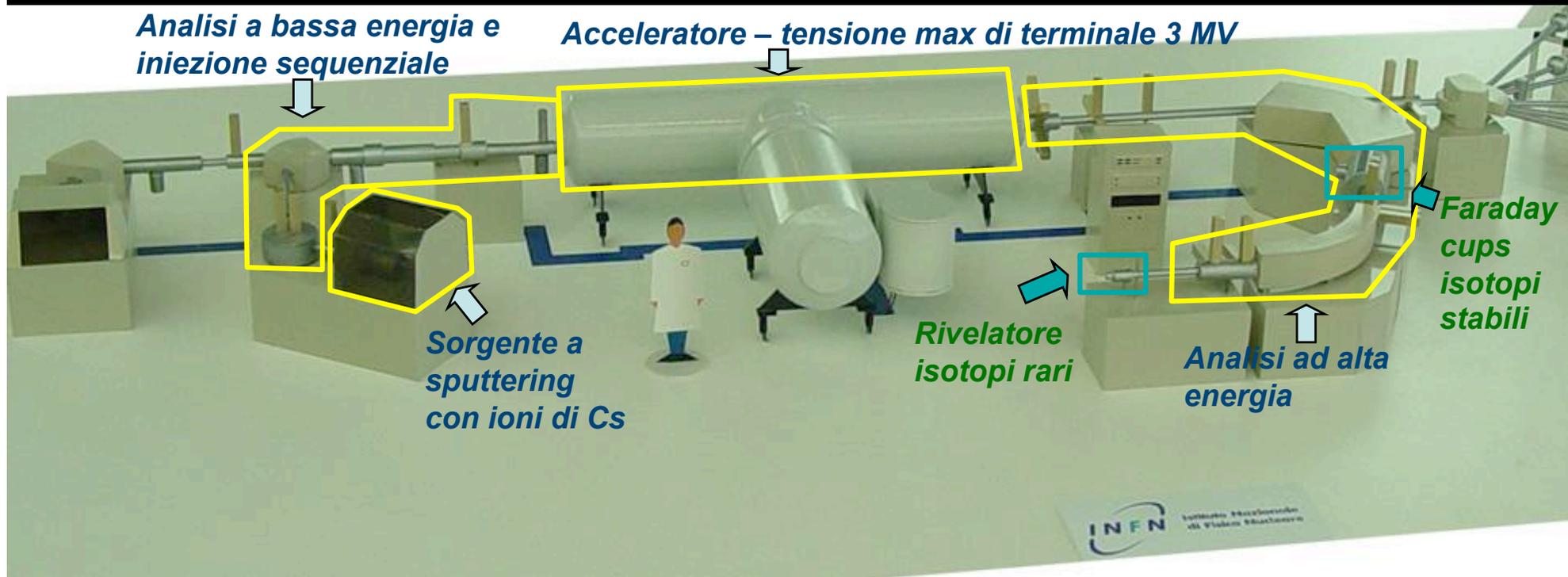
La linea dedicata AMS

■ Stripping



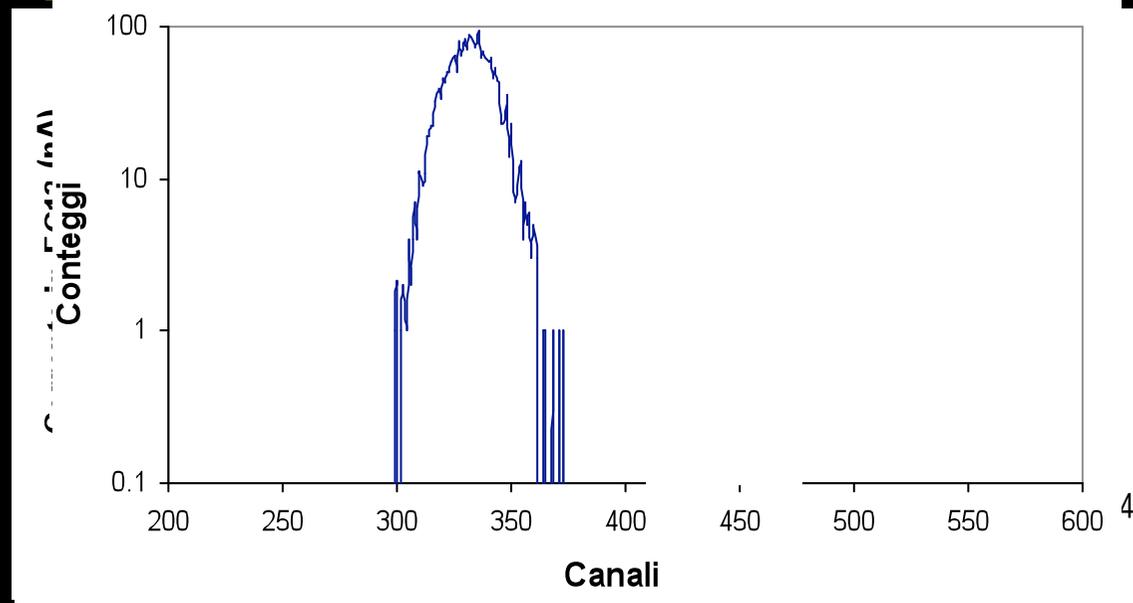
- Misura di ^{14}C : ad alta energia, sono selezionati (magnete) ioni di massa 14, stato di carica 3 ed energia ~ 10 MeV ($E_{\text{fin}} = (V_t + qV_t) \cdot e$ con $V_t = 2.5$ MV)

La linea dedicata AMS



Soppressione degli isobari

Quando si inietta massa 18



Spettro camera di ionizzazione

Con quali macchine si può fare AMS?

- In Italia, esistono altri due laboratori dove si fa AMS: **CIRCE** (Caserta, SUN) e **CEDAD** (Brindisi, UniSalento)
→ acceleratore da 3 MV
- Esistono anche macchine con più alte tensioni di terminale

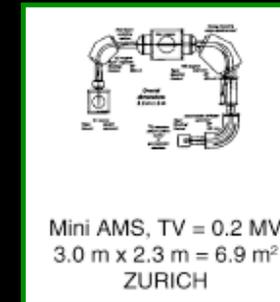
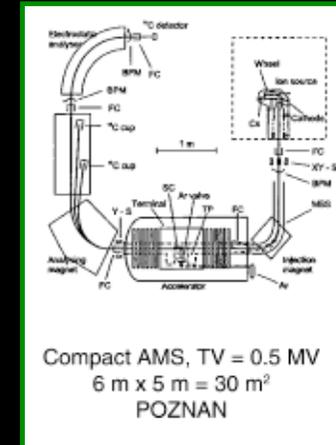
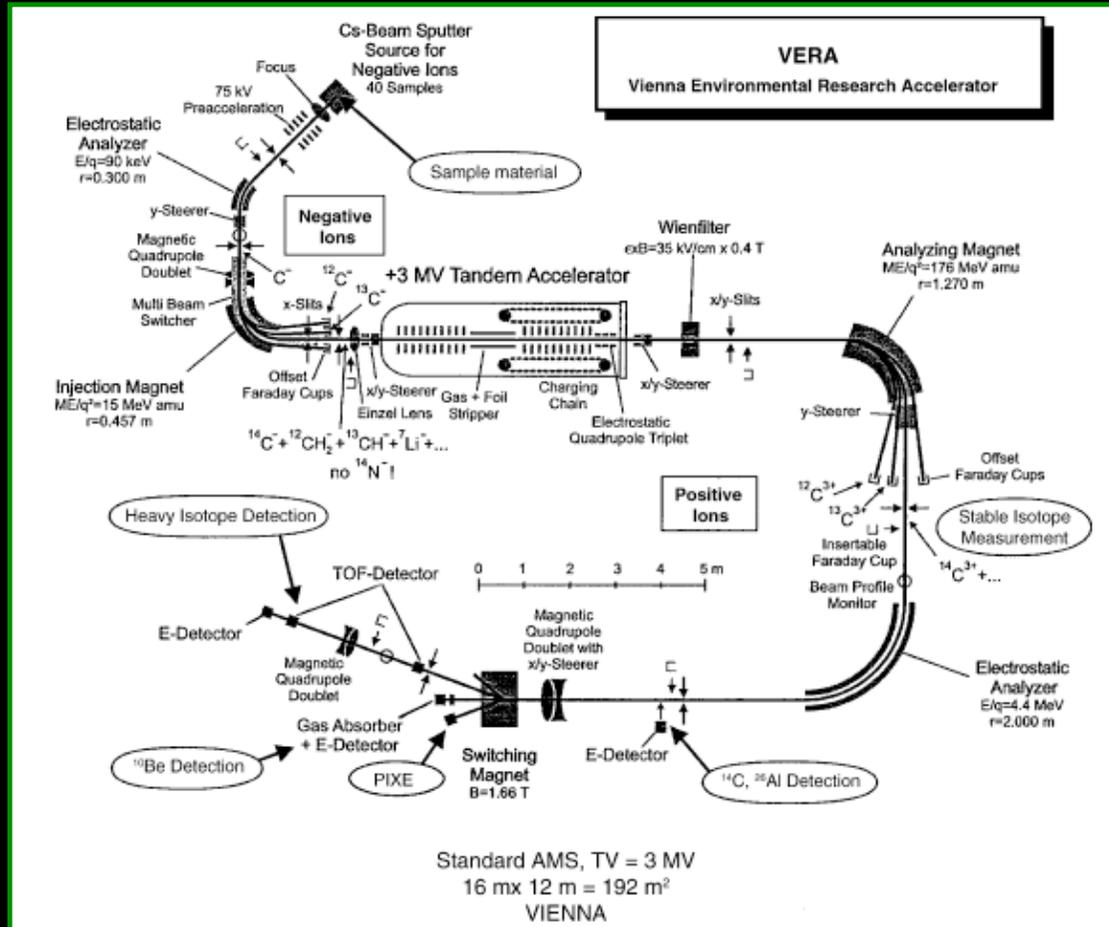
15MV – Australian National University



6MV – ETH, Zurigo

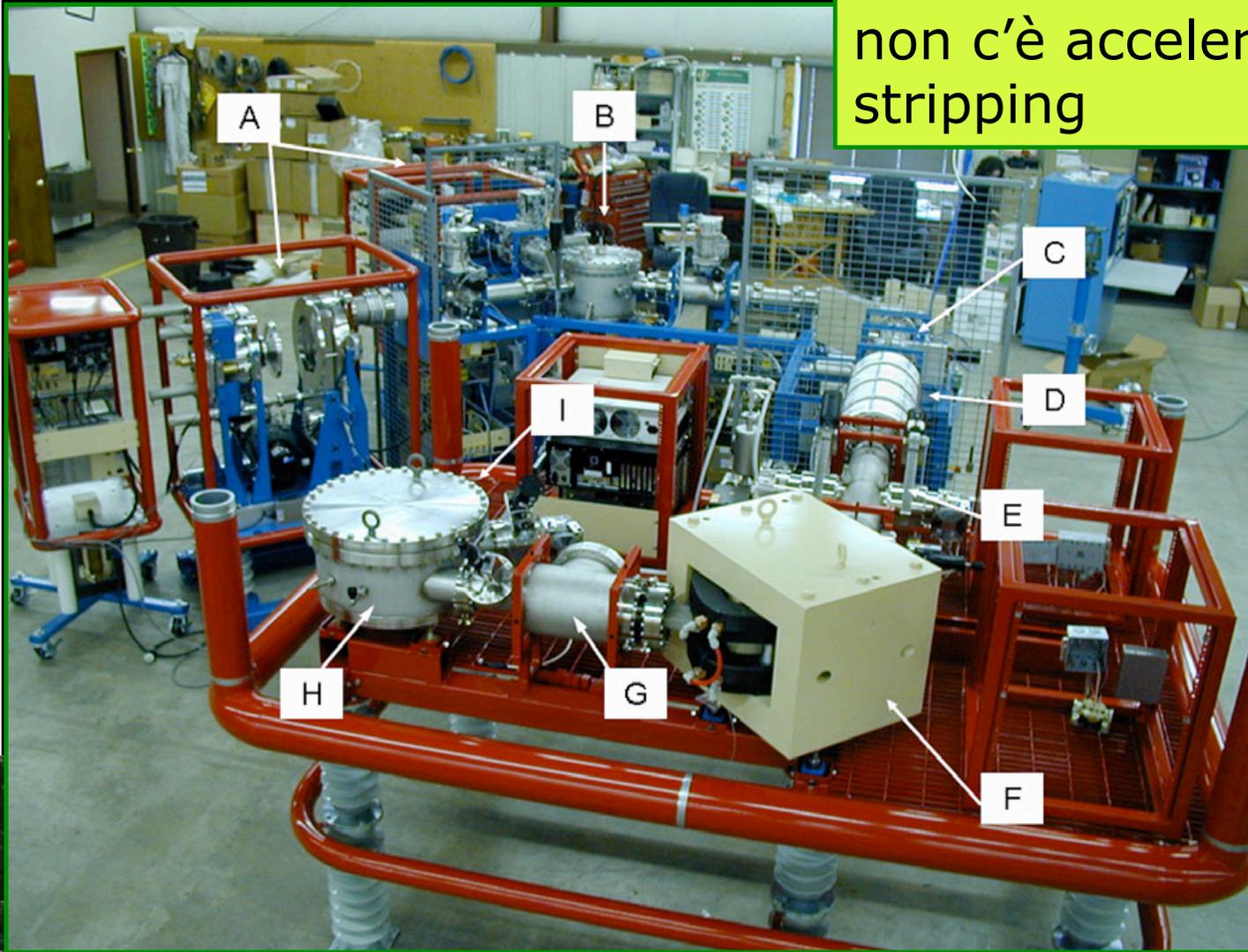


La tendenza: bassa tensione di terminale



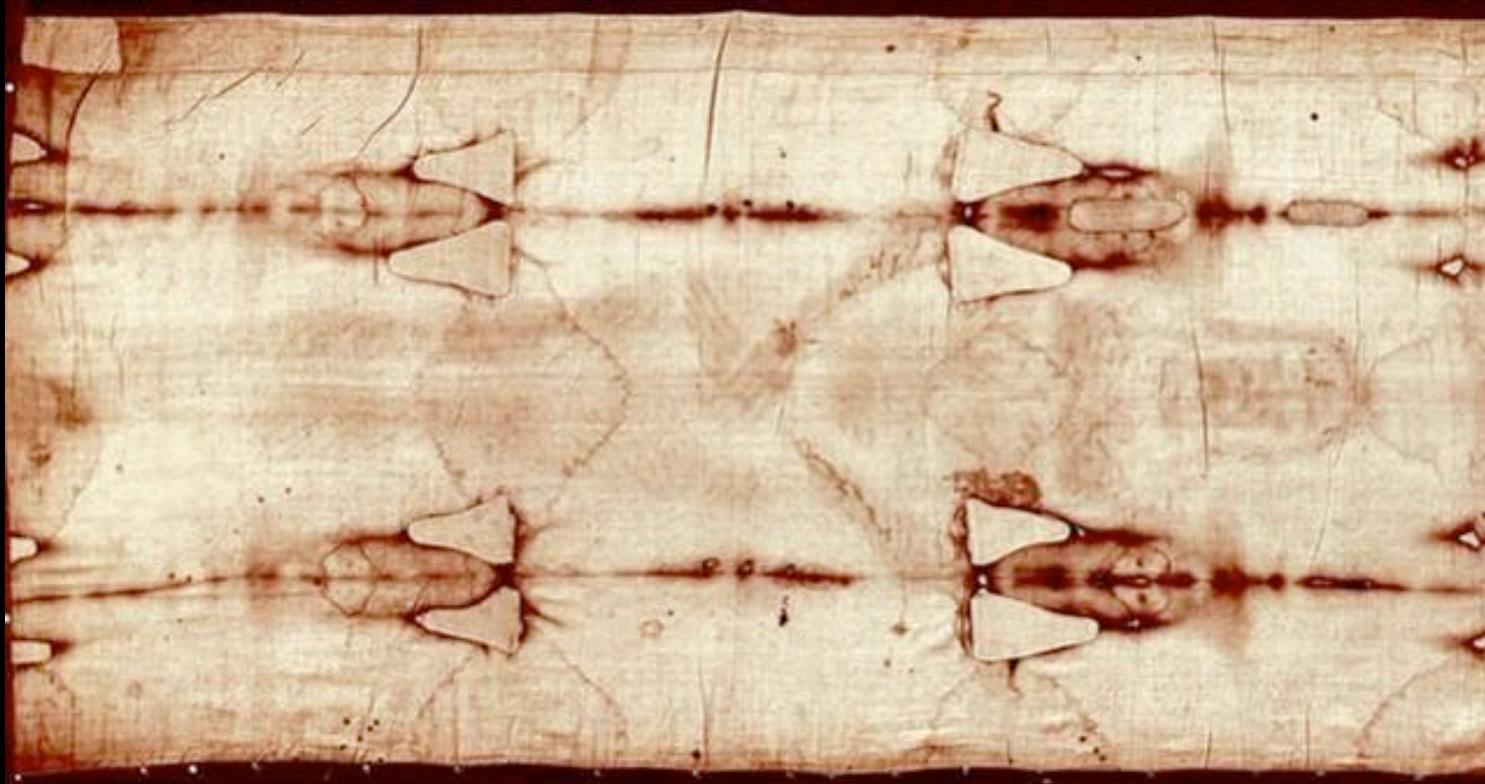
Anche nuove macchine "single stage"

La parte finale della linea è montata su un banco a 250 kV: non c'è accelerazione dopo lo stripping



- A: sorgente
- B: ESA
- C: magnete (iniezione sequenziale)
- D: tubo acceleratore
- E: canale di stripper
- F: magnete
- G: Faraday Cups per ^{12}C e ^{13}C
- H: ESA
- I: rivelatore Si

Esempi di applicazioni



Applicazioni "famose"

- **Ötzi:** ossa, tessuti, elementi dell'ambiente circostante
- **Rotoli del Mar Morto:** Libby stesso aveva datato un campione di un lino che avvolgeva un rotolo
- **AI LABEC:**
 - Croce di Rosano
 - Reliquie di San Francesco
 - Papiro di Artemidoro



Nel Parco Archeologico Populonia-Baratti

- In una delle recenti campagne di scavo, sono state ritrovate due tombe (T11 e T12) che hanno subito suscitato l'interesse degli archeologi



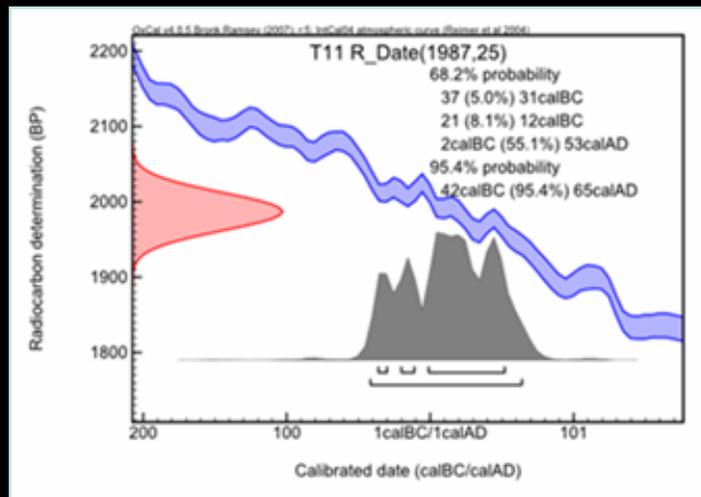
Calabrisotto et al., Radiocarbon, Vol 51, 2009

La datazione dei due individui

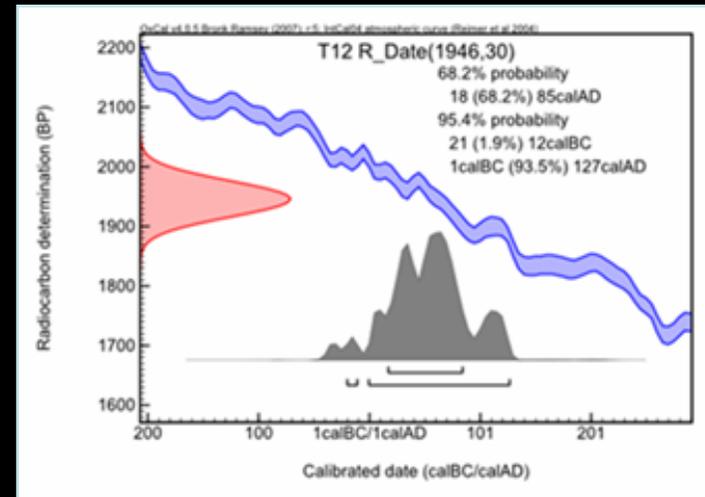
	pMC	t _{RC} (years BP)
T11	78.09 ± 0.23	1987 ± 25
T12	78.48 ± 0.29	1946 ± 30

- Calibrazione con la curva terrestre IntCal04

47 BC – 65 AD (2σ confidence level)



21 BC – 127 AD (2σ confidence level)



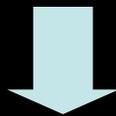
Calabrisotto et al., Radiocarbon, Vol 51, 2009

^{14}C e resti umani

- Una delle ipotesi fondamentali alla base della datazione è che, finché viventi, la concentrazione di ^{14}C negli organismi (biosfera) sia in equilibrio con quella in atmosfera
- I bacini marini (una delle maggiori riserve di C sulla terra) hanno in realtà una concentrazione di ^{14}C più bassa

■ E gli uomini?

- Gli uomini assumono ^{14}C essenzialmente grazie all'alimentazione

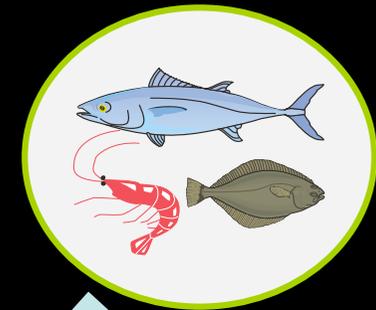


- La concentrazione di ^{14}C all'equilibrio negli umani dipende dal tipo di alimentazione

Dieta terrestre



Dieta marina



Calabrisotto et al., Radiocarbon, Vol 51, 2009

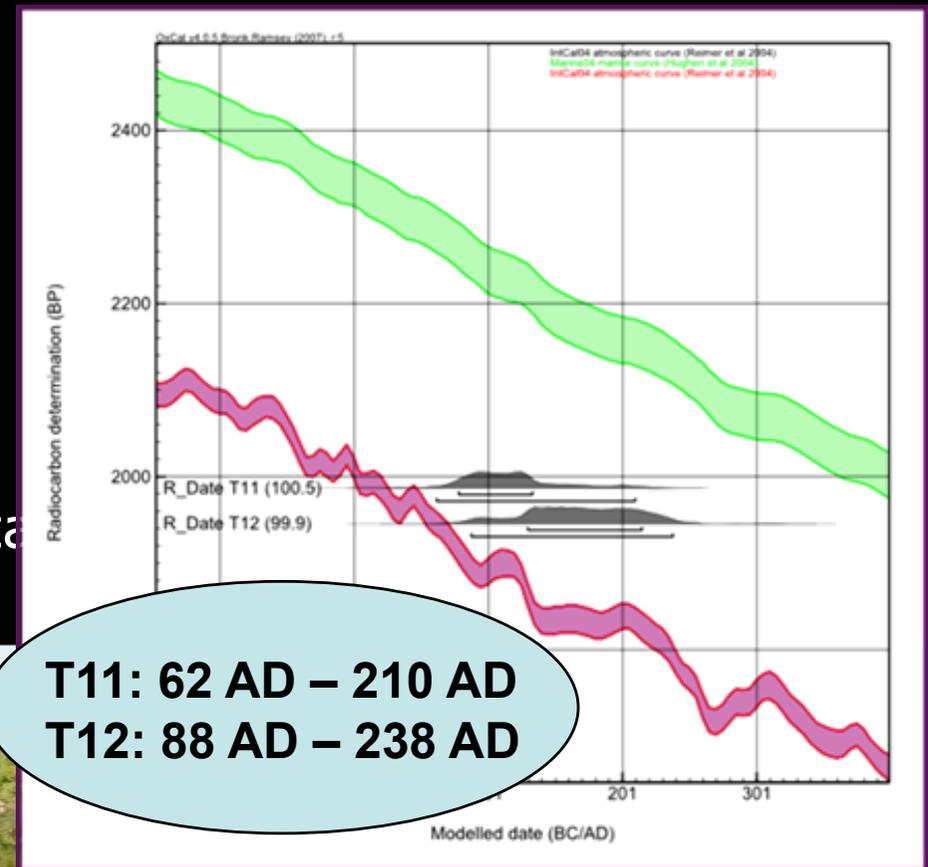
^{14}C e resti umani

- Avere informazioni sulla dieta di un individuo è quindi fondamentale
- Che si può fare?
 - Si può misurare il frazionamento isotopico $\delta^{13}\text{C}$

	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
T11	-18.0 ± 0.2
T12	-18.6 ± 0.2

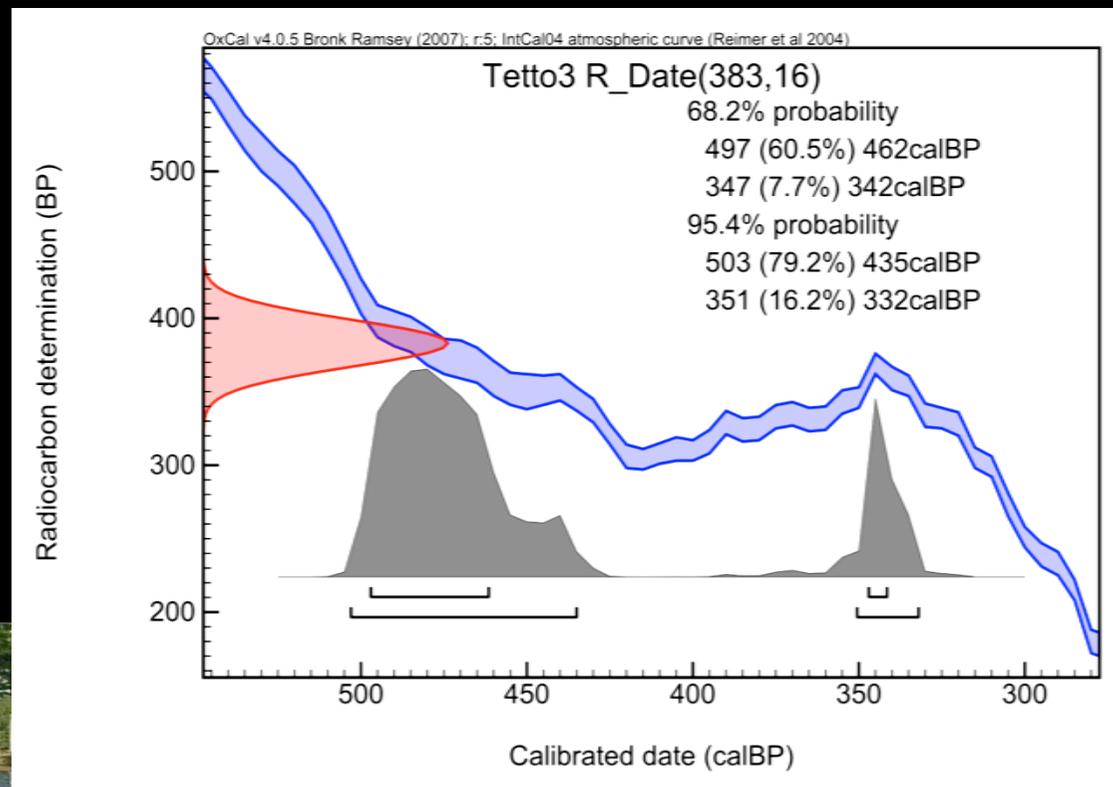
- Conoscendo $\delta^{13}\text{C}$, si può stimare la percentuale della componente marina nella dieta
- Si può quindi correggere

Calabrisotto et al., Radiocarbon, Vol 51, 2009



A proposito dell'accuratezza nella datazione di un campione di legno

- Se datiamo un campione prelevato da un anello esterno, la data che otterremo è il più possibile vicina alla data di taglio (o caduta) dell'albero

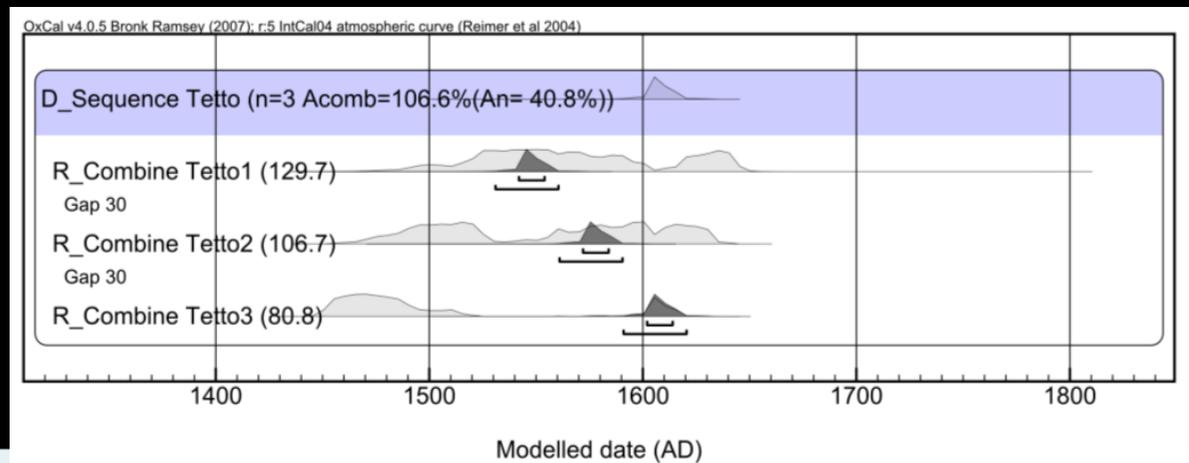


Wiggle matching

- Se il campione fa parte di una sequenza di campioni, dei quali è nota la separazione in anelli (ovvero in anni), è possibile applicare dei metodi statistici per ridurre l'intervallo di età calibrate probabili



Campione	years BP
Tetto1	313 ± 22
Tetto2	345 ± 17
Tetto3	383 ± 16



Grazie per l'attenzione!



fed@fi.infn.it
<http://labec.fi.infn.it>