

DATAZIONI ASSOLUTE CON IL METODO DEL ^{14}C

S. Improta

Dipartimento di Fisica Università La Sapienza, Roma P.le A. Moro, 5 - 00185 Roma

RIASSUNTO - *Datazioni assolute con il metodo del ^{14}C* - Sono qui delineati importanti aspetti inerenti al metodo di datazione con il ^{14}C , con particolare riguardo al concetto di equilibrio tra sistema vivente e serbatoio di scambio che viene precisato in modo quantitativo. È messa in evidenza l'importanza della conoscenza delle caratteristiche dei diversi serbatoi di ^{14}C e si descrive criticamente il problema della calibrazione che consente di inquadrare le misure di ^{14}C in una cronologia assoluta. Vengono descritti i limiti attuali della curva di calibrazione in relazione alla storia della sua costruzione.

ABSTRACT - *Radiocarbon dating* - Some important characteristics referring to ^{14}C dating are here discussed, particularly focused on equilibrium between a living system and the exchange reservoir: the equilibrium conditions are quantitatively described. The importance of the knowledge of the features of different ^{14}C reservoirs is stressed and the calibration problem is critically discussed, with the aim of inserting the ^{14}C measures in an absolute chronology. Finally, the present limits of the calibration curve, in connection with the history of its basis, are discussed.

Parole chiave: datazioni assolute, ^{14}C , calibrazione
Key words: absolute dating, ^{14}C , calibration

1. INTRODUZIONE

È ormai ben noto che il carbonio 14 è un isotopo cosmogenico, che si forma nella stratosfera per interazione nucleare tra i neutroni termici, componente secondaria della radiazione cosmica, e i nuclei degli atomi di azoto 14. L'isotopo "pesante" (rispetto ai componenti più abbondanti ^{12}C e ^{13}C) del carbonio così formato si combina con l'ossigeno dando luogo alla molecola $^{14}\text{CO}_2$, il cui comportamento chimico è identico a quello della normale anidride carbonica. Per effetto del rapido mescolamento le molecole di $^{14}\text{CO}_2$ diffondono nei bassi strati dell'atmosfera: sono assorbite dalle piante mediante la fotosintesi clorofilliana ed entrano a far parte degli oceani come carbonati disciolti.

A causa di tali processi l'isotopo ^{14}C si ritrova nelle piante, negli animali, nelle conchiglie, etc. Durante la loro vita questi organismi, per quanto riguarda la concentrazione di ^{14}C in essi, sono in equilibrio con i diversi serbatoi di scambio, e cioè l'atmosfera, la biosfera, gli oceani.

2. EQUILIBRIO DI UN SISTEMA VIVENTE

Il concetto di equilibrio deve essere precisato e quantificato secondo le considerazioni seguenti.

Siano C_r e $C(t)$ le concentrazioni di ^{14}C rispettivamente del serbatoio di scambio e del sistema vivente che con esso interagisce. Tale concentrazione, che è generalmente espressa dal rapporto tra gli atomi di ^{14}C e il numero totale di atomi di Carbonio, è qui definita

come $\frac{N}{m}$, cioè il rapporto tra il numero di atomi dell'isotopo ^{14}C contenuti in una massa m di Carbonio totale

e la massa stessa.

Indicando con :

$N(t)$ il numero di atomi di ^{14}C posseduti dal sistema all'istante t ;

λ la costante di decadimento ($\tau = \frac{1}{\lambda} = 8267 \text{ anni}$);

γ il fattore di frazionamento isotopico, cioè il rapporto fra la concentrazione di ^{14}C del sistema e quella del serbatoio di scambio,

si può scrivere l'equazione seguente,

$$\frac{dN}{dt} = \gamma C_r \frac{dm}{dt} - c(t) \frac{dm}{dt} - \lambda N$$

la quale tiene conto dello scambio di carbonio tra sistema vivente e serbatoio, del frazionamento isotopico e del decadimento radioattivo.

Il termine $\frac{dm}{dt} = v$ è la velocità di scambio tra sistema e serbatoio che può essere assunta costante per un sistema vivente ad accrescimento nullo.

L'equazione diventa quindi, essendo $C(t) = \frac{N(t)}{m}$,

$$\frac{dN}{dt} = \gamma v C_r - \frac{N(t)}{m} v - \lambda N(t) = \gamma v C_r - \left(\frac{v}{m} + \lambda \right) N(t) \quad (1)$$

Essa può essere integrata per γ e C_r costanti, ottenendo:

$$N(t) = \frac{\gamma v C_r}{\lambda'} + \left(N_0 - \frac{\gamma v C_r}{\lambda'} \right) e^{-\lambda' t}$$

in cui: N_0 rappresenta il numero di atomi ^{14}C all'istante

$$t = 0 \quad \text{e} \quad \lambda' = \frac{v}{m} + \lambda$$

(l'istante $t = 0$ può essere considerato quello in corrispondenza del quale la massa del sistema comincia ad essere costante).

Assumendo $\frac{v}{m} \cong 10^{-2} \text{ d}^{-1}$ (la massa di carbonio

scambiata giornalmente tra sistema vivente e serbatoio si assume all'ordine del centesimo della massa del sistema) ed essendo

$$\lambda \cong 10^{-6} \text{ d}^{-1}, \text{ sarà } \lambda' \cong \frac{v}{m}$$

Ne segue che, per $t \gg \frac{1}{\lambda'}$ è $e^{-\lambda't} \ll 1$

per cui
$$N(t) \cong \gamma \frac{C_r}{\lambda'} \cong \gamma C_r m$$

Se ne ricava infine:
$$\frac{N(t)}{m} \cong \gamma C_r \text{ cioè } C(t) \cong \gamma C_r = \text{cost} \quad (2)$$

che è la descrizione dell'equilibrio di scambio tra sistema e serbatoio.

La differenza tra la concentrazione di ^{14}C di un organismo e quella del serbatoio di scambio è dovuta soltanto al frazionamento isotopico il cui fattore può essere determinato, per ogni sistema vivente, dall'analisi del ^{13}C .

In base a tale risultato si può assumere che la concentrazione di ^{14}C di un sistema vivente sia del tutto nota se lo è quella del serbatoio.

Quando un organismo muore lo scambio cessa per cui, dalle eq.1 e 2 si ricava

$$C(t) = C_0 e^{-\lambda t} = \gamma C_r(0) e^{-\lambda t} \quad (3)$$

essendo, in questo caso, l'origine dei tempi l'istante in cui cessa lo scambio; $C_r(0)$ è la concentrazione di ^{14}C del serbatoio proprio in tale istante.

3. EFFETTO "SERBATOIO"

Dalla (3) discende il principio della datazione di un reperto: essendo noto λ , il tempo trascorso dalla morte di un organismo può essere determinato misurando $C(t)$ e γ purchè $C_r(0)$ sia noto. Ne segue che il parametro più importante per eseguire una datazione con il ^{14}C è la concentrazione del serbatoio, il cui valore durante il tempo di vita dell'organismo, e quindi anche al momento della cessazione dello scambio, è determinante per l'età e non deducibile per altra via.

Si deve tener conto che la concentrazione di ^{14}C di un serbatoio dipende da quella del serbatoio primario, l'atmosfera, e quindi dalla velocità di produzione del radiocarbonio che, a sua volta, dipende dal flusso dei raggi cosmici che investono la terra.

Variazioni di intensità dei raggi cosmici sono ben documentate (Aitken, M.J. *et al.*, 1989), così come evidenti sono le cause di tali variazioni che possono essere identificate, in ordine di importanza, nella variazione del campo geomagnetico e del vento solare. Ne segue una modulazione del flusso dei raggi

cosmici ed infine una variazione, secondo un andamento non lineare, in cui sono privilegiate le basse frequenze di modulazione (Improta, 1985), della concentrazione di ^{14}C nell'atmosfera. Per quanto riguarda gli altri serbatoi, oceano e biosfera, i parametri di scambio possono dipendere dalla temperatura. Pertanto variazioni climatiche possono influenzare la velocità di scambio tra i diversi serbatoi e quindi la concentrazione.

In conclusione, la conoscenza di $C_r(0)$, assolutamente indispensabile per la datazione, sembra costituire un problema insormontabile dal momento che un reperto, pur essendo "marcato" dalla sua concentrazione originaria, cioè quella posseduta durante il tempo di vita, non ci consente di rilevarla.

4. CALIBRAZIONE

Questo problema cruciale non è stato fino ad oggi risolto per l'intero campo di dataibilità di un reperto con il metodo ^{14}C (dal presente fino a circa 45.000 anni fa). Tuttavia notevoli risultati sono stati ottenuti impiegando metodi assoluti di datazione dei reperti organici che hanno consentito di ricostruire la storia della grandezza $C_r(0)$.

In questa ricostruzione la parte più rilevante spetta alla dendrocronologia che ha consentito di individuare una catena continua di anelli di alberi che va dal presente fino a 11400 anni or sono.

L'individuazione dell'età assoluta di una cerchia e la corrispondente misura della concentrazione di ^{14}C consente (v. eq.3) di ricavare per ogni cerchia il parametro $C_r(0)$ e quindi di ricostruire l'andamento per l'intero periodo (fig.1).

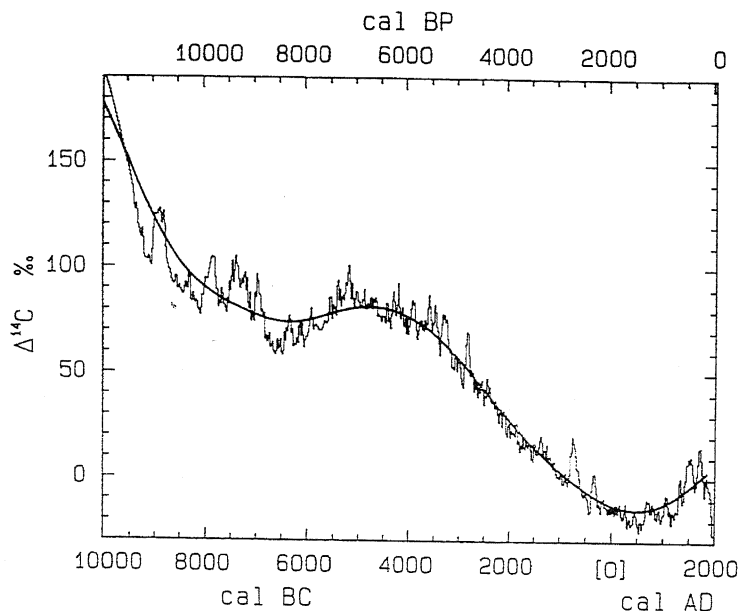


Fig. 1 - Andamento della concentrazione di ^{14}C in atmosfera ricavato da analisi congiunte dendrocronologiche e radiometriche (da Radiocarbon, 35, 1, 1993, 147).

Atmospheric ^{14}C concentration derived from joined dendrochronological and radiometric analysis (from: Radiocarbon, 35, 1, 1993, 147).

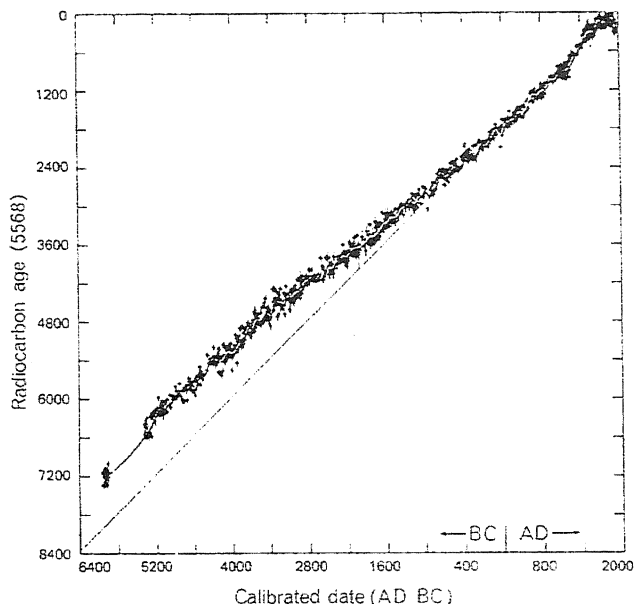


Fig. 2 - Andamento temporale dell'età convenzionale ^{14}C in funzione dell'età vera (da: Handbook Radiocarbon Laboratory, Research School of Pacific Studies, ANU, CANBERRA - p.137).

Temporal variation of ^{14}C conventional ages against true ages (from: Handbook Radiocarbon Laboratory, Research School of Pacific Studies, ANU, CANBERRA, 137).

Ciò è molto importante per avere conferma delle variazioni, per individuare la velocità di produzione del ^{14}C e metterla in relazione con le cause che ne determinano la variazione (campo geomagnetico "in primis" e attività solare). Tuttavia la grandezza $C_r(0)$ non può essere direttamente utilizzata per la datazione di un reperto proprio perché, non essendo noto t (eq.3), non si saprebbe quale valore di $C_r(0)$ utilizzare.

L'apparente contraddizione è stata risolta costruendo una "curva di calibrazione", (fig.2) per il "legno medio", una sostanza di cui si assume, convenzionalmente, un fattore di frazionamento isotopico cui corrisponde un $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -25\%$. Di tale sostanza si definisce un'età convenzionale radiocarbonio riferendola ad un reservoir di concentrazione costante $C_r(0)$ stabilita mediante uno standard di riferimento (95% del campione di Oxalic Acid I del National Bureau of Standards). In tal caso $C_r(0)$ è $\sim 5.89 \times 10^{10}$ atomi/grammo. Pertanto per ogni cerchia o gruppo di cerchi di alberi usati per la calibrazione di età note, è stata misurata la concentrazione attuale di ^{14}C (anno di riferimento il 1950) e da essa, normalizzando la composizione isotopica e quella del legno medio, è stata determinata l'età convenzionale.

In tal modo è disponibile una curva che consente di associare, per il "legno medio", l'età assoluta a quella convenzionale. A tale curva si fa riferimento per una qualsiasi altra sostanza, appartenente alla biosfera terrestre, normalizzandone la composizione isotopica a quella del "legno medio" (in fig. 3 ne è riportato un esempio dettagliato).

Diversa è la situazione per quanto riguarda la idrosfera, e gli oceani in particolare, nei quali, come è noto,

è contenuta la quasi totalità della CO_2 esistente, e quindi anche del ^{14}C . Quest'ultimo, negli oceani, si ritrova sia come $^{14}\text{CO}_2$ disciolta che come carbonato disciolto e in uno stato di equilibrio dinamico con la CO_2 atmosferica.

A causa della diluizione si origina una stratificazione per effetto della quale la concentrazione di ^{14}C decresce con la profondità. Lo strato superficiale dell'oceano, quello definito comunemente come "mixed layer" (da 0 a 75m di profondità) possiede una concentrazione di ^{14}C che è circa il 95% di quella dell'atmosfera. A tale valore si deve quindi far riferimento per la datazione di un reperto derivante da un organismo vissuto in equilibrio con tale reservoir.

Ma in che modo è possibile determinare l'età assoluta di un tale reperto, non essendo disponibile una sequenza temporale di risultati che possono fornire l'andamento della concentrazione di ^{14}C nel passato per il reservoir di scambio?

Certamente di grande aiuto sono state le notevoli variazioni di ^{14}C in atmosfera prodotte, dal 1950 in poi, dalle esplosioni termonucleari. E' stato possibile misurare la velocità di scambio atmosfera-oceano, la velocità di diffusione tra i due emisferi e verificare modelli dinamici in tempi relativamente brevi. Ne è emerso un insieme di risultati che ha consentito di costruire un modello matematico mediante il quale si è dedotto, da quello

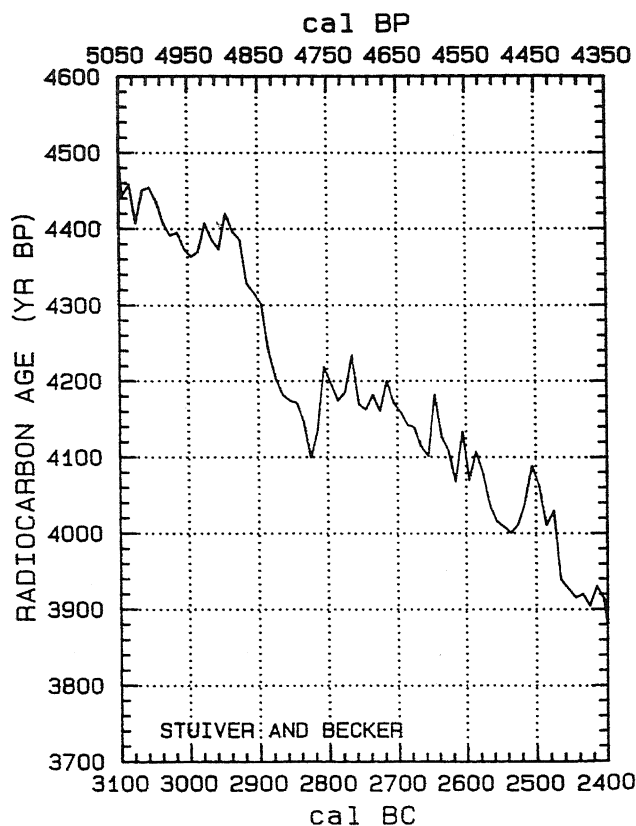


Fig. 3 Esempio di curva di calibrazione "decadale" per il "legno medio" dedotta dall'analisi dendrocronologica (da Radiocarbon, 35, 1, 1993, 50).

Example of decadal calibration curve for the "mean wood" derived from dendrochronological analysis. (from: Radiocarbon, 35, 1, 1983, 50).

noto per l'atmosfera e fondato sulla dendrocronologia, un andamento temporale della concentrazione di ^{14}C per le diverse zone dell'oceano (mixed layer, termoclima, oceano profondo) (fig. 4).

Da qui la curva di calibrazione per il mixed layer che mette in relazione l'età convenzionale di un reperto di origine "marina", definita allo stesso modo di quella "legno medio", con l'età vera del reservoir, derivata da quella atmosferica mediante il modello cui si è fatto cenno.

I limiti della calibrazione sono stati, per lunghi anni, quelli determinati dalle curve dendrocronologiche il cui estremo inferiore si estendeva via via che altri dati potevano essere aggiunti. Si era pervenuti ad un limite che si riteneva sarebbe stato stazionario per lungo tempo quando, nel 1990 furono pubblicati (Bard *et al.*, 1990) un insieme di importantissimi risultati che mettono in relazione l'età convenzionale di coralli provenienti da Barbados (fig. 5), con la loro età assoluta determinata con il metodo dell'Uranio-Torio mediante una tecnica di notevole precisione e che richiede l'impiego di piccole quantità di materiale (TIMS).

L'importanza di tali risultati è stata notevole in quanto: a) mediante essi è stato possibile estendere il periodo di calibrazione fino a circa 22 Ka dal presente; b) sono state evidenziate differenze tra età convenzionali ed età assolute che è possibile correlare con le variazioni del campo geomagnetico (Mazaud *et al.*, 1991).

Tale estensione della scala è stata universalmente accettata soltanto nel 1993 con la pubblicazione di un

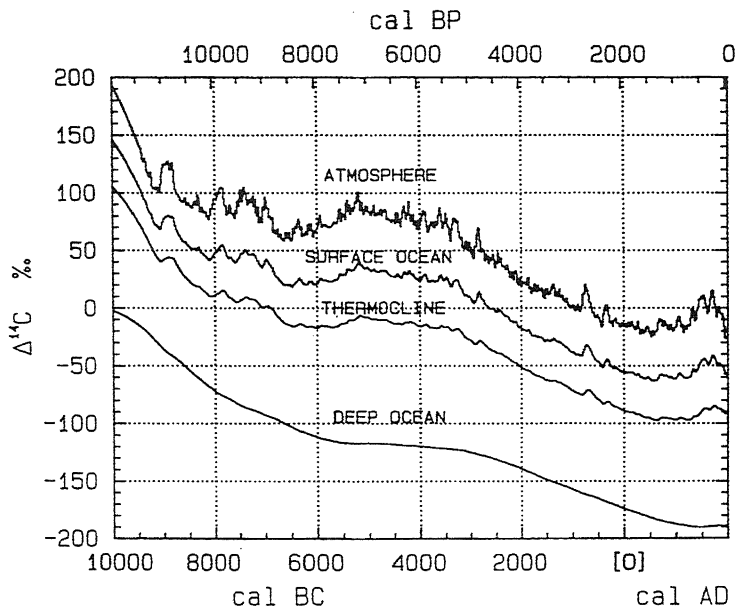


Fig. 4 - Andamento della concentrazione di ^{14}C nell'atmosfera da ~12.000BP ad oggi e di quella relative agli altri serbatoi marini (da Radiocarbon, 35, 1, 1993, 139).

^{14}C concentration in atmosphere and in other marine reservoirs from ~12Ka BP to present time (from : Radiocarbon, 35, 1, 1993, 139).

apposito volume della rivista specializzata RADIOCARBON in cui si faceva il punto della situazione per quanto concerne il problema della calibrazione.

L'affermazione di tali risultati ha condotto ad un riesame delle cronologie le quali, per il periodo compreso tra ~10Ka BP e 20Ka BP, erano fondate sulle età convenzionali ^{14}C . Rispetto a queste si è ottenuto uno spostamento all'indietro delle età assolute di qualche migliaio di anni.

Una ulteriore conferma della affidabilità dei risultati si è avuta recentemente in seguito ad una nuova serie di misurazioni congiunte di età ^{14}C e U/Th eseguite su coralli di Tahiti (Bard *et al.*, 1996); l'accordo con i valori precedentemente pubblicati è completamente soddisfacente confermando la validità della calibrazione (fig. 6).

Altre ricerche sono indirizzate verso l'individuazione di alberi fossili di età superiore a 12Ka (Barbetti *et al.*), di sedimenti varvati (Hajdas *et al.*, 1995), di alcune sostanze databili con altri metodi (p.es. ignimbrite campana, Deino *et al.*, 1994).

Si deve infine sottolineare un particolare aspetto della calibrazione relativo allo strato superficiale dell'oceano. Come si è detto precedentemente la curva di calibrazione per il mixed layer è stata derivata da quella relativa dell'atmosfera mediante un modello matematico fenomenologico che è stato applicato su scala globale. Tale modello tiene perciò conto delle caratter-

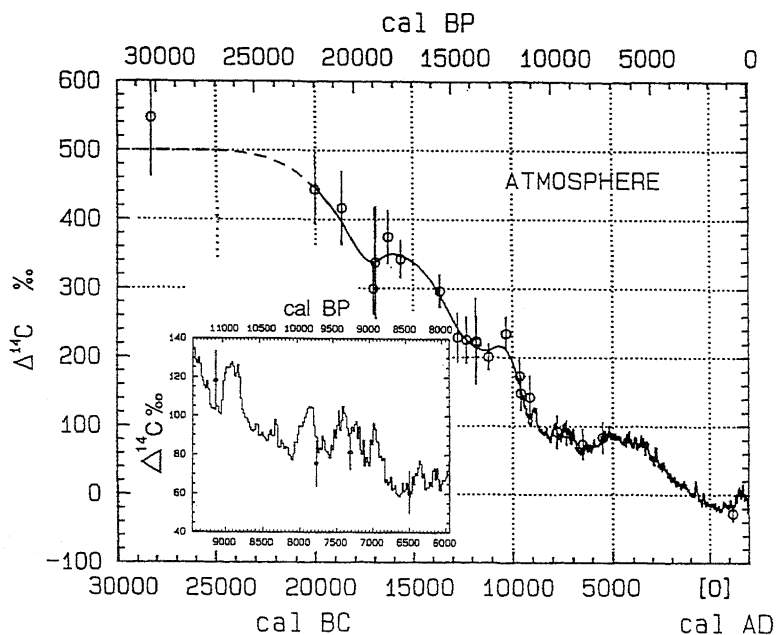


Fig. 5 - Andamento della concentrazione di ^{14}C nell'atmosfera in funzione della età assoluta. I punti rappresentati da un cerchio si riferiscono a misure eseguite su coralli (Bard *et al.* 1993) da Radiocarbon, 35, 1, 1993, 138).

The atmospheric $\Delta^{14}\text{C}$ record against absolute ages. The circles refer to coral measurements (Bard *et al.*) (from : Radiocarbon, 35, 1, 1993, 138).

Barrier reef drillings (Tahiti, Papeete)

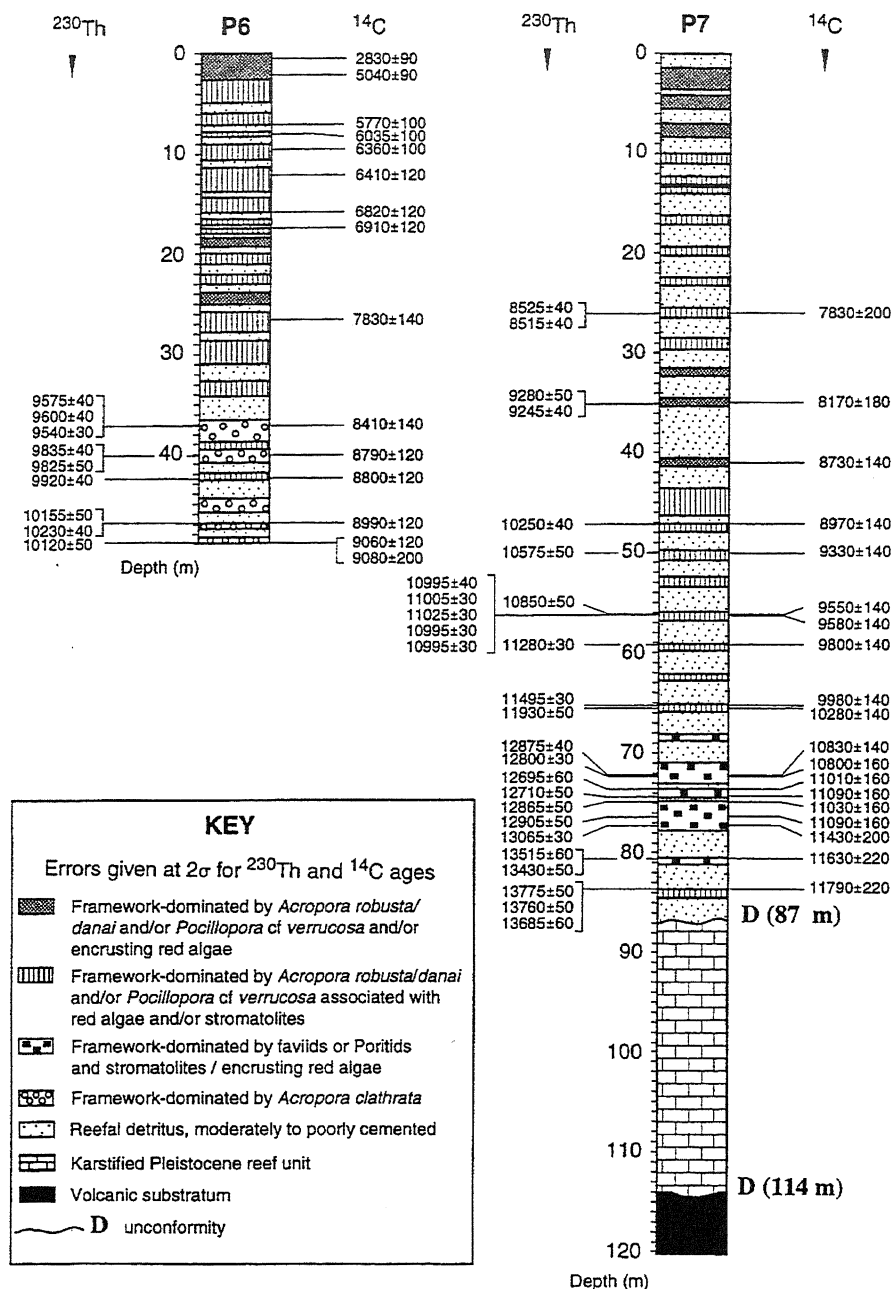


Fig. 6 - Rappresentazione schematica delle carote prelevate a Tahiti, sulle quali sono state eseguite determinazioni congiunte di età ^{14}C e U/Th. (Nature, 382, 1996, 241).

Simplified representation of cores from Tahiti, showing the ^{14}C and U/Th dates (from : Letters to Nature, 382, 1996, 241).

stiche medie dell'oceano nel suo complesso, e non delle particolarità locali che possono produrre modificazioni "in piccolo" della concentrazione regionale di ^{14}C .

Il contributo locale deve essere perciò valutato separatamente mediante ulteriori punti di calibrazione che possono essere individuati mediante misurazioni di concentrazioni di ^{14}C di resti di organismi marini (p.es. gusci di conchiglie) di età nota, determinata storicamente o con altri metodi assoluti. Attualmente la soluzione

di questo problema è lungi dall'essere completata: pochi sono i punti di calibrazione e difficile è la ricerca di reperti di età nota. Tuttavia il problema è attuale e di notevole importanza. I pochi risultati finora a disposizione (v. fig. 7) indicano in qualche centinaio di anni il contributo delle variazioni locali: si tratta di quantità non trascurabili i cui valori sarebbe opportuno ricevessero ulteriori conferme sia per poterne aumentare la precisione, sia per poterne valutare l'andamento temporale nel passato. Ricerche in questa direzione sono attualmente in corso.

5. MATERIALI DATABILI E TECNICHE SPERIMENTALI

E' opportuno un breve cenno alle tecniche di laboratorio impiegate per datare un reperto, allo scopo di fornire un quadro attuale di informazioni, a cominciare dal grado di affidabilità dei materiali. Esso è associato alla capacità da parte del reperto di fornire un'indicazione di isocronicità con l'evento interessato, alla conoscenza delle caratteristiche del serbatoio di scambio in equilibrio con il quale è vissuto l'organismo da cui deriva il reperto, alla possibilità di decontaminazione del reperto da inclusioni di materiale non coevo.

In questa classifica la priorità è da attribuirsi, nell'ordine, a legni, ossa, carboni, resti vegetali e gusci di conchiglie. Ad essi seguono sedimenti, paleosuoli e carbonati.

Attenzione a parte meritano le deposizioni organogene e inorganiche, quali ad esempio piattaforme di vermetidi e speleotemi.

In entrambi i casi, quando la deposizione avviene con bassa velocità di accumulo, è preferibile far ricorso a modelli di datazione "integrali" che tengono

conto della evoluzione temporale della concentrazione di scambio (Alessio *et al.*, 1992). Tuttavia, mentre nel caso delle deposizioni marine organogene l'andamento temporale alla concentrazione di ^{14}C del serbatoio è ben noto, nel caso delle deposizioni inorganiche c'è una notevole incertezza dovuta alla struttura locale del terreno attraverso il quale filtra l'acqua che dà origine allo speleotema. Si associa alla datazione un fattore di diluizione che può essere fortemente variabile da luogo a

luogo (generalmente da ~ 0.7 a 0.95). Soltanto misurazioni su reperti attualmente in fase di accrescimento possono fornire indicazioni attendibili sul fattore di diluizione.

Per quanto concerne le tecniche sperimentali comunemente impiegate si può ragionevolmente affermare che sia quelle tradizionali, radiometriche, sia quelle basate sulla spettrometria di massa ad alta energia (AMS) forniscono attualmente risultati di precisione comparabile.

A favore delle prime, per le quali sono necessarie quantità di carbonio dell'ordine del grammo, gioca una minore influenza di sostanze contaminanti.

A favore delle seconde la possibilità di datare non solo piccole quantità di materiali (qualche milligrammo), ma anche le possibilità di selezionare specie chimiche (p.es. proteine diverse nel caso di ossa, frazioni diverse nel caso di gusci di conchiglie, parti stagionali nelle cerchie di alberi, etc).

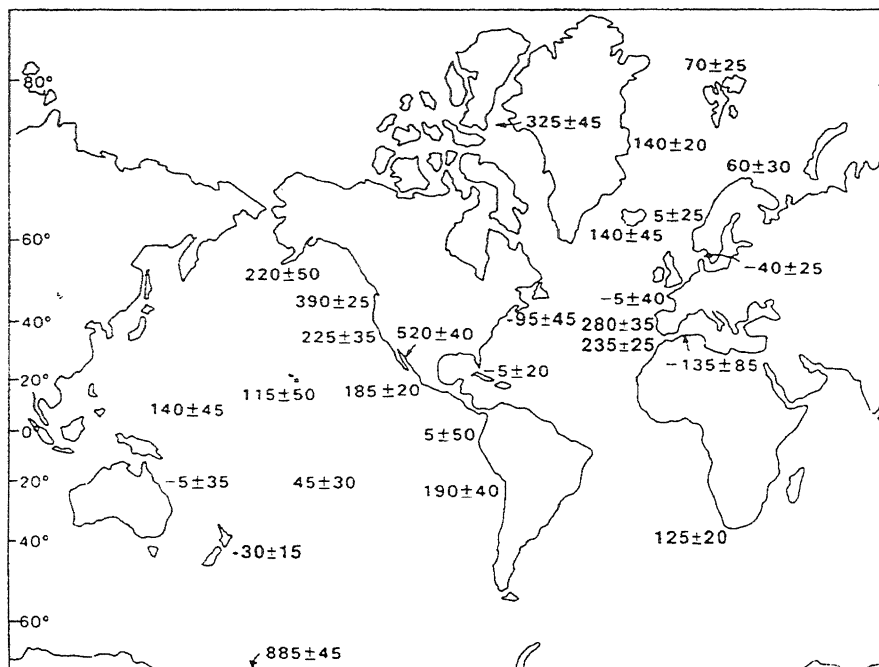


Fig.7 - Distribuzione geografica dell'"effetto locale": le date riportate indicano lo spostamento regionale dell'età convenzionale ^{14}C rispetto a quella dedotta dal modello oceanico globale (da Radiocarbon, 35, 1, 1993, 156).

Geographic distribution of the "local effect": the dates show the regional shifts between the conventional ages and the ages derived from the global oceanic model (from: Radiocarbon, 35, 1, 1993, 156).

BIBLIOGRAFIA

- Aitken M.J., Allsop A.L., Bussell, G.C. and Winter M., 1989 - *Geomagnetic intensity variations during the last 4000 years*, Phys. Earth Planet Int. **56**, 49-58.
- Alessio M., Allegri L., Antoniolli F., Belluomini G., Ferranti L., Improta S., Manfra L., & Proposito A., 1992 - *Risultati preliminari relativi alla datazione di speleotemi sommersi nelle fasce costiere del Tirreno centrale.*, Il Giornale di Geologia, **54**, **2**, 165-193.
- Bard E., Hamelin B., Arnold M., Montaggioni L., Cabioch G., Faure G. & Rougerie F., 1996 - *Deglacial sea-level record from Tahiti corals and the timing of global meltwater discharge*. Nature, **382**, 241-244
- Bard E., Hamelin B., Fairbanks R.G. and Zindler A., 1990 - *Calibration of ^{14}C timescale over the past 30,000 years using mass spectrometric U-Th ages from Barbados corals*. Nature **345**, 405-410.
- Deino A., Orsi G., Southon J., Campajola L. and Terrasi F., 1994 - *^{14}C and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of the campanian ignimbrite*. ICOG 8 (Berkeley).
- Gupta S. K., and Polach H. A., 1985 - *Radiocarbon Dating Practises at ANU, Handbook Radiocarbon Laboratory Research School of pacific Studies ANU, Canberra*.
- Hajdas I., Bonani G. & Goslar T., 1995 - *Radiocarbon Dating The Holocene in the Gosciadz lake Floating varve chronology*, Radiocarbon, **37**, **1**, 71-74.
- Improta S., *Current Limits of ^{14}C Dating as Absolute Method*, 1985 - New paths in the use of nuclear techniques for art and archaeology. G. Furlan, P.

- Cassola Guida, C. Tuniz, eds, World Scientific.
- Mazaud A., Laj C., Bard E., Arnold M., Tric. E., 1991 - *Geomagnetic field control of ^{14}C Production over the last 80 KY: Implications for the Radiocarbon time-scale*, Geophys. Research Lett., **18**, **10**, 1885-1888.
- Stuiver M. and Braziunas T. F., 1993 - *Modeling atmospheric ^{14}C influences and ^{14}C ages of marine samples to 10,000 BC*, Radiocarbon, **35**, **1**, 137-189.
- Stuiver M. and Becker B., 1993 - *High-precision decadal calibration of the Radiocarbon time-scale, AD 1950-6000 BC.*, Radiocarbon, **35**, **1**, 35-65.

Ms: ricevuto il: 16 maggio 1997
 Inviato all'A. per la revisione il: 20 ottobre 1997
 Testo definitivo ricevuto il: 23 novembre 1997

Ms received: May 16, 1997
 Sent to the A. for a revision: October 20, 1997
 Final text received: November 23, 1997