



UNIVERSITÀ DELLA CALABRIA



UNIVERSITA' DELLA CALABRIA

Dipartimento di Fisica

Scuola di Dottorato

“Archimede” in Scienze, Comunicazione e Tecnologie

Indirizzo

Fisica e tecnologie quantistiche

Con il contributo di

POR CALABRIA FSE 2007/2013

CICLO

XXVI

TESI

**“APPLICAZIONE DI TECNICHE DI DATAZIONE ED INDAGINI DIAGNOSTICHE SU
REPERTI ARCHEOLOGICI OSSEI, CERAMICI E LAPIDEI”**

**Settore Scientifico Disciplinare FIS/07 - Fisica Applicata (a Beni Culturali, Ambientali,
Biologia e Medicina)**

Direttore: Ch.mo Prof. Pietro S. Pantano

Supervisore: Ch.mo Prof. Antonino Oliva

Dottoranda: Dott.ssa Diana Renzelli

La presente tesi è cofinanziata con il sostegno della Commissione Europea, Fondo Sociale Europeo e della Regione Calabria. L'autore è il solo responsabile di questa tesi e la Commissione Europea e la Regione Calabria declinano ogni responsabilità sull'uso che potrà essere fatto delle informazioni in essa contenute.

INDICE

<u>PREMESSA</u>	1
<u>I – TECNICHE FISICHE E CHIMICHE DI DATAZIONE, DIAGNOSTICA E RESTAURO PER I BENI CULTURALI</u>	6
<u>1. – Tecniche di Datazione</u>	7
1.1. – Metodologia di Termoluminescenza	7
1.1.1. – Il principio di Luminescenza	8
1.1.2. – La Termoluminescenza	9
1.1.3. – Interpretazione teorica: Modello a bande per un solido cristallino	11
1.1.4. – La Datazione con TL	14
1.1.5. – L’equazione dell’età	15
1.1.6. – Il Test del Plateau	16
1.1.7. – Determinazione della paleodose con la tecnica MAAD	17
1.1.8. – Il Protocollo SAR e la Rigenerazione	18
1.1.9. – Alcune problematiche associate alle misure di TL	21
1.1.10. – Autenticazione	23
1.2. – Il Radiocarbonio	24
1.2.1. – Dove si forma il ¹⁴ C	25
1.2.2. – Legge del Decadimento Radioattivo	27
1.2.3. – Datazione radiometrica	29
1.2.4. – Il problema della Calibrazione	33
1.2.5. – Standard Moderno e Background	35
1.2.6. – Frazionamento Isotopico	37
1.2.7. – Calcolo della data Radiocarbonica Convenzionale	38
1.2.8. – Curve di Calibrazione	41
<u>2. – Tecniche di Diagnostica</u>	43
2.1. – Energy Dispersive X-ray spectroscopy – EDX	44
2.2. – X-ray Fluorescence Spectroscopy – XRF	45
2.3. – X ray Photoelectron Spectroscopy –XPS	46
2.4. – Catodoluminescenza – CL	48
2.5. – Fotoluminescenza – PL	49
2.6. – Microscopio Elettronico a Scansione – SEM	50
2.7. – Microscopio a Forza Atomica – AFM	52
2.8. – Analisi Petrografica al Microscopio Ottico	54
<u>3. – Tecniche di Pulitura</u>	55
3.1. – Laser Ablation – LA	55

3.2. – Micro-sabbiatura	57
<u>II – DESCRIZIONE DEI MATERIALI E DEGLI APPARATI STRUMENTALI</u>	
<u>1. – I Materiali</u>	59
1.1. – I reperti archeologici	59
1.1.1. – I campioni ossei della Chiesa dei SS. Quaranta Martiri, Terme di Caronte, Lamezia Terme	60
1.1.2. – Le ceramiche del Museo Archeologico Lametino	64
1.1.3. – Elementi fittili cavi: I Caroselli	69
1.1.4. – I pavimenti della Chiesa Ipogea di Sotterra a Paola (Cs)	73
1.2. – Caratteristiche chimico-fisiche dei materiali	74
1.2.1. – La Gelatina	75
1.2.2. – L’Argilla	76
1.2.3. – I Materiali Lapidei	78
<u>2. – Apparati strumentali</u>	79
2.1. – Apparato per datazione in Termoluminescenza: Risoe Reader TL/OSL DA-20	79
2.2. – Apparato per datazione mediante tecnica del Radiocarbonio: Contatore a Scintillazione Liquida – LSC	84
2.3. – Apparato strumentale SEM-EDX	86
2.4. – Apparato di XRF	87
2.5. – Apparato strumentale dello XPS	88
2.6. – Apparato di CL	91
2.7. – Apparato di PL	92
2.8. – Apparato strumentale dell’AFM	93
<u>III – RISULTATI E DISCUSSIONI SUI REPERTI CERAMICI E LAPIDEI</u>	
<u>1. – Le Ceramiche del Museo Archeologico Lametino</u>	96
1.1. – Microanalisi chimica EDX	97
1.2. – Analisi di PL	98
1.3. – Analisi di CL	98
1.4. – Datazione con Termoluminescenza	101
1.5. – Conclusioni sulle ceramiche di Lamezia	110
<u>2. – Elementi fittili: “I Caroselli”</u>	111
2.1. – Analisi mediante Microscopio ottico	111

2.2. – Microanalisi elementale e Analisi morfologica tramite SEM-EDX	113
2.3. – Analisi al SEM-CL	115
2.4. – Analisi XPS	117
2.5. – Datazione con Termoluminescenza	118
2.6. – Conclusioni sui Caroselli	126
3. – <u><i>Ipavimenti di Sotterra</i></u>	128
3.1. – Analisi al Microscopio Ottico	129
3.2. – Analisi AFM	130
3.3. – Microanalisi chimica e morfologica tramite SEM-EDX	132
3.4. – Analisi chimica XRF	133
3.5. – Analisi XPS	134
3.6. – Analisi di PL	137
3.7. – Analisi per la Datazione con TL	139
3.8. – Conclusioni sui Pavimenti di Sotterra	140
<u><i>IV – RISULTATI E DISCUSSIONI SUI REPERTI OSSEI</i></u>	142
1. – <u><i>Le Ossa di Caronte</i></u>	142
1.1. – Trattamento del materiale	145
1.2. – Preparazione per la misura dell'attività. Sintesi del Benzene	146
1.3. – Misure radiometriche	148
1.4. – Risultati e discussioni sulle misure	149
1.5. – Calibrazione delle date radiocarboniche	151
1.6. – Conclusioni sui risultati delle analisi	158
<u><i>V – LASER ABLATION: TECNICA SPERIMENTALE PER LA PULITURA</i></u>	160
1. – <u><i>Apparati strumentali</i></u>	160
1.1. – Apparato di Laser Ablation – LA	160
1.2. – Apparato strumentale di Microsabbatura	161
2. – <u><i>Risultati ottenuti per la pulitura</i></u>	162
2.1. – Risultati con LA	162
2.2. – Risultati di Micro-sabbatura	165
<u><i>CONCLUSIONI</i></u>	167
<u><i>BIBLIOGRAFIA</i></u>	171
<u><i>APPENDICI</i></u>	180

PREMESSA

Il lavoro di Ricerca descritto in questa Tesi è stato svolto nell'ambito del XXVI Ciclo della Scuola di Dottorato “Archimede” in Scienze, Comunicazione e Tecnologie ed è stato cofinanziato dalla Commissione Europea, Fondo Sociale Europeo e dalla Regione Calabria. Il lavoro di Ricerca è stato svolto in collaborazione con due Istituti esteri di elevato prestigio internazionale, *l'Ecole Normale Superieure de Paris* ed il *Laboratori de Datació de la Facultat de Química, Universitat de Barcelona*, presso i quali sono stati svolti due periodi di formazione di 6 mesi ciascuno in cui sono state implementate ed utilizzate tecniche sperimentali non disponibili presso la nostra Università.

Obiettivo principale della tesi è verificare l'applicabilità di tecniche tipiche dell'analisi fisica e chimica alla diagnostica dei Beni Culturali, con particolare attenzione rivolta alle tecniche di Datazione con Termoluminescenza e con Radiocarbonio che affiancano ormai tutti gli studi di indagine sui beni archeologici per il loro carattere determinante nella risoluzione di problematiche relative alla cronologia, all'autenticazione ed alla contestualizzazione dei reperti in una scala temporale assoluta.

La ricerca eseguita si inserisce nell'ambito dei progetti “Polo dei Beni Culturali” e “COMAS” che prevedono da un lato la realizzazione del laboratorio ArcheoLab per Diagnostica e Restauro di Beni Archeologici, dall'altro lo studio di nuove tecniche di conservazione e diagnostica in situ con particolare riferimento ai siti sommersi. Il progetto di realizzazione di ArcheoLab prevede tra l'altro anche l'implementazione di un laboratorio di Datazione presso il Dipartimento di Fisica dell'Università della Calabria, per scopi principalmente archeologici e rivolti alla preservazione dei beni culturali in genere. Nel Laboratorio è già presente un apparato sofisticato per la datazione con termoluminescenza, Risoe Reader TL/OSL-DA-20. Inoltre, per i motivi di cui sopra, presso il Laboratorio di datazione al Radiocarbonio dell'*Universitat de Barcelona*, si è svolto un periodo di formazione scientifica per l'acquisizione di un approfondimento e di una padronanza con la metodologia della datazione al Radiocarbonio non utilizzata nell'Ateneo dell'Università della Calabria.

Il lavoro presentato, dunque, rappresenta il primo lavoro di applicazione sperimentale di datazione a reperti archeologici effettuato all'Università della Calabria.

La ricerca sperimentale effettuata offre competenze nel campo della fisica delle radiazioni ionizzanti fuse con competenze nel campo dello studio della diagnostica e conservazione dei Beni Culturali. Essa prevede per l'indagine diagnostica, sui reperti trattati in questo lavoro, il prelievo dei reperti dai siti e dai musei e il trasporto nei laboratori di analisi per l'applicazione di svariate tecniche di spettroscopia e microscopia. Molte tecniche, sia di diagnosi che di restauro e conservazione, sono invasive e distruttive.

Scopo di questo lavoro è, ai fini del raggiungimento degli obiettivi previsti dal progetto PON-COMAS, anche l'individuazione di tecniche che prevedano di effettuare operazioni di diagnostica, restauro e conservazione direttamente in situ o con microprelievi, senza rovinare i reperti stessi e raggiungendo gli stessi risultati di tecniche più sofisticate ma effettuabili solo in laboratorio e con la completa distruzione del reperti.

I reperti analizzati per le indagini diagnostiche e di datazione sono costituiti da diversi materiali, nel particolare si tratta di reperti ossei provenienti da alcune tombe rinvenute nello scavo archeologico al di sotto della pavimentazione della *Chiesa dei SS. Quaranta Martiri*, situata nel *Complesso Termale di Caronte* a Lamezia Terme; di ceramiche impresse e invetriate appartenenti ad epoche diverse, provenienti da alcuni scavi effettuati nella piana Lametina dalla *Soprintendenza per i Beni Archeologici* della Calabria, e conservate al *Museo Archeologico di Lamezia*; manufatti fittili cavi, usati come elementi strutturali nella costruzione di solai e volte, provenienti da edifici sacri o abitativi situati nella provincia di Cosenza; e reperti di tipo lapideo provenienti dalla pavimentazione della *Chiesa Ipogea di Sotterra* a Paola (Cs).

In base alle richieste degli Enti, pubblici o privati, ed alle caratteristiche proprie di ogni reperto, i campioni prelevati sono stati trattati con approcci e metodologie diverse; in generali sono stati sottoposti ad analisi morfologica, chimica e fisica.

L'analisi morfologica è stata effettuata sia mediante la tradizionale microscopia ottica che la microscopia a scansione SEM e la più recente microscopia a Forza Atomica AFM (poco utilizzata nel campo dello studio dei reperti lapidei e che ci ha consentito di individuare importanti differenze di rugosità sui diversi campioni).

L'analisi chimica è stata effettuata con diverse tecniche spettroscopiche tra cui la spettroscopia a fluorescenza di raggi X (XRF), la spettroscopia di fotoemissione in

seguito a bombardamento di raggi X (XPS), le spettroscopia di fotoluminescenza (PL), la Catodoluminescenza (CL) ed infine la spettroscopia a diffusione di raggi X (EDX).

Altro tema trattato nel presente lavoro, riguarda la ricerca di nuove tecniche di pulitura applicabili ai reperti, nel particolare a quelli ceramici e lapidei, e le relative implicazioni annesse.

I reperti sono stati sottoposti a sperimentazione di interventi di restauro mediante le tecniche di micro-sabbatura e di ablazione laser, LA, (tecnica sperimentale utilizzata generalmente sui bronzi e sui reperti metallici, ma poco utilizzata su materiali lapidei di grandi dimensioni) al fine di valutare l'efficacia della tecnica di LA, realizzabile in situ, rispetto alla tradizionale micro-sabbatura (tali interessi rientrano, in parte, nei progetti PON-COMAS relativi alle tecniche di pulitura in ambienti subacquei)

E' stato infine verificato che tale tecnica di pulitura, che prevede, il riscaldamento superficiale del reperto non influisce sull'eventuale datazione per termoluminescenza (TL) delle ceramiche.

La presente Tesi, relativa al lavoro di Ricerca svolto nei tre anni di Dottorato, è organizzata nel seguente modo:

- il primo capitolo è la descrizione alle tecniche di datazione, diagnostica e di pulitura applicate ai reperti analizzati nello studio, descrivendo i principi fisici e chimici sui quali esse sono fondate;
- nel secondo capitolo si descrivono i contesti archeologici dei reperti e i materiali di cui essi sono composti; nel seguito si descrivono gli apparati strumentali delle tecniche descritte nel primo capitolo.
- nel capitolo numero tre e quattro vengono descritti i risultati ottenuti relativi ad ogni gruppo di reperti analizzati e le rispettive conclusioni.
- per concludere nell'ultimo capitolo verranno illustrati alcuni risultati preliminari sulle tecniche di pulitura ed in particolare i vantaggi della tecnica sperimentale di Ablazione Laser per i reperti ceramici e lapidei.

Si sottolinea, quindi, nell'affrontare problematiche relative agli studi diagnostici, la necessità di un approccio interdisciplinare tra le diverse scienze fisiche, chimiche e petrografiche nello studio applicato ai Beni Culturali.

Particolare attenzione, quindi, è stata data alle operazioni di pulitura applicate ai reperti con il fine di preservarli e restaurarli e agli studi di datazione, di reperti ceramici e ossei, in quanto applicazioni fondamentali nelle ricerche sui beni archeologici e per

l'implementazione di un Laboratorio di Datazione operativo nei locali dell'Università della Calabria. Da queste motivazioni è nato il progetto di ricerca illustrato in questo lavoro.

Inoltre si prevede, come sviluppi futuri, il prosieguo degli studi sui metodi applicati per l'indagine diagnostica e di datazione nel campo dei Beni Culturali, e la formazione scientifica, presso un Ente estero, per lo studio e l'apprendimento dell'innovativo Acceleratore di massa SSAMS (*Single Stage Accelerator Mass Spectrometry*) che permette un ingombro minore dell'apparato strumentale rispetto a quello in Tandem, e consente di effettuare analisi su piccole quantità di campione (rispetto al LSC, *Liquid Scintillation Counter*, usato in questo studio), e dunque di evitare il danneggiamento o la distruzione del reperto.

Le prospettive di questo lavoro di sviluppo e la discussione sui risultati fino ad ora ottenuti sono riassunte nelle conclusioni.

Il lavoro svolto nel corso del triennio di studi di Dottorato ha portato alla pubblicazione di diversi lavori su rivista internazionale e alla partecipazione a numerosi congressi e conferenze sia nazionali che internazionali (con partecipazione sia alle sessioni poster che con interventi diretti):

Partecipazione a Convegni:

- “A.I.Ar. 2012 Modena VII Congresso Internazionale di Archeometria 22-24 Febbraio 2012”: «La Termoluminescenza per la datazione di Caroselli calabresi», Caterina Gattuso, **Diana Renzelli**, Antonino Oliva, Pasquale Barone, Valentino Pingitore (Abstract per Convegno).
- «2nd Luminescence in Archaeology International Symposium L.A.I.S. 2012 LISBON», 5th - 7th of September 2012 - GeoLuC, UCQR, Instituto Tecnologico e Nuclear, EN10, 2686-953 Sacavem, Portugal L.A.I.S. 2012, LISBON : « SAR TL dating of Neolithic and Mediaeval ceramics from Lamezia, Calabria, South Italy: a case study», **D. Renzelli**, F. Sirianni, A. Oliva, P. Barone and V. Pingitore (Sessione orale).
- «2nd Luminescence in Archaeology International Symposium L.A.I.S. 2012 LISBON», 5th - 7th of September 2012 - GeoLuC, UCQR, Instituto Tecnologico e Nuclear, EN10, 2686-953 Sacavem, Portugal L.A.I.S. 2012, LISBON : « SAR and MAAD TL Dating of “Caroselli” from three sites in

Calabria, South Italy », Stranges F., **Renzelli D.**, Barone P., Pingitore V., Sirianni F., Purri R., Davoli M., Barca D., Oliva A. (Sessione poster).

- 8th International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials (NANOSMAT) – 2013, Granada, Spagna 22-25 Settembre 2013; Poster Session: “Study of band gap of silver nanoparticles – titanium dioxide nanocomposites”, P. Barone, M. Barberio, F. Stranges, **D. Renzelli**, A. Bonanno and F. Xu (Sessione poster).
- Workshop: “Tecnologie per la diagnostica, il restauro e la conservazione: l’innovazione al servizio del patrimonio culturale” Sala University Club, cubo 22/C.

Pubblicazioni:

- « SAR and MAAD TL Dating of “Caroselli” from three sites in Calabria, South Italy », Gattuso C., **Renzelli D.**, Barone P., Pingitore V., Oliva A., - Mediterranean Archaeology and Archaeometry - International Scientific Journal, Vol. 12, No 2, pp.43-54.
- « SAR TL Dating of Neolithic and Medieval Ceramics from Lamezia, Calabria (South Italy): a case study », **Renzelli D.**, Barone P., Pingitore V., Sirianni F., Purri R., Davoli M., Barca D., Oliva A. - Mediterranean Archaeology and Archaeometry - International Scientific Journal, Vol. 13, No 1, pp.277-288.
- «Laser Ablation process on ceramic artifacts: study of application to “Caroselli”», Barberio M., Stranges F., **Renzelli D.**, Barone P., Xu F. and Bonanno A. - Journal of Physical Science and Application 3 (4) (2013) 224-228.

Articoli Sottomessi:

- “Study of band gap of silver nanoparticles – titanium dioxide nanocomposites”, P. Barone, M. Barberio, F. Stranges, **D. Renzelli**, A. Bonanno and F. Xu articolo sottomesso per “Elsevier Editorial System for Vacuum Manuscript Draft»

Gli articoli su rivista internazionale e gli abstract dei lavori presentati alle conferenze sono allegati in appendice.

TECNICHE FISICHE E CHIMICHE DI DATAZIONE, DIAGNOSTICA E
RESTAURO PER I BENI CULTURALI

Ogni opera d'arte è costituita da materia e, dunque, diventano sempre più importanti e frequenti le applicazioni delle metodologie Fisiche, o più in generale delle metodologie nell'ambito delle Scienze, ai Beni Culturali e l'approccio metodologico scientifico proprio di tali discipline alla conoscenza dei materiali costituenti le opere d'arte.

È doveroso, oggi, condurre qualunque restauro con criteri scientifici, indispensabili per poter disporre di tutte le informazioni capaci di costruire il quadro conoscitivo della situazione pregressa e attuale del bene culturale. Il ricorso alle metodologie scientifiche è guidato dagli obiettivi da raggiungere, e la scelta della particolare metodologia da applicare dipende dal materiale costituente l'opera. La Fisica applicata alle opere d'arte, o comunque ai materiali di interesse archeologico e storico-artistico, permette di rispondere a domande del tipo: "Come? Quando? Come conservo?".

Ovviamente l'apporto delle discipline Scientifiche, nella fase di messa a punto del progetto d'intervento, non si esaurisce nell'analisi dei materiali costitutivi e della tecnica di esecuzione. Lo studio di un'opera richiede spesso la risoluzione di problemi di datazione e autenticazione, l'accertamento dello stato di degrado dell'opera, di eventuali restauri precedenti.

In questi ultimi anni sono aumentate le applicazioni all'archeologia delle discipline scientifiche, tanto da acquistare una loro collocazione nell'ambito della ricerca interdisciplinare e assumere il nome di "Scienze archeometriche", o più semplicemente "Archeometria".

L'Archeometria si occupa dello studio scientifico mediante analisi di laboratorio dei materiali di cui i beni di interesse storico, archeologico, artistico e architettonico sono costituiti e dei contesti naturali in cui tali beni si sono ritrovati nel tempo.

I metodi di indagine più usati sono quelli basati sull'interazione radiazione-materia e consentono sia di ottenere informazioni sulla chimica e la morfologia del reperto che sulla sua età.

Nel corso di questo capitolo saranno illustrate le principali tecniche archeometriche di Diagnostica, Datazione e Pulitura utilizzate nel campo dei Beni Culturali con particolare attenzione per quelle utilizzate nel corso di questa tesi che saranno descritte nel dettaglio.

1. – Tecniche di Datazione

Misurare il tempo è da sempre una delle attività cui gli uomini hanno dato maggiore importanza, per cui hanno continuamente escogitato sofisticati metodi, a partire da quelli che usano i fenomeni astronomici che, con la loro periodicità, sono probabilmente la causa prima della nostra sensazione del passare del tempo.

Nel caso del manufatto ceramico si può ricorrere all'analisi di termoluminescenza, un metodo che permette di accertare l'età dei reperti fittili laddove le cronologie derivate dall'osservazione delle caratteristiche morfologiche e stilistiche lascino incertezze e zone d'ombra.

Nel caso del ritrovamento di tombe all'interno di unità stratigrafiche in scavi archeologici, e quindi di materiale organico non particolarmente alterato, si può ricorrere al metodo del Radiocarbonio, metodo che permette la collocazione in scala temporale assoluta del reperto, e quindi informazioni utili alla comprensione dello sviluppo di un sito archeologico particolare.

In questo primo paragrafo, dunque, si descriveranno i principi fondamentali su cui sono basate le due metodologie: Termoluminescenza e Radiocarbonio.

1.1. – Metodo di Termoluminescenza

Il fenomeno della termoluminescenza (TL) consiste nell'emissione luminosa che si osserva durante il riscaldamento di un isolante o di un semiconduttore che abbia subito precedentemente irraggiamenti con radiazioni ionizzanti. Poiché il fenomeno della TL è connesso intrinsecamente alla presenza di difetti nei solidi, la TL è un metodo di ricerca molto interessante che consente applicazioni nel campo della dosimetria delle radiazioni permettendo la registrazione della quantità di energia

rilasciata dalle radiazioni ionizzanti in un materiale con inclusioni cristalline. La datazione di ceramiche è un'applicazione particolare della dosimetria.

I minerali che rivestono la maggiore importanza ai fini delle datazioni sono il quarzo (SiO_2) e i feldspati, che sono presenti nel terreno, nelle rocce e nelle argille con cui vengono realizzate le ceramiche ed i mattoni [Gueli, A.M., 2007/08; Aitken, M.J. 1974; Aitken, M.J. 1983].

1.1.1. - Il principio di Luminescenza

La *luminescenza* è il fenomeno per cui le transizioni radiative di cariche avvengono con emissione di radiazione elettromagnetica nella regione del visibile e in quelle ad essa vicine (infrarosso e ultravioletto) a seguito del passaggio delle stesse dagli stati eccitati a quelli a minore energia.

In generale, la luminescenza altro non è che il trasferimento dell'energia della radiazione incidente agli elettroni del solido, che vengono così eccitati da uno stato fondamentale ad uno eccitato. L'emissione di un fotone luminescente si ha quando un elettrone eccitato ritorna nel suo stato fondamentale. Il ritorno allo stato fondamentale può avvenire spontaneamente oppure stimolato dall'esterno fornendo energia.

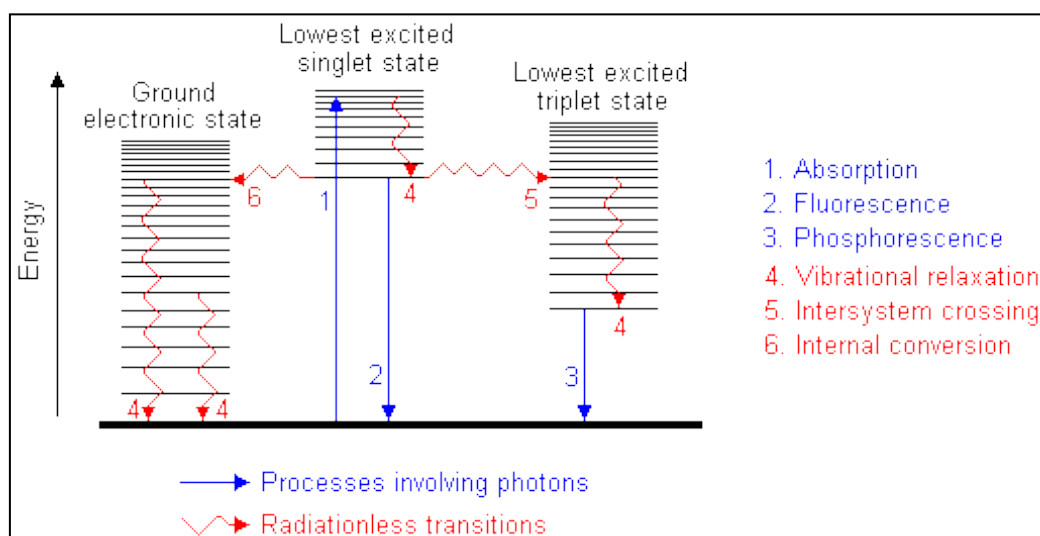


Figura 1.1. Transizioni energetiche coinvolte nella produzione della fluorescenza (2) e fosforescenza (3).

L'emissione di luce avviene dopo un tempo caratteristico τ dall'assorbimento della radiazione e a seconda del tipo di fonte energetica responsabile dell'emissione luminosa

e dei tempi di risposta del materiale, possiamo avere diversi tipi di luminescenza. In particolare, se il processo cessa al cessare della causa eccitatrice, cioè tra l'assorbimento e la riemissione, c'è solo l'intervallo di tempo necessario per la transizione atomica ($\tau < 10^{-8}$ s) il fenomeno viene chiamato *fluorescenza*; se invece lo stato di eccitazione è metastabile, la luminescenza persiste, cioè la riemissione è ritardata ($\tau \geq 10^{-8}$ s) in tal caso il fenomeno è detto *fosforescenza*, ed esso continua anche dopo che la causa eccitatrice è stata rimossa [Benea, V. et al. 2007; Zimmerman, D.W 1971].

I vari fenomeni luminescenti prendono il nome dal tipo di radiazione usata per stimolare l'emissione (es. termoluminescenza, fotoluminescenza, catodoluminescenza, radioluminescenza, ecc.).

1.1.2. - La Termoluminescenza

La *Termoluminescenza* non è altro, dunque, che un fenomeno di fosforescenza che viene stimolato termicamente. La probabilità di emissione fosforescente aumenta con l'aumentare della temperatura, T . Infatti all'aumentare della T , diminuisce τ ed aumentano l'intensità, I , gli elettroni liberati dalle trappole e il numero di ricombinazioni.

La probabilità p con cui gli elettroni vengono rilasciati dalla trappola è legata al tempo di vita media τ della fosforescenza attraverso:

$$p = \frac{1}{\tau} = s \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (1)$$

dove k è la costante di Boltzman, s il fattore di frequenza (in sec^{-1}) ed E la profondità della trappola.

La probabilità di fuga p per il numero n di elettroni intrappolati in T rappresenta il *rate di fuga* ($-dn/dt$) degli elettroni dalle trappole:

$$-\frac{dn}{dt} = p \cdot n \quad (2)$$

Dall'integrazione di tale relazione si ottiene la legge che regola il decadimento del numero di elettroni $n(t)$ nelle trappole:

$$n(t) = n_0 \cdot \exp(-pt) \quad (3)$$

da questa si ricava la vita media τ degli elettroni nelle trappole:

$$\tau = p^{-1} = \frac{1}{s} \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \quad (4)$$

$$\tau = s^{-1} e^{\frac{E}{kT}} \quad (5)$$

Se E è molto più grande del prodotto kT , la vita media τ sarà grande e gli elettroni rimarranno intrappolati per un tempo lungo. Se invece si aumenta la temperatura, la vita media diminuisce notevolmente e gli elettroni vengono liberati dalle trappole portandosi nella *banda di conduzione* (BC) e quindi ricombinandosi con le lacune, secondo il meccanismo già descritto, danno luogo ad una emissione di luminescenza, detta termoluminescenza.

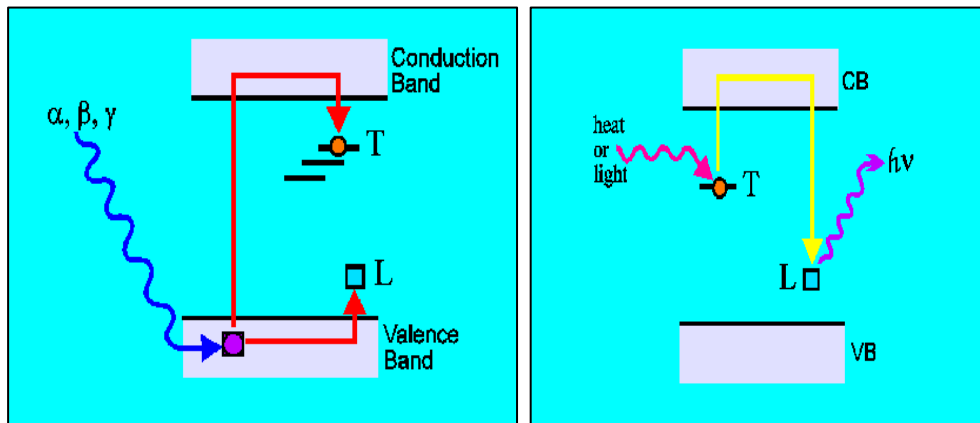


Figura 1.2. Transizioni energetiche coinvolte nel fenomeno di Termoluminescenza.

1.1.3. - Interpretazione teorica: Modello a bande per un solido cristallino

Da un punto di vista teorico, la termoluminescenza è direttamente connessa con la struttura a bande di un cristallo ed in particolare agli effetti delle impurità in esso contenute e alle imperfezioni del suo reticolo cristallino. Per spiegare il tipo di processo coinvolto nel fenomeno di luminescenza, cioè l'interazione tra energia esterna ed un corpo cristallino, è stato introdotto un modello a bande energetiche per un reticolo cristallino.

Il modello è costituito dalla *Banda di Valenza* (livello fondamentale) e dalla *Banda di Conduzione* (livello eccitato, a più alta energia), esse sono separate da una banda proibita (*GAP*) all'interno della quale esistono dei livelli energetici intermedi di tipo *metastabile*. Essi sono prodotti sia dai difetti del reticolo cristallino, sia da impurezze del cristallo. Questi livelli funzionano da *trappole* e da *centri di ricombinazione*, ed hanno un'energia E tale da bloccare gli e^- in esse che possono essere diseccitati con una sollecitazione esterna. La cattura degli e^- nelle trappole avviene lentamente, come conseguenza dell'esposizione del materiale alla radiazione naturale con un processo lentissimo a scala secolare, mentre l'allontanamento o il decadimento degli e^- dalle trappole si verifica se ad esse viene fornita energia sufficiente a superare la barriera di potenziale della trappola (energia di attivazione E).

L'intensità della radiazione luminosa emessa dagli elettroni nel processo di diseccitazione è, quindi, proporzionale al numero di elettroni intrappolati e, di conseguenza, alla dose di radiazione accumulata dal cristallo nel corso del tempo.

Il modello teorico maggiormente utilizzato per spiegare il fenomeno della TL è dovuto a *Randall e Wilkins* (nel 1945, primi a dare una rappresentazione matematica di un picco di termoluminescenza, partendo dai loro studi di fosforescenza). Esso è basato sul fatto che la probabilità di fuga dell'elettrone dalla trappola e la sua ricombinazione con una lacuna è maggiore della probabilità di re-intrappolamento. Il modello prevede che tra la banda di conduzione e quella di valenza, ci siano due livelli metastabili, uno agente da trappola ed uno agente da centro di ricombinazione. La distanza tra la trappola ed il fondo della banda di conduzione è nota come profondità della trappola o energia di attivazione.

Secondo tale modello l'intensità di luminescenza $I(t)$ è proporzionale al numero di elettroni che nell'unità di tempo riescono a fuggire dalle trappole, cioè:

$$I(t) = \frac{dn}{dt} = s \cdot n \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (6)$$

dove n è il numero di elettroni intrappolati. La soluzione di tale equazione differenziale di primo ordine, per una funzione di riscaldamento lineare $T=\beta t$, è:

$$I = s \cdot n_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \cdot \exp\left[\left(-\frac{s}{\beta}\right) \cdot \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{E}{kT}\right) dT\right] \quad (7)$$

Per temperature basse ($T \cong T_0$) l'integrale tende a zero e si ritorna al valore di $I(t)$ definito in (6). Ad alte temperature ($T \gg T_0$), l'integrale cresce e il secondo esponente decresce più rapidamente del primo dando luogo alla presenza di un massimo nella curva seguito da una repentina diminuzione della $I(t)$, come evidenziato dalla Fig.1.3.

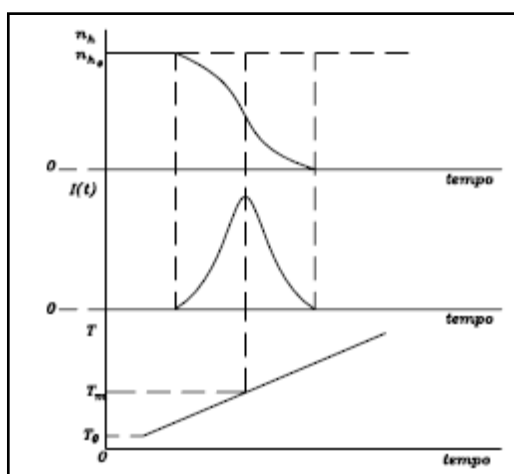


Figura 1.3. Relazione tra il numero di lacune n_h intrappolate nei centri di ricombinazione R, l'intensità TL e il crescere della temperatura T; tutto in funzione del tempo t.

La curva caratteristica della termoluminescenza (*Glow curve*) è quindi legata al fatto che al crescere della temperatura aumenta il numero degli elettroni liberato dalle trappole e l'intensità TL raggiunge il suo valore massimo. Per temperature superiori a tale valore massimo, l'intensità TL decresce a causa del progressivo svuotamento delle trappole (Fig.1.3) e della conseguente diminuzione del numero di ricombinazioni [Liritzis, Y.et al. 1986; Leute, U. 1987].

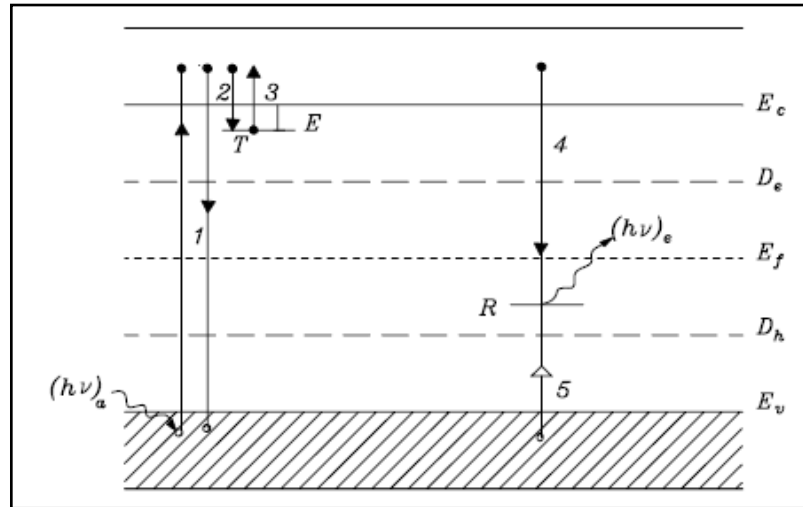


Figura 1.4. Rappresentazione dei livelli energetici utilizzati nel modello di Randall-Wilkins.

In realtà la *Glow Curve* è costituita dalla sovrapposizione di un insieme di picchi dovuti alle trappole luminescenti localizzate a diverse profondità e quindi svuotabili a diverse temperature (Fig.1.5). In generale i picchi a basse temperature sono considerati provenienti da trappole instabili, in quanto poco profonde e quindi svuotabili anche a temperatura ambiente. Per questo motivo nelle misure di datazione si utilizzano solo i picchi ad alte temperature; infatti maggiore è la temperatura per liberare l'elettrone e più stabile e profonda è la trappola [Gueli, A.M. 2007/2008].

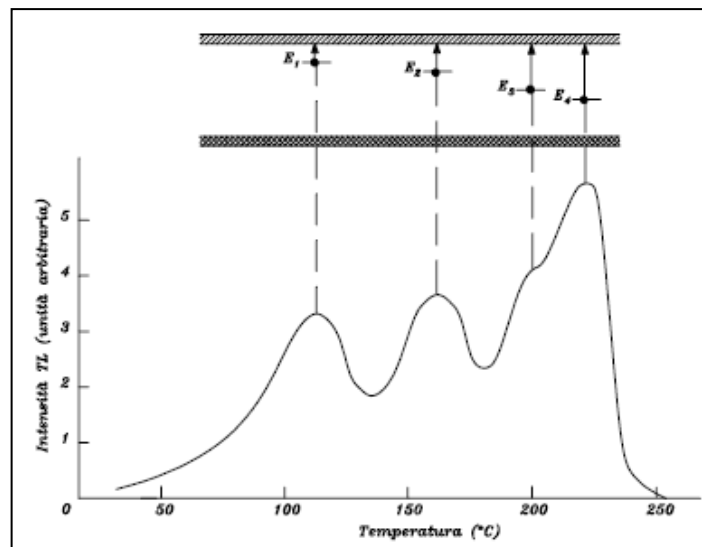


Figura 1.5. Esempio di Glow-curve caratteristica di una emissione TL.

1.1.4. – La Datazione con TL

La datazione tramite Termoluminescenza si applica ad oggetti che hanno subito uno shock termico, come ad esempio la cottura ad alte temperature per le ceramiche. Tale tipo di datazione differisce dalle altre tecniche, come la datazione con il ^{14}C , per la sua applicabilità ai materiali inorganici, per il largo *range* di età che permette di analizzare (~200000 anni) e per il tipo di evento databile che considera l'ultimo riscaldamento ad alta temperatura subito dall'oggetto.

Dal momento dell'ultimo riscaldamento esso inizia ad immagazzinare un'informazione dosimetrica dovuta alla radiazione ambientale, sia esterna quali i raggi cosmici, sia quella interna dovuta ad impurezze radioattive quali uranio, torio, potassio 40, contenute nel terreno di seppellimento e nell'impasto argilloso della stessa ceramica. La cottura elimina dal quarzo, contenuto nell'argilla, la quantità di termoluminescenza accumulata a causa della dose di radiazione naturale acquisita prima della lavorazione. In seguito alla cottura del manufatto, la temperatura (500°C) è tale da svuotare tutte le trappole ed azzerare il livello di TL esistente, i cristalli di quarzo ritornano allo stato vergine, ovvero perdono qualsiasi informazione della dose ricevuta sino a quel momento, e quindi possono ricominciare ad immagazzinare la dose di radiazione naturale [Fleming, S.J., 1971; Fleming, S.J. 1979].

La ceramica accumula così una "*dose archeologica*", o *Paleodose*, che è proporzionale al tempo trascorso dall'ultimo riscaldamento. Occorre quindi stabilire la relazione tra l'intensità di luminescenza e la dose di radiazione ricevuta in modo da poter utilizzare la luminescenza stimolata nel campo delle determinazioni cronologiche.

È quindi dalla dose assorbita (energia per unità di massa) che dipende la popolazione dei livelli trappola del gap proibito e quindi l'intensità TL.

La determinazione della dose totale accumulata dai cristalli isolanti contenuti nei campioni di un sito archeologico o dal materiale di un sito geologico, permette di risolvere problemi di datazione legati a tali siti.

Il punto di partenza per le tecniche di datazione mediante luminescenza stimolata è l'effettiva esistenza dell'azzeramento dell'orologio luminescente cioè l'ultimo riscaldamento ad alte temperature che svuota completamente tutti i livelli energetici trappola. La datazione mediante luminescenza permette di determinare l'intervallo di tempo trascorso dall'ultimo azzeramento al momento della misura ed è pertanto

importante non esporre il campione, prelevato da un sito archeologico e/o geologico, a fonti di calore o di luce.

La Fig.1.6 illustra le basi fisiche della metodologia ed in particolare quelle relative all'accumulo della dose in termini di segnale TL dalla formazione del minerale al momento dell'azzeramento del segnale corrispondente al riscaldamento. In laboratorio si ottiene l'intensità I_{TL} corrispondente alla quantità di dose accumulata dall'istante "zero" al momento della misura.

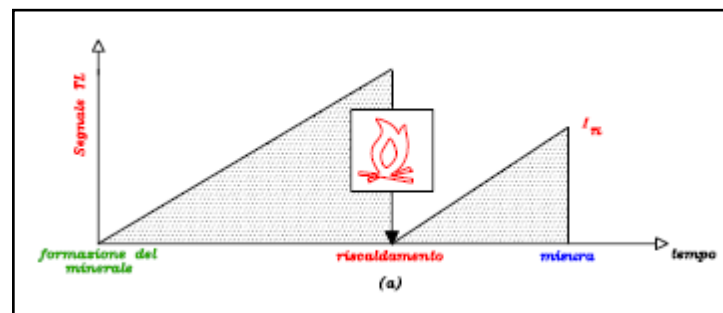


Figura 1.6. Rappresentazione dell'andamento del segnale TL in funzione del tempo. Viene rappresentato l'azzeramento del segnale dovuto all'ultimo riscaldamento subito dall'oggetto.

La determinazione dell'età mediante luminescenza, che utilizza le emissioni dei cristalli presenti nella matrice argillosa di cui è costituita la ceramica (soprattutto quarzo e feldspati), presenta una serie di problematiche connesse al fenomeno fisico della luminescenza cristallina.

1.1.5. - L'equazione dell'età

Le inclusioni cristalline contenute in un campione sottoposto a riscaldamento o a lunghe esposizioni alla luce solare, nel momento in cui questo viene seppellito, nel caso di reperti archeologici, o coperto da altri depositi, nel caso di sedimenti geologici, saranno sottoposte ad una dose di radiazione totale proporzionale al numero di anni trascorsi. Considerando questo numero di anni come l'età del campione, e denominando *paleodose* la dose totale di radiazione, e *dose annua* la quantità di dose ricevuta in un anno si può scrivere l'equazione generale dell'età:

$$Et\grave{a} = \frac{Paleodose (Gy)}{Dose Annua \left(\frac{Gy}{a}\right)} \quad (8)$$

dove la Paleodose (in Gray) è determinata dal segnale di luminescenza ottenuto dal campione, la Dose Annua (in Gray/anno) può essere misurata inserendo dei dosimetri nei siti di ritrovamento oppure valutando gli elementi radioattivi presenti, ad esempio attraverso la LA-ICP-MS.

Confrontando il segnale di luminescenza naturale del campione con quelli risultanti dalla somministrazione di dosi note in laboratorio, determiniamo la Dose Equivalente (*ED*). La Dose Equivalente è la quantità di dose di laboratorio necessaria per riprodurre il segnale di luminescenza naturale, dovuta alla *Paleodose*, *P*.

1.1.6. - Il Test del Plateau

Nei materiali naturali sono osservati molti picchi TL che si possono sovrapporre. Alcuni di questi picchi, possono essere instabili, quindi non possono essere utilizzati per determinare l'età del reperto. In considerazione di ciò, per determinare la *ED*, viene usato il *test del plateau*, per stabilire la parte della *Glow-curve* che ha una sufficiente stabilità a lungo termine [Furetta, C. et al, 2007].

Nello studio del plateau, la *Glow Curve* della termoluminescenza naturale (*TLN*) è paragonata alla curva ottenuta in seguito all'irradiazione artificiale in laboratorio del campione (*TLa*). In quest'ultima si osserva che una buona parte della curva artificiale si trova al di sotto dei 200°C, mentre al di sopra di questa temperatura il rapporto della TL naturale rispetto alla TL artificiale aumenta da zero fino ad una temperatura di 300°C; a partire da questa temperatura si ha una zona piatta, detta *plateau*. Tale regione piatta indica chiaramente che le trappole sono sufficientemente profonde per rimanere inalterate per un lungo periodo di tempo.

La stabilità corrispondente di un picco, in una data posizione della curva TL, aumenta notevolmente con l'aumento della temperatura. In tal modo il rapporto costante fra la curva naturale TL e quella artificiale dà una indicazione, nell'intervallo della zona di plateau, di quale sia stata la liberazione di elettroni dal momento in cui il campione è stato sepolto fino al momento della lettura TL.

Il valore ottenuto dal rapporto TLN/TLA, permette di determinare la ED. Tuttavia, questo valore non è necessariamente il valore corretto della dose che il campione ha ricevuto durante l'irraggiamento nel tempo, la cosiddetta *paleodose*, perché la TLN può essere stata modificata da fenomeni di sopralinearità (vedi paragrafo successivo).

È comune usare il termine di Dose Equivalente (ED) per la valutazione della Paleodose (P) quando non sia stata considerata la correzione dell'effetto di sopralinearità (Fig.6). Tuttavia, se indichiamo la dose equivalente con la lettera Q, e indichiamo la correzione di sopralinearità con la lettera I, possiamo scrivere la paleodose come: $P = Q + I$

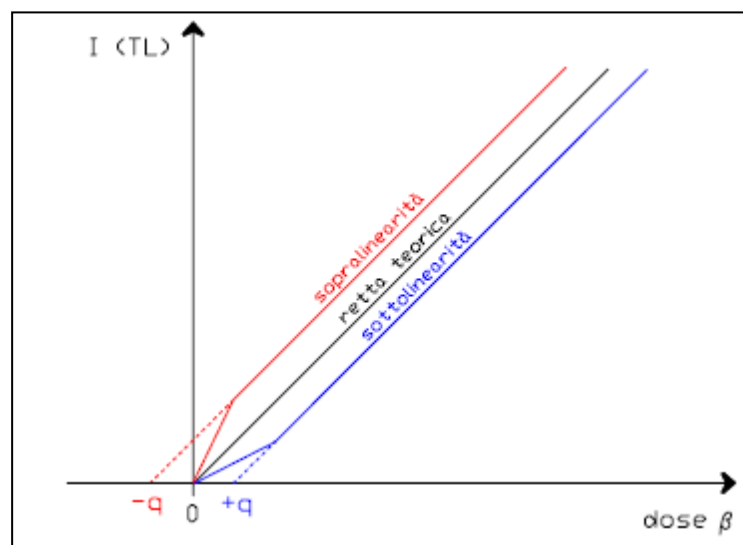


Figura 1.7. Correzione di non linearità q alla dose equivalente Q nel caso dell'utilizzazione del modello lineare.

1.1.7. - Determinazione della paleodose con la tecnica MAAD

Le misure di luminescenza stimolata vengono eseguite principalmente secondo due procedure: la procedura della Dose additiva (*Multiple Aliquot Additive Dose, MAAD*) e la procedura di rigenerazione del segnale (*Regeneration*) [Gattuso, C. et al. 2012; Renzelli, D. 2010].

Tale metodo si basa sull'acquisizione, su porzioni diverse dello stesso campione, dell'intensità TL naturale (*nat*) e di quella ottenuta aggiungendo alla dose di radiazione naturale dei valori noti di dose artificiale forniti tramite sorgenti radioattive calibrate, nel nostro caso β ($nat+d$, $nat+2d$ e $nat+3d$).

Le *glow-curve* ottenute dai dischetti dei campioni vengono normalizzate alla massa del campione e sottratte del fondo di corpo nero. Il valore dell'integrale calcolato nella regione di temperatura in cui le curve sono omotetiche, determinato col *test del plateau*, rappresenta l'intensità TL. Riportando i valori di intensità così ottenuti in funzione della dose fornita, si ricava la retta riportata in Fig.8 da cui si ricava la dose equivalente Q. L'intensità TL naturale è rappresentata dall'ordinata corrispondente allo zero dell'asse delle dosi aggiunte (fig.1.8).

Tale procedura, però, non permette di tenere sotto controllo i cambiamenti di sensibilità, dei grani di quarzo nella risposta del segnale luminescente, in seguito a riscaldamenti e irradiazioni ripetute. Si vedrà, invece nel protocollo SAR che tale problema può essere tenuto sotto controllo.

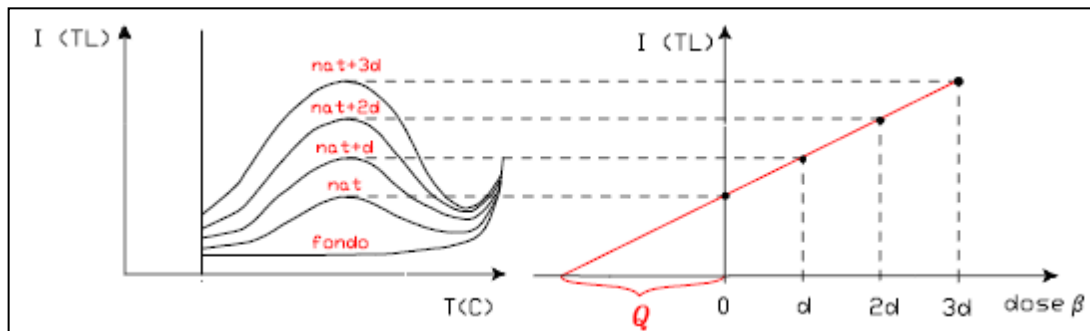


Figura 1.8. Determinazione della Dose Equivalente attraverso misure di TL con il metodo della *Added Dose*.

1.1.8. - Il Protocollo SAR e la Rigenerazione

Nel caso della ceramica, quando si applica la procedura di *Regeneration*, è possibile ottenere un segnale TL irradiando i grani dopo che essi sono stati riscaldati per misurare la TL naturale. La rigenerazione del segnale TL a dosi differenti permette di ottenere una curva di calibrazione dove, per estrapolazione, si determina la dose che corrisponde ad una intensità TL.

Questo segnale TL di *Regeneration* ha mostrato in qualche occasione un cambiamento della sensibilità, ovvero un cambiamento della risposta del segnale TL con la dose.

Il protocollo SAR (Single Aliquot Regenerative-dose) proposto da Murray e Wintle [Murray, A.S. & Wintle, A.G. 2000] è stato progettato per superare il problema dei

cambiamenti di sensibilità del campione che si verificano durante il ciclo di misurazione della rigenerazione nel metodo convenzionale (MAAD).

Spesso si determinano variazioni di sensibilità in un campione semplicemente a seguito del riscaldamento eseguito per misurarne la TL. Questo fenomeno può essere attribuito a variazioni di trasparenza indotte dal calore. Esso si manifesta come un aumento di sensibilità tra la prima e la successive letture di una stessa aliquota di materiale sottoposta a irraggiamento. Per sensibilizzazione si intende l'aumento della sensibilità del materiale, definita come rapporto tra risposta di TL alla dose fornita D ($S = TL/D$), a seguito della procedura che comprende irraggiamenti e trattamenti termici. Quindi sono eseguite una serie di misure che permettono di confrontare la sensibilità del picco a 110°C dovuta alla dose assorbita naturalmente nel periodo archeologico, con la sensibilità dovuta a dosi note di radiazioni artificiali somministrate in laboratorio. Dal confronto è possibile risalire alla dose beta equivalente e, attraverso la relazione è possibile calcolare la datazione del reperto in esame.

Una procedura generalizzata per la misura prevede la misurazione più volte della stessa aliquota di campione per costruire una curva di crescita di rigenerazione [Murray A.S. & Roberts R.G., 1998; Hong, D.G. et al. 2006]. Inizialmente, il protocollo SAR era principalmente applicato ai sedimenti utilizzando la stimolazione ottica (OSL), il campo che ha ispirato lo sviluppo della tecnica [Hong D.G., et Al., 2006], successivamente è stato applicato, con buoni risultati, ai reperti ceramici utilizzando la TL. Un esempio di sequenza utilizzata viene riportata in tabella 1.1.

Step	Sequenza		TL
1	TLN 450°C		TLN
2	Irr β 10s + TL	Dose test	Test TLN
3	Irr β 20s + TL		TL 20
4	Irr β 10s + TL	Dose test	Test TL 20

Tabella 1.1. Esempio di sequenza SAR utilizzata

Il protocollo prevede che la dose di radiazione fornita inizialmente, dopo l'acquisizione del segnale di TL naturale, sia uguale all'ultima dose fornita al campione nella sequenza schematizzata. Se i segnali luminescenti rigenerati, della prima e dell'ultima dose di irradiazione, sono indistinguibili allora vorrà dire che la correzione di sensibilità,

prevista per il protocollo SAR, è riuscita. Inoltre, il protocollo, prevede anche che sia fornita, al campione sottoposto ad analisi, una dose di radiazione che si mantiene costante per tutto l'esperimento, chiamata *dose test*, e che sia somministrata dopo ogni dose di irradiazione crescente. La dose test serve per normalizzare tutti i segnali di rigenerazione di luminescenza ad una dose costante.

Il protocollo SAR è impiegato per la determinazione della dose equivalente (ED). La dose equivalente viene calcolata dall'intersezione tra il segnale di TL corretto alla dose di test e la curva di calibrazione ricavata (Fig.1.9).

Il calcolo di *ED* in questo modo è più preciso; l'accuratezza comunque, dipenderà dalle eventuali variazioni della sensibilità risultanti dalle procedure di azzeramento in laboratorio [Renzelli, D. et al. 2013].

Per le misure di luminescenza stimolata, in questo lavoro, è stata eseguita principalmente la procedura di rigenerazione del segnale mediante il protocollo SAR, perché permette di effettuare la datazione prelevando piccole quantità di campione senza danneggiare il reperto sotto analisi, ed inoltre, come spiegato, permette di controllare il cambiamento di sensibilità nei grani di quarzo.

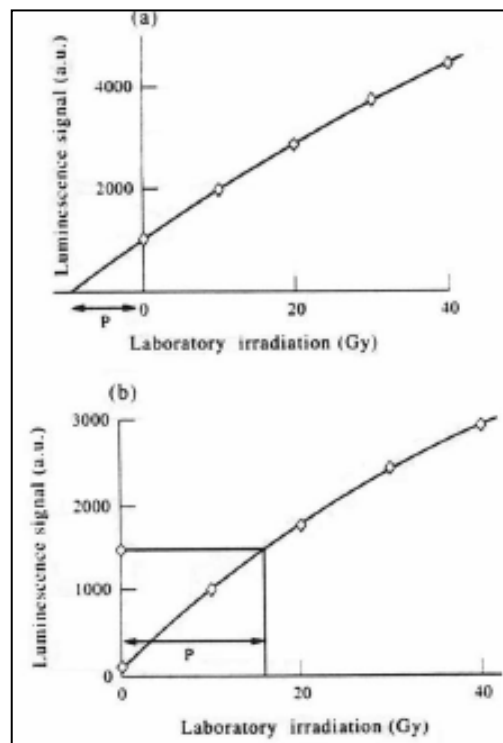


Figura 1.9. Rappresentazione schematica dei due metodi principali usati per determinare la dose (espressa qui come paleodose, P); (a) Dose Additiva e (b) Regeneration.

1.1.9. - Alcune problematiche associate alle misure di TL:

- Fading:

Il termine *Fading* indica il decadimento del segnale TL in funzione del tempo. Il fenomeno è legato alla posizione delle trappole: se le trappole sono superficiali, la probabilità che le cariche intrappolate ne possano sfuggire è elevata anche a temperatura ambiente. Più le trappole sono profonde, maggiore è la loro stabilità e, pertanto, è minore la possibilità che le cariche intrappolate ne possano sfuggire a temperatura ambiente.

Il *fading termico* dipende dalla temperatura ed aumenta se la temperatura di immagazzinamento del materiale aumenta.

Un fenomeno che può essere rivelato attraverso il *test del plateau* è quello del *fading anomalo*. Per fading anomalo si intende un decadimento del segnale molto più veloce alle alte temperature (300°C). La sua presenza è rivelata su campioni irradiati che vengono conservati per qualche tempo prima della misura, ed il cui segnale viene confrontato con quello ottenuto immediatamente dopo l'irradiazione. Questo tipo di fading è quasi indipendente dalla temperatura e se ne dà una spiegazione con l'effetto tunnel. Questo dovrebbe riflettersi in uno scarso *plateau* quando le misure di TL sono fatte immediatamente dopo l'irradiazione. Esso può essere causa di gravi errori nel calcolo dell'età di un reperto archeologico [Furetta, C. et al. 2007]. È da notare che alcuni dei minerali contenuti nella ceramica sembrano soffrire di un fading di tipo anomalo (per questo è da sconsigliare la preparazione con la tecnica della *fine-grain*, nella cui preparazione possono esserci minerali che presentano questo effetto).

- Sopralinearità:

La sopralinearità è l'aumento della sensibilità termoluminescente durante l'assorbimento delle prime centinaia di mGy. Esistono test specifici per verificarne la presenza e per valutarne l'entità, in modo da introdurre una correzione alla dose, come illustrato in Fig. 1.7.

Utilizzando aliquote di materiale di cui è stata già misurata la TL naturale, si ricostruisce la curva di crescita di TL con la dose a basse dosi: l'eventuale sopralinearità è indicata dal fatto che la retta non passa per lo zero. L'effetto di sopralinearità indica che la risposta TL di determinati minerali, irradiati a basse dosi, non è proporzionale

alla dose ricevuta e il segnale emesso è più grande. Al contrario, quando si ha un effetto di sottolinearità il segnale diminuisce [Fleming S. J., 1971; Furetta, C. et al. 2007].

Alcuni minerali presentano l'effetto di sopralinearità anche dopo parecchi cicli di riscaldamento. Questo fatto permette di misurare sperimentalmente il fenomeno quando si rigenera il segnale TL. Nel caso della ceramica, quando si applica la procedura di *regeneration*, è possibile ottenere un segnale TL irradiando i grani dopo che essi sono stati riscaldati per misurare la TL naturale. Questo segnale TL di *regeneration* ha mostrato in qualche occasione una sensibilità differente rispetto alla risposta alla dose additiva, anche se i grani sono stati riscaldati a temperature più alte e più a lungo rispetto al momento della manifattura della ceramica [Liritzis I., 2000].

La rigenerazione del segnale TL a dosi differenti si grafica in funzione della dose ottenendo la curva di calibrazione, dove, per estrapolazione, si determina la dose che corrisponde ad una intensità $y(TL)=0$. Questo valore di dose è chiamato fattore di *correzione di sopralinearità*, I . Usando l'intersezione I , la paleodose P viene ad essere uguale a $Q + I$. La validità di questa misura risiede nel fatto che il valore della I non è cambiato con il riscaldamento del campione avvenuto durante la prima lettura.

- Effetto dell'Umidità:

L'acqua, presente nei pori della ceramica, assorbe parte della radiazione, per cui diminuisce la dose ricevuta dai grani: pertanto l'acqua diminuisce l'intensità TL per unità di massa. Così il rateo di aumento o di perdita di umidità nel campione durante il periodo di sepoltura è un serio ostacolo per l'esattezza del calcolo dell'età.

Per alcune ceramiche il livello di saturazione può essere molto basso, vicino al 5% per materiale compatto, e molto alto, vicino al 25%, per ceramica non molto ben cotta. Il problema della determinazione del livello di saturazione, si deve fondamentalmente al fatto che non si conoscono, in molti casi, né le dimensioni, né la distribuzione dei pori. Inoltre, esistono dubbi circa i possibili livelli di saturazione nel passato, dovuti a cambiamenti climatici o all'interazione dell'uomo.

Come è già stato accennato, l'acqua assorbe una quantità di radiazione proporzionale alla massa del campione. Per la ceramica è stato calcolato che il coefficiente di assorbimento dell'acqua è di 50% per il caso delle particelle α , del 25% per le particelle β e del 14% per la radiazione γ . Di conseguenza, se il rateo di dose è stato valutato

tramite una misura in materiale asciutto, il valore corretto da usare nell'equazione dell'età sarà dato da:

$$D_{\alpha} = \frac{D_{\alpha}}{(1 + 1.50 \cdot W \cdot F)} \quad D_{\beta} = \frac{D_{\beta}}{(1 + 1.25 \cdot W \cdot F)} \quad D_{\gamma} = \frac{D_{\gamma}}{(1 + 1.14 \cdot W \cdot F)} \quad (9)$$

Dove W è il livello di saturazione, F è il contenuto dell'acqua ritenuto dal campione durante il periodo di interrimento (*Furetta C. & González Martínez P.R., 2007*).

In ciascuna componente della dose annua, tranne che in quello della radiazione cosmica, D_{cosm} , possono essere distinti tre contributi: il primo proveniente dai radionuclidi contenuti nella matrice argillosa del campione, il secondo proveniente dai radionuclidi presenti nel terreno circostante e l'ultimo proveniente da inclusioni cristalline ricche di elementi radioattivi eventualmente presenti nel campione esaminato.

Si sottolinea però che, in ragione del loro potere di penetrazione, in generale è possibile trascurare le componenti α e β dovute al terreno che ha circondato il campione nel sito di scavo, esso contribuirà solo con la sua componente γ .

1.1.10. - Autenticazione

Un caso particolare di applicazione delle tecniche di datazione è quello dell'autenticazione. Su oggetti di valore artistico, storico o documentario, che non provengono da scavi, ma da collezioni private o da mercati di opere d' arte, grava spesso il dubbio se si tratti di originali o di copie eseguite in epoca recente. In questi casi, quando si tratta cioè di stabilire se un oggetto ha pochi anni oppure diverse centinaia, se non qualche migliaio d'anni, è possibile effettuare un test di autenticità derivato dalle tecniche standard di datazione. Si procede alla misura della dose archeologica, e si verifica se essa è compatibile o no con la datazione stilistica dell'oggetto.

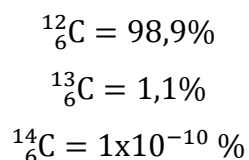
Il più semplice tra i test di autenticità mediante TL è il *plateau test*, che può provare l'antichità (e quindi l'autenticità) del reperto, senza tuttavia determinarne la datazione precisa [*Gueli, A.M. 2007/08*]. Non è richiesta quindi la conoscenza né del rateo di dose annuo di radiazione naturale né del rapporto di conversione tra intensità TL e dose assorbita. Se il test del plateau presenta una zona piatta dopo i 300°C circa si può

ritenere che il campione sia antico, se invece il plateau comincia prima è molto probabile che il campione sia recente, o che sia stato ricotto di recente o che sia un falso sottoposto ad una dose di radiazione artificiale per simulare la dose naturale che avrebbe dovuto assorbire nei secoli.

L'esito del test è spesso di importanza cruciale: di conseguenza, se l'accuratezza delle misure non è importante come nel caso della datazione, la loro affidabilità deve essere elevatissima, e il test deve essere eseguito con la massima cura da personale qualificato. Occorrono infatti diversi anni di esperienza nel campo delle datazioni per acquisire la competenza necessaria a effettuare corrette analisi di autenticazione ed evitare risposte errate. Il problema della contaminazione del prelievo con sporcizia, terreno o incrostazioni superficiali, per quanto ovvio, è spesso sottovalutato così come la presenza di carbonati nell'impasto, che danno luogo ad emissioni spurie che l'operatore non esperto può non riconoscere. Per oggetti ricostruiti non è poi da escludere la possibilità che siano un collage di frammenti antichi e moderni: in questi casi è necessario effettuare più prelievi rappresentativi della composizione dell'oggetto.

1.2.- Radiocarbonio

La datazione radiocarbonica è possibile grazie alle caratteristiche chimiche specifiche dell'elemento carbonio che gli conferisce la condizione di elemento chiave della biochimica e anche la condizione di elemento geochimicamente particolare a causa della sua ubiquità nella crosta terrestre [Mestres, J.S., 2000]. Il Carbonio della Terra è costituito essenzialmente da due isotopi stabili ed uno instabile, rispettivamente nelle seguenti proporzioni:



Il carbonio si trova in due possibili stati: uno stato di equilibrio statico e uno stato di equilibrio dinamico. Il carbonio che si trova in equilibrio statico non viene coinvolto nella datazione al radiocarbonio perché è limitato in compartimenti stagni (es. depositi

di petrolio, rocce sedimentarie, ecc.). Il carbonio che si trova in equilibrio dinamico costituisce il Deposito di Scambio del Carbonio (DSC) [Mestres J.S., 1997] che è costituito dall'insieme di compartimenti non isolati ma che si trovano in equilibrio dinamico tra loro rispetto allo scambio di carbonio. I compartimenti sono i seguenti:

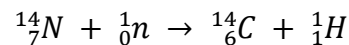
- Atmosfera: il carbonio si trova nello stato chimico di Diossido di Carbonio;
- Biosfera: il carbonio adotta la forma di materia organica vivente;
- Humus: il carbonio si trova in forma di materia organica in decomposizione;
- Idrosfera: il carbonio si trova come Diossido di carbonio e ioni idrogeno-carbonati disciolti in acqua.

L' elemento transita continuamente da un compartimento all'altro e dunque la quantità totale di carbonio contenuto in ciascuno è mantenuto costante nel trascorrere del tempo. Lo scambio di carbonio tra i diversi compartimenti è garantito da diverse vie di trasferimento, come: la fotosintesi, la respirazione, la decomposizione, la dissoluzione e la volatilizzazione.

Il carbonio che si trova nel DSC contiene anche l'altro isotopo radioattivo, il ^{14}C .

1.2.1. - Dove si forma il ^{14}C

La Terra si trova immersa in un campo di radiazione cosmica e i suoi protoni ad alta energia reagiscono in parte con i costituenti dell'atmosfera per produrre neutroni ad alta energia. Questi neutroni dissipano la loro energia mediante successive collisioni con gli elementi dell'aria fino ad arrivare ad un livello di energia adeguato e allora reagiscono con il nitrogeno atmosferico (N) per produrre ^{14}C secondo la reazione nucleare seguente:



La figura 1.10 illustra il processo più importante di formazione e decadimento del Carbonio radioattivo.

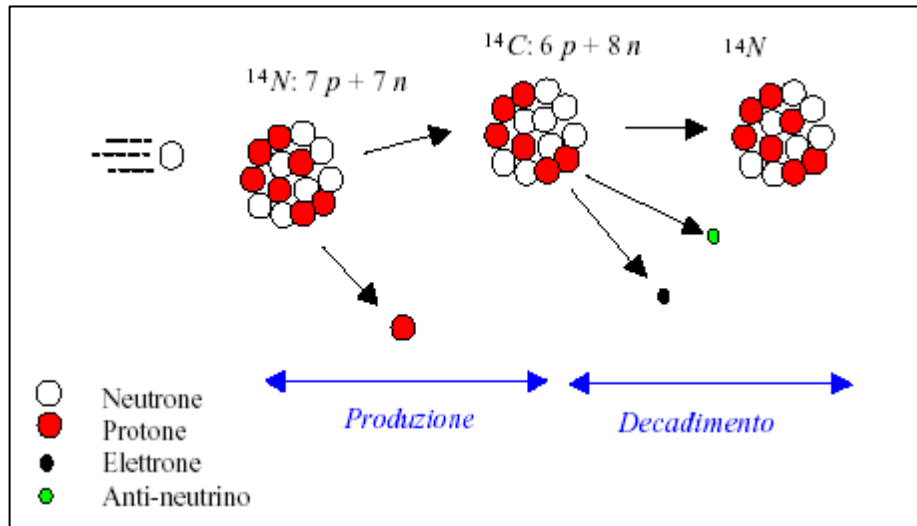
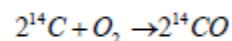
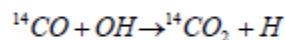


Figura 1.10. Le reazioni nucleari per la formazione ed il decadimento del ^{14}C .

Gli atomi di ^{14}C così prodotti si ossidano combinandosi con le molecole di Ossigeno attraverso la reazione:



Successivamente l'ossido di carbonio si trasforma in anidride carbonica:



In questo modo l'anidride carbonica radioattiva $^{14}\text{CO}_2$ si diffonde nell'atmosfera e da qui, come per gli altri due isotopi partecipando alle diverse vie di trasferimento del carbonio, si disperde omogeneamente per tutto il DSC.

La produzione di ^{14}C , legata alla formazione di neutroni da raggi cosmici, è variabile con la latitudine e l'altitudine, ma, a causa del rapido rimescolamento dei gas atmosferici, il radiocarbonio risulta distribuito in maniera uniforme sulla superficie terrestre.

Con il trascorrere del tempo il biossido di carbonio si diffonde nei mari, nella biosfera (insieme degli elementi viventi) e nel suolo. Tutti i vegetali assimilano, nel processo di fotosintesi clorofilliana, anidride carbonica ed accanto ad essa radiocarbonio. Il ^{14}C viene poi restituito all'atmosfera nella decomposizione dopo la morte.

L'atmosfera non è comunque la riserva primaria di anidride carbonica; l'aria contiene solo lo 0,03% in volume di anidride carbonica, ma poiché questo gas è solubile, il ^{14}C è costantemente assorbito e rilasciato da tutte le acque superficiali, anche attraverso reazioni di scambio con i carbonati disciolti. Sono proprio le profondità oceaniche a

rappresentare la maggior risorsa di Carbonio, il 93% del totale. Le alterazioni delle condizioni della materia vivente sulla terra non implicano variazioni rilevanti nella quantità di ^{14}C nelle riserve.

Esiste un sostanziale equilibrio tra la frazione di ^{14}C dell'atmosfera e quella presente negli esseri viventi: infatti le molecole contenenti i diversi isotopi del carbonio, reagiscono in maniera del tutto analoga, non essendo chimicamente distinguibili. Perciò la frazione di ^{14}C negli esseri viventi è pressoché la stessa di quella atmosferica (in realtà esistono lievi differenze nella composizione isotopica degli esseri viventi, a causa del "frazionamento isotopico" di cui si parlerà in seguito). Quando un individuo muore, se non ci sono inquinamenti, non scambia più carbonio con l'ambiente, per cui il suo ^{14}C comincia a diminuire (con un ritmo noto) a causa del decadimento radioattivo, non venendo più reintegrato dall'esterno. Da cui la possibilità di datare reperti di origine organica in base alla diminuzione della frazione di ^{14}C [<http://www.lazzatim.net>; Vernocchi F., 2002/03].

1.2.2. - Legge del decadimento radioattivo

Il numero di particelle radioattive emesse da una sostanza nell'unità di tempo (e dunque il numero di nuclei instabili) non è costante nel tempo, bensì diminuisce esponenzialmente. Questa dipendenza è caratteristica di tutti i fenomeni radioattivi.

In termini di meccanica quantistica, il processo è un fenomeno statistico contraddistinto da una probabilità per unità di tempo λ , tipica della specie nucleare. Se il nucleo ha più di un modo di decadimento, allora λ è la somma di ciascuna costante per ciascun modo:

$$\lambda = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \dots$$

λ prende nome di costante di decadimento, ha un valore peculiare differente per ogni radionuclide e la sua unità SI è l'inverso del secondo [s^{-1}].

In un campione contenente N nuclei instabili, non possiamo prevedere quali saranno i nuclei a decadere, ma possiamo esprimere la natura statistica del processo affermando che il numero medio di decadimenti in un tempo dt sarà:

$$dN = -\lambda N dt \quad (10)$$

(il segno $-$ indica che la popolazione N diminuisce).

L'equazione (10) esprime in forma differenziale la legge del decadimento radioattivo.

Integrando la (10) si ottiene:

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \quad (11)$$

In questa espressione N_0 rappresenta il numero dei nuclei radioattivi presenti al tempo $t=0$.

In pratica si preferisce usare il parametro τ chiamato vita media e definito come l'inverso della costante di decadimento λ :

$$\tau = \frac{1}{\lambda} \quad (12)$$

scrivendo l'equazione (12) nella seguente forma:

$$N(t) = N_0 e^{-t/\tau} \quad (13)$$

Dopo un tempo pari alla vita media τ il numero iniziale di nuclei radioattivi è sceso del 37%.

Un altro parametro importante, per la caratterizzazione di un radionuclide, è il tempo di dimezzamento ($t_{1/2}$), ossia il tempo impiegato perché il numero iniziale si riduca di un fattore 2. Si avrà quindi:

$$N(t_{1/2}) = N_0/2 \quad (14)$$

Il legame tra τ e $t_{1/2}$ è dato da:

$$t_{1/2} = \ln(2) \tau \approx 0,693 \tau \quad (15)$$

Possiamo definire l'attività A come il numero di decadimenti radioattivi riferiti all'unità di tempo:

$$A = \left| \frac{dN}{dt} \right| = \lambda N \quad (16)$$

L'attività si misura nel SI in Becquerel (Bq): 1Bq = 1 decadimento al secondo; e può essere normalizzata per unità di volume, superficie o massa.

L'attività esprime quindi la "quantità" di radioattività, ma non fornisce informazioni sul tipo di particelle emesse e sulla loro energia [Libby W. F., 1955; Conard N.J. et al., 2003].

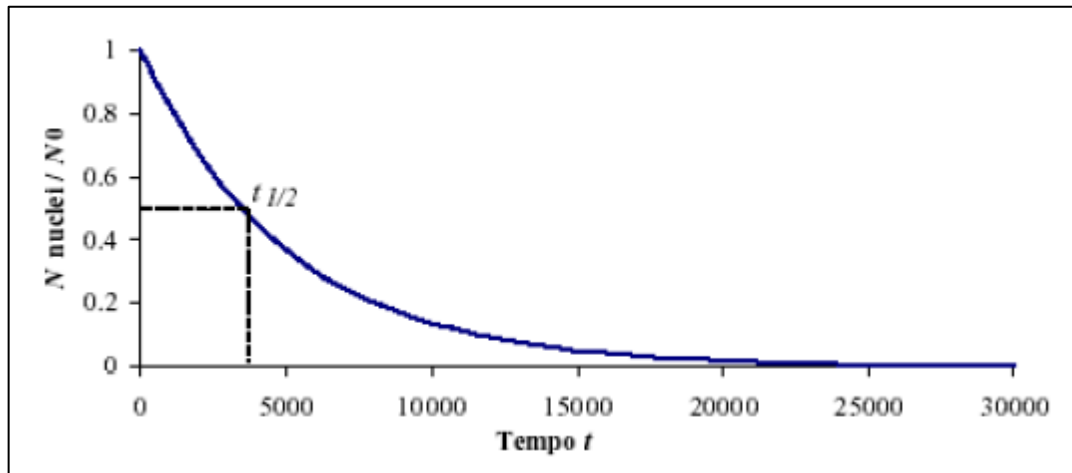


Figura 1.11. Diminuzione esponenziale con il tempo dei nuclei radioattivi

1.2.3. - Datazione radiometrica

Il metodo del ^{14}C permette di datare reperti di origine organica (ossa, legno, fibre tessili, semi, carboni di legno) di età compresa tra i 100 e i 50.000 anni. Fu ideato tra il 1945 e il 1955 dal chimico statunitense Willard Frank Libby, che per questa scoperta vinse il Premio Nobel nel 1960.

In linea di principio, possono essere datati tutti i resti provenienti da organismi viventi che abbiano cessato di scambiare radiocarbonio con l'ambiente circostante per il sopraggiungere della loro morte. Possono essere inoltre datati materiali anche di natura inorganica che siano stati però generati da organismi viventi: gusci di conchiglia, gusci d'uovo, etc.

I metodi di datazione radiometrica utilizzano i fenomeni della radioattività naturale, cioè la trasformazione spontanea di isotopi instabili di una data specie in nuclei stabili. Conoscendo il tempo di decadimento di un certo radionuclide, è teoricamente possibile usare il suo decadimento come orologio per misurare un intervallo di tempo [Vernocchi F., 2002/03].

In tabella 1.2 sono riportati alcuni dei principali isotopi radioattivi usati per la datazione. Altri isotopi radioattivi che appaiono in natura non vengono usati o perché sono presenti in quantità minime o perché hanno un tempo di dimezzamento non adeguato.

Elemento progenitore	Tempo di dimezzamento (in anni)	Presenza dell'isotopo %	Elemento figlio	Materiali datati
Carbonio-14	5730	-	Azoto-14	Materiali organici
Uranio-235	723 milioni	0.72	Piombo-207	Zircone, Uraninite, Pechblenda
Potassio-40	1.300 milioni	0.012	Argon-40	Muscovite, Biotite, Orneblenda, Feldspato potassico, Rocce vulcaniche
Uranio-238	4.510 milioni	99.27	Piombo-206	Zircone, Uraninite, Pechblenda
Torio-232	13.900 milioni	100	Piombo-208	Rocce vulcaniche
Rubidio-87	47.000 milioni	27.87	Stronzio-87	Miche, Feldspati potassici, Rocce metamorfiche

Tabella 1.2. Isotopi radioattivi per la datazione di reperti.

La radiodatazione si basa, quindi, sulla misura dei nuclei residui in materiali nei quali, al momento della formazione, sono rimaste inglobate sostanze radioattive. Per un campione contenente N_0 nuclei iniziali di una sostanza radioattiva, la legge di decadimento (12) permette di stabilire una relazione tra il numero di nuclei residui $N(t)$ e il numero dei nuclei discendenti $D(t)$, generati dal decadimento:

$$D(t) = N_0 - N(t) = N(t)(e^{\lambda t} - 1) \quad (17)$$

Usando l'equazione (17) e i valori sperimentali per $N(t)$ e $D(t)$, si trova poi il tempo (geologico) trascorso dalla formazione del reperto sotto analisi :

$$t = \frac{1}{\lambda} \cdot \ln\left(\frac{N(t) + D(t)}{N(t)}\right) \quad (18)$$

L'equazione (18) prende il nome di "equazione dell'età".

L'età misurata è attendibile solo se il campione è rimasto isolato dall'ambiente esterno, ovvero se non ci sono state né aggiunte né perdite di materiale radioattivo nel corso del tempo. Le sostanze radioattive naturali in base alla loro origine si distinguono in primordiali e cosmogeniche. Le prime sono così chiamate perché esistono sulla terra dal tempo della sua formazione e sono caratterizzate da un tempo di decadimento molto

grande. Le sostanze cosmogeniche, come il ^{14}C , sono prodotte dall'interazione dei raggi cosmici con l'atmosfera, la crosta terrestre ed il mare.

Per la stima di età ancora più recenti, ci si basa sul radioisotopo del Carbonio, il ^{14}C , che ha un tempo di dimezzamento di appena 5.730 anni e che, dunque, può essere usato per datare avvenimenti della storia dell'uomo.

Attualmente sono possibili due tecniche per determinare il rapporto tra ^{14}C e ^{12}C di un reperto:

- Metodo di Libby, che è la datazione con un metodo convenzionale per la misura dell'attività radioattiva β del campione;
- Metodo AMS, basato sulla Spettroscopia di Massa Atomica (AMS) con acceleratori di particelle di tipo Tandem o Single Stage, che permette la misura diretta del rapporto fra atomi di Carbonio e del suo radioisotopo.

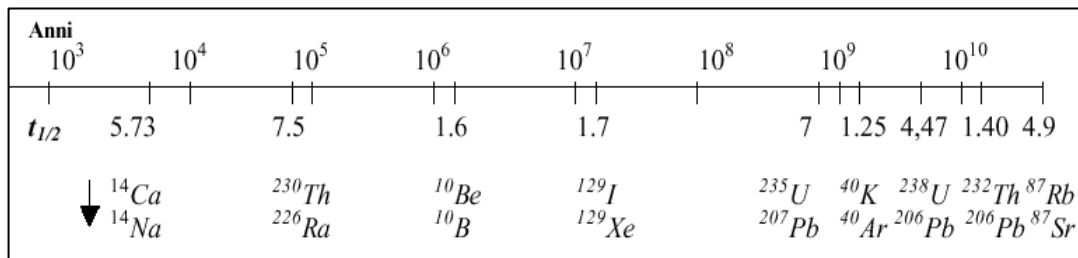
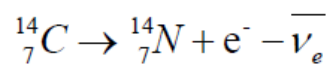


Figura 1.12. Alcuni decadimenti usati nella datazione radiometrica

Gli isotopi stabili, come già detto, sono ^{12}C e ^{13}C che sono presenti nelle proporzioni rispettivamente del 98,892% e del 1,108%.

Una frazione molto piccola di anidride carbonica presente nell'atmosfera terrestre contiene atomi di Carbonio con nucleo costituito da ^{14}C , invece del normale ^{12}C .

Il ^{14}C è un isotopo radioattivo che decade con una reazione del tipo β^- :



Il processo è caratterizzato dalla liberazione di un elettrone con energia $E_\beta = 156,4 \text{ KeV}$ ed un tempo di dimezzamento di ~ 5730 anni, cui corrisponde una costante di decadimento $\lambda = (1,2096 \pm 0,0085) \cdot 10^{-4} [\text{y}^{-1}]$.

Attualmente la concentrazione nell'atmosfera del ^{14}C rispetto a quella del ^{12}C è data dal rapporto:

$$\frac{{}^{14}\text{C}}{{}^{12}\text{C}} = 1,2 \cdot 10^{-12} \quad (19)$$

Nel processo di decadimento del ${}^{14}\text{C}$, il nucleo discendente è l'Azoto che non può essere utilizzato per risalire alla concentrazione iniziale del radioisotopo nel reperto. L'Azoto è, infatti, abbondante nell'atmosfera e quindi facilmente presente come sostanza inquinante. Inoltre, essendo gassoso, esso può facilmente sfuggire dal materiale in cui è stato prodotto.

L'età del campione contenente ${}^{14}\text{C}$ dovrà essere determinata mediante la seguente formula:

$$t = \tau \ln \left(\frac{N({}^{14}\text{C}, 0)}{N({}^{14}\text{C}, t)} \right) \quad (20)$$

ricavabile dalla equazione (18) indicando con:

$N({}^{14}\text{C}, 0)$ = numero di nuclei di ${}^{14}\text{C}$ contenuti nel reperto al momento della morte dell'organismo;

$N({}^{14}\text{C}, t)$ = numero di nuclei all'istante t .

Il valore di $N({}^{14}\text{C}, t)$ è deducibile sperimentalmente, mentre il valore di $N({}^{14}\text{C}, 0)$ non è né misurabile né noto a priori.

E' possibile però farne una stima sufficientemente precisa usando alcune ipotesi:

1) la quantità di ${}^{14}\text{C}$ nell'atmosfera è rimasta costante nel tempo, cioè esiste equilibrio tra la formazione di ${}^{14}\text{C}$ e il suo decadimento. Il radiocarbonio ha origine da un processo fisico caratterizzato da una produzione per unità di tempo $R(t)$ e il suo accumulo è esprimibile con la seguente equazione:

$$dN(t) = R(t)dt - \lambda N(t)dt \quad (21)$$

Se assumiamo R indipendente dal tempo e il numero iniziale di atomi uguale a zero, si ricava:

$$N(t) = \frac{R}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}) \xrightarrow{t \gg \frac{1}{\lambda}} \frac{R}{\lambda} = R\tau \quad (22)$$

cioè, per tempi molto lunghi dall'inizio del processo di produzione, il numero di radioisotopi presenti è, in pratica, costante ed uguale a $R\tau$ (condizione di equilibrio secolare). Il valore di R è calcolabile e vale:

$$R = 1,010 \cdot 10^{19} [\text{s}^{-1}] \sim 7,5 \text{ Kg/anno da cui consegue: } N = 2,6 \cdot 10^{30} \text{ nuclei} \sim 60.000 \text{ Kg.}$$

2) Il rapporto tra le quantità di ^{14}C e di ^{12}C nell'atmosfera è rimasto costante nel tempo, ossia

$$K = \frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}} = 1,2 \cdot 10^{-12} \quad (23)$$

Con queste ipotesi possiamo riscrivere la (21) come:

$$t = \tau \ln \left(\frac{N(^{14}\text{C},0) N(^{12}\text{C},t)}{N(^{14}\text{C},t) N(^{12}\text{C},0)} \right) = \tau \ln \left(\frac{N(^{14}\text{C},0) N(^{12}\text{C},t)}{N(^{12}\text{C},0) N(^{14}\text{C},t)} \right) = \tau \ln \left(K \frac{N(^{12}\text{C},t)}{N(^{14}\text{C},t)} \right) \quad (24)$$

che fornisce l'età del campione in base al rapporto fra le quantità di ^{12}C e di ^{14}C in esso presenti al tempo t .

Una particolarità della datazione con il ^{14}C è che l'età dei reperti sono sempre riferite al 1950 come all'anno 0 (anno delle prime misure radiometriche con ^{14}C) e viene indicata con la dicitura BP (Before Present).

1.2.4. - Il problema della calibrazione

I passaggi precedenti assumono che nei tessuti degli organismi viventi siano presenti nuclei di ^{12}C e di ^{14}C nelle proporzioni atmosferiche. In realtà tutte le precedenti ipotesi sono molto restrittive e non interamente soddisfatte.

Durante la fotosintesi si producono molecole organiche complesse contenenti lunghe catene o anelli di atomi di Carbonio legati fra loro. La formazione di legami C-C è favorevole se gli atomi di C sono più leggeri, più mobili, pertanto il Carbonio fotosintetico è meno ricco di ^{13}C e di ^{14}C dell'anidride carbonica atmosferica. Quando la CO_2 atmosferica è fissata ed entra nei cicli biologici, il suo contenuto di isotopi diminuisce (il processo è detto: frazionamento isotopico). La grandezza che ci fornisce una stima di questa diminuzione di ^{13}C è indicata con δ^{13} e vale:

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{Campione}} - \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{PDB}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{PDB}}} \quad (25)$$

dove con PDB si indica il rapporto $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ di uno standard internazionale (Belemnite dolomitica fossile) il cui valore è 0,011237.

$\delta^{13}\text{C}$ non è altro che la variazione in percentuale della concentrazione nel campione da questo standard. Sperimentalmente si è trovato che il frazionamento per il ^{14}C è esprimibile come:

$$\delta^{14}\text{C} = 2\delta^{13}\text{C} \quad (26)$$

Inoltre, nel tempo, anche il rapporto tra le concentrazioni di ^{14}C e ^{12}C nell'atmosfera non è rimasto costante, ma ha subito variazioni a breve e a lungo termine. Le principali cause sono:

- Variazioni del flusso di raggi cosmici dovute: a modificazioni del campo magnetico terrestre (con un periodo di 8.000 anni), a cambiamenti dell'attività solare intensa (con periodo di ~ 200 anni) e dell'attività solare meno intensa (con periodo 11 anni).
- Cambiamenti climatici globali e locali, che determinano variazioni di abbondanza di radiocarbonio nelle varie riserve (ad esempio la concentrazione dell'anidride carbonica dipende dall'equilibrio tra la pressione parziale nell'atmosfera e la sua concentrazione nelle acque di superficie).
- Immissione nell'atmosfera di anidride carbonica in seguito a fenomeni naturali (eruzioni vulcaniche).
- Variazione della concentrazione di radiocarbonio dovuta all'attività umana, sia per effetto dell'utilizzo di Carbonio fossile completamente privo di ^{14}C ormai decaduto, la cui combustione produce CO_2 non radioattiva ed aumenta la concentrazione di ^{12}C in atmosfera, sia per effetto delle esplosioni nucleari che creando neutroni, al pari dei raggi cosmici, danno luogo ad una sovrapproduzione di ^{14}C . Attualmente è presente nell'atmosfera il 20% in più di radiocarbonio rispetto allo standard.

Queste variazioni dell'abbondanza del ^{14}C forniscono errori sistematici nelle datazioni con il radiocarbonio. Ciò non invalida il metodo in generale, ma richiede che i suoi risultati siano corretti ricorrendo a datazioni ottenute per altra via.

A partire dagli anni '60 si sono sviluppate svariate procedure di calibrazioni che utilizzano la dendrocronologia, metodo che analizza il contenuto di ^{14}C nel legno dagli

anelli di accrescimento di un albero, lo studio dei coralli fossili con il metodo dell'uranio-torio e la datazione delle varve. Le curve di calibrazione ottenute con i tre metodi sono generalmente in accordo fra loro e consentono di calibrare le date da radiocarbonio fino a 45.000 anni [<http://www.lazzatim.net>].

1.2.5. - Standard Moderno e Background

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

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

Esistono diversi tipi di standard moderni per il ^{14}C :

- *Standard Assoluto*: costituito da legno del 1890, la cui radioattività specifica o relativa frazione di ^{14}C vengono riportate alla data convenzionale del 1950, in base al calcolo del decadimento radioattivo.

- *Standard Primario NIST (National Institute of Standards and Technology)*:

- Acido Ossalico I estratto da bietole del 1955 (ormai esaurito)

- Acido Ossalico II estratto da bietole del 1977 (entrato in uso nel 1983)

- *Standard Secondari*:

- Saccarosio ANU (*Australian National University*)

Mediante lo Standard Assoluto, si calibrano gli Standard Primari, mano a mano che vengono prodotti; poi, con i Primari, si possono tarare eventuali Standard Secondari, meno costosi.

Per lo Standard Assoluto (usato solo per tarare gli Standard Primari), è stato scelto legname del 1890 perché anteriore al XX secolo, durante il quale sono avvenuti, per mano dell'uomo, due fenomeni opposti e fortemente perturbatori della frazione di ^{14}C nell'atmosfera:

- l'utilizzo di combustibili fossili (carbon fossile, petrolio, mentre in passato si bruciava solo legna o carbone di legna) che ne diminuiscono la frazione nell'atmosfera immettendo CO_2 praticamente ormai priva di ^{14}C .
- esplosioni nucleari nell'atmosfera (dal 1945 alla metà degli anni sessanta), che, producendo neutroni, hanno aumentato notevolmente la frazione di ^{14}C .

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

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

Per valutare il valore del *background* si eseguono misure su un apposito “bianco”, cioè su materiale contenente carbonio esclusivamente fossile (VPDB, Belemnite Dolomitica Fossile) ormai privo di ^{14}C , trattato e misurato nelle stesse esatte condizioni con cui sono stati trattati e misurati il campione da datare e lo standard moderno. Affinché le correzioni siano efficaci, poiché strumenti, solventi e ambiente variano nel tempo, occorre che le misure sui campioni da datare, sullo standard moderno e sul bianco (trattati allo stesso identico modo) vengano effettuate sullo stesso strumento più o meno contemporaneamente.

Normalmente si “leggono” uno standard moderno ogni quattro campioni da datare ed un “bianco” ogni otto, tutti preparati e misurati nelle medesime esatte condizioni (strumento, ambiente, solventi, ecc.).

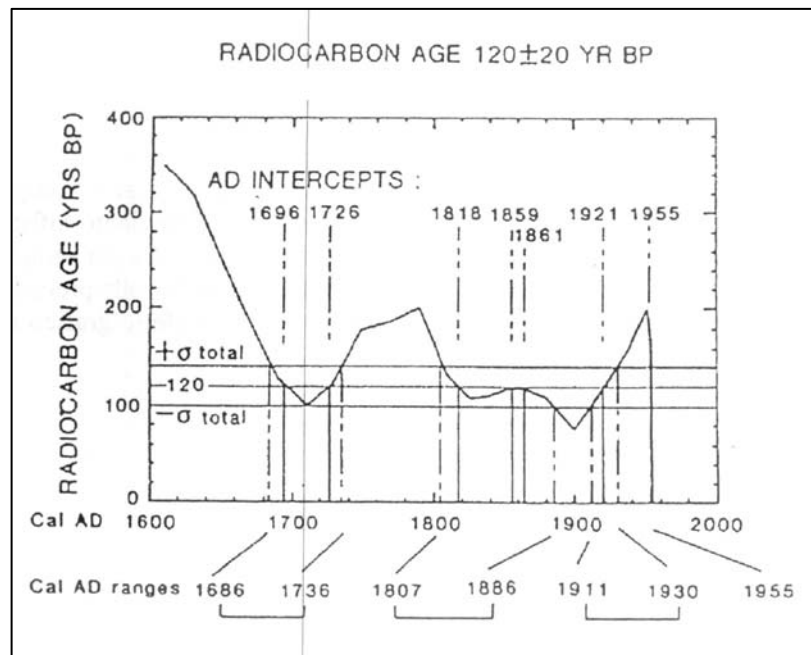


Figura 1.13. Esempio di conversione di una data ottenuta con il metodo del ^{14}C in intervalli di età secondo il calendario ordinario

1.2.6. - Frazionamento isotopico

Gli isotopi di un elemento sono chimicamente indistinguibili tra loro, nel senso che reagiscono allo stesso modo, dando luogo agli stessi prodotti; tuttavia, a causa della diversa massa dei loro nuclei, presentano lievi differenze nella velocità di reazione. Poiché durante le trasformazioni biochimiche (fotosintesi, metabolismo), che hanno luogo negli esseri viventi, reagisce solo una certa percentuale di atomi, fino al raggiungimento dell'equilibrio chimico, accade che nei prodotti di reazione tende a crescere la concentrazione degli isotopi più "veloci" a reagire, a discapito di quelli più "lenti" [<http://www.lazzatim.net>; Vernocchi, F. 2002/03; Taylor R.E. 1987].

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

Fortunatamente è possibile correggere questo errore misurando la frazione di ^{13}C nel campione da datare: essendo tale isotopo stabile, una sua variazione rispetto al valore

atteso è dovuta esclusivamente al frazionamento isotopico, che può così essere quantificato. Si definisce $\delta^{13}\text{C}$ la variazione (espressa in “per mille”) della frazione di ^{13}C rispetto allo standard internazionale VPDB (*Vienna Pee Dee Belemnite*) costituito da carbonato di calcio fossile [Mestres, J.S. 2003].

E’ stato verificato che l’entità del frazionamento isotopico del ^{14}C è esattamente il doppio di quella relativa al ^{13}C (vedi (26)).

Il ^{13}C funziona in questo caso come uno “standard interno” per valutare l’entità del frazionamento isotopico, che viene poi esteso al ^{14}C . Il $\delta^{13}\text{C}$ viene usato per normalizzare le misure di attività specifica o di frazione di ^{14}C ed ottenere quindi datazioni convenzionali corrette per il frazionamento isotopico.

Quando non fosse possibile misurare il $\delta^{13}\text{C}$, esso può essere stimato in base a tabelle pubblicate, che forniscono valori medi di $\delta^{13}\text{C}$ per vari tipi di materiale (legno, pesci, conchiglie, ecc.). L’errore indotto dal frazionamento isotopico è spesso abbastanza piccolo, anche se è giusto correggerlo.

Materiale	$\delta^{13}\text{C}$	Δt
Carbonati marini e PBD	1‰	429 ± 50
Idrossiapatite delle ossa	0‰	412 ± 70
conchiglie d’acqua dolce	-6‰	311 ± 50
Collagene dell’osso	-7‰	295 ± 50
CO ₂ dell’atmosfera	-8‰	278 ± 35
Cereali (mais, sorgo, ecc.)	-10‰	245 ± 50
Piante marine	-12 ‰	212 ± 70
Paglia e lino	-14‰	179 ± 70
Piante d’acqua dolce	-16‰	145 ± 130
Collagene dell’osso, cellulosa	-19‰	97 ± 35
Frumento, avena, riso, ecc.	-23‰	32 ± 70
Legno e carbone di legna	-25‰	0 ± 70
Fogliame, paglia, torba e humus	-27‰	32 ± 95

Tabella 1.3 - Valori di $\delta^{13}\text{C}$ e correzione in anni per campioni estratti da alcuni materiali

1.2.7. - Calcolo della data Radiocarbonica Convenzionale

Il calcolo per la data radiocarbonica di Libby si basava su alcuni presupposti, che ora sappiamo essere veri solo in prima approssimazione. Dunque Libby deduceva che la frazione di ^{14}C di qualsiasi essere vivente del passato doveva essere identica a quella di un essere vivente attuale (“standard moderno”).

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

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

Secondo le “raccomandazioni” di *Stuiver e Polach (1977)*, il calcolo della datazione radiocarbonica convenzionale (*Conventional Radiocarbon Age, CRA*) avviene attraverso la formula:

$$t(\text{anni}) = k \ln\left(\frac{A_{ns}}{A_{nc}}\right) = k \ln\left(\frac{R_{ns}}{R_{nc}}\right) \quad (27)$$

dove:

t (anni), tempo trascorso espresso in anni, contato a ritroso a partire dal 1950;

A_{ns} attività specifica “normalizzata” dello “standard moderno”, riportata al 1950;

A_{nc} attività specifica “normalizzata” del campione da datare, riportata al 1950;

R_{ns} frazione di ^{14}C “normalizzata” nello “standard moderno”, riportata al 1950;

R_{nc} frazione di ^{14}C “normalizzata” nel campione da datare, riportata al 1950;

k costante (-8033) relativa ad un $t_{1/2}$ “convenzionale” di 5568 anni (data calcolata da Libby).

L’attività specifica è infatti proporzionale alla frazione di ^{14}C . Da qui si intravede già la doppia possibilità di datare un reperto misurando la radioattività residua (metodo radiometrico, lo stesso usato da Libby, anche se con strumenti diversi) oppure determinando direttamente la concentrazione isotopica (frazione) del ^{14}C (più recente metodo della spettrometria di massa con acceleratore).

A_{ns} , A_{nc} , R_{ns} e R_{nc} sono valori normalizzati, cioè corretti rispetto al frazionamento isotopico mediante il $\delta^{13}\text{C}$, come abbiamo accennato più sopra. Usando i valori normalizzati nel calcolo, si ottiene la *datazione radiocarbonica convenzionale* (non calibrata).

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

Seguendo i presupposti di Libby (utilizzati per la datazione radiocarbonica convenzionale), i valori misurati sullo *standard moderno* (materiale organico attuale), rappresenterebbero i valori che avremmo rilevato nel nostro campione se avessimo effettuato le misure al momento della morte dell'individuo cui appartenne: infatti secondo Libby la loro frazione di ^{14}C sarebbe stata la stessa di quella atmosferica di allora, a sua volta uguale a quella atmosferica attuale, a sua volta identica a quella degli attuali esseri viventi. Proprio perché (come abbiamo già accennato) ciò è vero solo in parte, la datazione che otteniamo (indipendentemente dalla tecnica utilizzata), è solamente convenzionale e dovrà quindi essere calibrata.

Come già detto, la data radiocarbonica convenzionale (*Conventional Radiocarbon Age, CRA*) si esprime in anni BP (*before present*) a partire dal 1950. Naturalmente, trattandosi di un dato che nasce da misure sperimentali, è affetto da un errore statistico, per cui il risultato viene espresso con un *range* la cui ampiezza dipende dalla precisione delle misure. Per esempio, una data del tipo: 2950 ± 30 BP, indicherebbe una data radiocarbonica convenzionale (non calibrata) compresa tra il 1030 a.C. ed il 970 a.C., con un grado di certezza di circa il 68%.

La datazione convenzionale deve essere sempre pubblicata nelle relazioni scientifiche, in quanto, pur essendo affetta da gravi errori sistematici correggibili mediante la calibrazione, è comunque un dato sperimentale non ancora manipolato da procedure statistiche quali la calibrazione; inoltre la datazione convenzionale è confrontabile (se pur con estrema prudenza, viste le enormi differenze tecnologiche) con le datazioni effettuate prima che fossero introdotte le prime curve di calibrazione.

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

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

1.2.8. – Curve di Calibrazione

Il ritmo con cui il ^{14}C decade ($t_{1/2} = 5730$ anni) è leggermente diverso da quello calcolato da Libby ($t_{1/2} = 5568$ anni) ed usato per la datazione radiocarbonica convenzionale.

La Comunità Scientifica ha comunque deciso di calcolare una datazione radiocarbonica convenzionale che sia omogenea con le prime effettuate e di procedere in un secondo tempo alla correzione dei suddetti errori sistematici. Si confronta la datazione radiocarbonica convenzionale con una *curva di calibrazione*, ottenuta datando reperti di epoca nota: utilizzando legno ricavato da tronchi datati mediante la dendrocronologia, sono state costruite curve di calibrazione per gli ultimi 11 mila anni.

Basandosi invece sulla crescita annuale dei coralli, ci si è potuti spingere fino a circa 24 mila anni fa; ancora più in là (circa 45 mila anni) si può arrivare grazie ai depositi laminari lacustri (varve).

La calibrazione si effettua mediante software specializzati.

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

La data calibrata è da considerarsi la miglior stima della data “vera” ed è quella che si deve prendere in considerazione per trarre conclusioni storiche. Mentre la datazione radiocarbonica convenzionale viene pubblicata con un *range* di errore espresso in “ \pm anni”, con confidenza del 68%, la datazione calibrata viene in genere fornita come intervallo (*range*) di date di calendario entro il quale la data “vera” ha il 95% di probabilità di cadere (limiti di confidenza del 95%).

Le curve di calibrazione purtroppo non hanno un andamento continuo, ma procedono a “denti di sega”, per cui, ad una datazione radiocarbonica convenzionale, possono corrispondere più datazioni di calendario (calibrate): in alcuni casi sono le considerazioni storiche a far propendere per un data piuttosto che per un'altra, altrimenti occorre allargare il *range* per comprendere tutti i possibili periodi.

E' chiaro che, poichè sia la data radiocarbonica convenzionale, sia la curva stessa di calibrazione hanno un certo margine di errore, confrontando le due, gli errori si

combinano, allargando il *range* dei risultati; inoltre, desiderando una confidenza del 95% (invece del 68%), ovviamente l'intervallo si fa ancora più ampio.

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

2. – Tecniche di Diagnostica

Le tecniche diagnostiche utilizzate sono tecniche di diagnosi chimica, ottica e morfologica. Nel seguito di questo paragrafo saranno analizzate nel dettaglio tutte le tecniche di diagnosi utilizzate. Nel dettaglio vedremo:

Analisi chimiche:

Analisi effettuate al fine di determinare la composizione elementare dei campioni in esame. Sono state impiegate le seguenti tecniche di spettroscopia chimica:

- la spettroscopia a dispersione di raggi X (Energy Dispersive X-Ray EDX),
- la spettrofotometria a fluorescenza da raggi X (X Ray fluorescence XRF),
- la spettroscopia di fotoemissione a raggi X (X Ray photo electron spectroscopy XPS).

Analisi ottica mediante spettroscopie di luminescenza:

Come detto nei paragrafi precedenti alcune tra le principali tecniche di diagnostica e datazione dei reperti archeologici si basano sul fenomeno fisico della luminescenza.

In particolare in questo lavoro sono state utilizzate due tecniche diagnostiche che consentono di individuare le impurezze presenti nei materiali con sensibilità di pochi ppm:

- Catodoluminescenza (luminescenza stimolata mediante fasci elettronici)
- Fotoluminescenza (luminescenza stimolata mediante radiazione ultravioletta)

Analisi Morfologica:

Al fine di indagare e caratterizzare la morfologia dei campioni in esame sono state impiegate due tecniche di Microscopia:

- La microscopia a Forza Atomica (AFM)
- La microscopia a Scansione di Elettroni (SEM)

Analisi Petrografica per l'individuazione del litotipo

2.1. - Energy Dispersive X-ray Spectroscopy – EDX

La spettroscopia EDX consente di effettuare un'analisi chimica, qualitativa e quantitativa degli elementi chimici presenti in un campione mediante la misura dell'emissione di raggi X ottenuta mediante il bombardamento con un fascio di elettroni ad elevata energia (decine di keV).

Essa viene realizzata mediante una microsonda applicata al microscopio a scansione SEM, costituita da una finestra permeabile ai raggi X. Quando un campione viene bombardato da elettroni ad elevata energia, questi penetrano nel bulk per diversi micron e possono interagire con gli atomi contenuti in tutta la regione interessata dal bombardamento (volume di interazione). L'atomo bombardato viene eccitato ed, essendo energeticamente instabile, si diseccita tramite decadimento di un elettrone appartenente ad un orbitale superiore, il quale va ad occupare la lacuna formatasi: il salto energetico, effettuato da questo elettrone nella transizione, si traduce nell'emissione di un fotone X di energia uguale al salto stesso. Questo processo determina una lacuna in un orbitale ancora superiore, quindi si ha un'ulteriore transizione di un elettrone a questo livello rimasto libero, con emissione di un nuovo fotone X di energia diversa dal precedente e uguale a questo nuovo salto e così via. Queste transizioni danno luogo ad un insieme di raggi X distribuiti secondo uno spettro discreto di energie, dette righe caratteristiche di quell'elemento, in quanto ne riflettono la struttura atomica. Quanto maggiore sarà il numero atomico degli atomi tanto maggiore sarà l'intensità delle righe energetiche riconducibili a quel particolare elemento chimico.

Esaminando quindi i raggi X caratteristici si può risalire agli elementi presenti, ottenendo un'analisi chimica qualitativa, e alla loro concentrazione, ottenendo quindi un'analisi chimica quantitativa. L'analisi prodotta può riguardare l'intera area che in quel momento viene visualizzata al microscopio SEM, oppure, fermando la scansione del fascio elettronico, di un punto di interesse sulla superficie del campione (microanalisi) [Ogilvie R. E., 1970].

2.2. – X ray fluorescence spectroscopy - XRF

Con il termine XRF si indica la tecnica di analisi nella quale la radiazione ionizzante che provoca l'emissione della fluorescenza caratteristica è costituita ancora da raggi X. La fluorescenza a raggi X (XRF) permette l'analisi elementare qualitativa (correlata alla lunghezza d'onda dei raggi X) e quantitativa (correlata all'intensità degli stessi raggi) del campione oggetto di studio attraverso l'analisi della radiazione X da esso emessa (fluorescenza X caratteristica) in seguito all'eccitazione atomica con opportuna energia. Gli elementi indagabili sono quelli il cui numero atomico varia tra 11 e 92 (sono quindi esclusi dall'indagine elementi leggeri quali H, C, N, O, F). I vantaggi di un'analisi XRF sono la facilità di preparazione del campione, la possibilità di analizzare sia materiali conduttivi che non conduttivi, l'analisi dei liquidi e la possibilità di effettuare le misurazioni anche in aria.

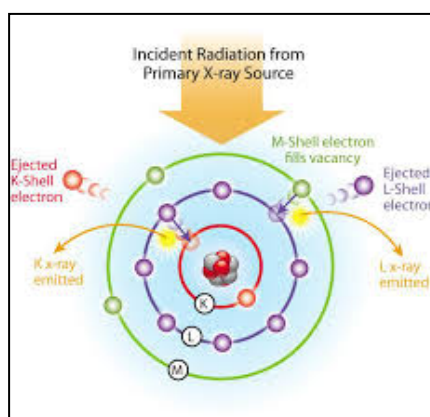


Figura 1.14. Schema produzione raggi X secondari

Quando l'atomo di un campione è esposto ad una radiazione incidente di opportuna energia vi è una certa probabilità che un elettrone sia strappato dal suo stato di energia (E_1) producendo una lacuna. Il sistema viene a trovarsi così in uno stato di non equilibrio, che può essere ristabilito quando un elettrone di un livello energetico superiore ($E_2 > E_1$) colma la lacuna formatasi liberando un fotone di energia pari alla differenza tra i due stati ($E_2 - E_1$). Il termine *fluorescenza* si riferisce al fatto che in seguito all'irraggiamento si ottiene una riemissione di radiazione con lunghezza d'onda maggiore di quella incidente. La radiazione di fluorescenza emessa da un elemento chimico presenta uno spettro caratteristico con righe ad energie note e tabulate, che dipendono dal suo spettro di livelli energetici e che lo rendono in linea di principio riconoscibile da ogni altro elemento. Le

energie generalmente utilizzate (decine di keV) coinvolgono quasi esclusivamente gli elettroni di core.

2.3. - X-Ray Photoelectron Spectroscopy – XPS

La spettroscopia di fotoemissione a raggi X (XPS) è parte della famiglia delle tecniche ESCA (Electron-Spectroscopy for Chemical Analysis) in quanto permette la determinazione non solo delle specie chimiche presenti, ma anche della natura dei legami nei quali sono coinvolti, mediante l'analisi della posizione (Chemical Shift) dei picchi fotoelettronici rispetto ai valori tabulati riferiti alle pure specie atomiche. L'XPS si basa sull'analisi dell'energia degli elettroni emessi da un solido colpito da raggi X.

L'XPS è basata sull'*effetto fotoelettrico*: un fotone, di energia ben definita $h\nu$, colpendo un materiale solido, penetra nella superficie e viene assorbito da un elettrone. Se il fotone ha un'energia sufficientemente alta, l'elettrone eccitato emergerà dalla superficie con un'energia cinetica approssimativamente pari a:

$$E_K = h\nu - E_B - \phi_S \quad (28)$$

Dove ϕ_S rappresenta la funzione lavoro del solido, E_B l'energia di legame dell'elettrone nel solido, ed $h\nu$ l'energia della sorgente dei raggi X.

Dall'equazione (28) è possibile dedurre che, misurando l'energia cinetica (E_K) degli elettroni emessi, è possibile risalire all'energia di legame E_B

$$E_B = h\nu - E_K - \phi_S \quad (29)$$

Dalla descrizione dell'effetto fotoelettrico, la distribuzione di energia degli elettroni fotoemessi rappresenta in maniera diretta la distribuzione degli stati elettronici della superficie del solido.

Lo *spettro fotoelettronico* può essere quindi interpretato come una riflessione del diagramma degli orbitali: ogni banda dello spettro fotoelettronico corrisponde alla ionizzazione di un singolo orbitale e ogni orbitale occupato con energia di legame inferiore ad $h\nu$ dà origine ad una banda nello spettro.

Un elettrone eccitato dalla radiazione, se possiede un'energia tale da superare la barriera della funzione lavoro ϕ_s , nel raggiungere la superficie interagisce necessariamente con la materia circostante. Gli elettroni, aventi un'energia cinetica compresa tra 10 e 1000 eV, subiscono all'interno del solido diversi processi di diffusione, così che il loro cammino libero medio λ risulta dell'ordine di 10 Å. Quanto descritto evidenzia come la natura delle analisi XPS faccia di questa tecnica uno strumento privilegiato ai fini dello studio delle superfici.

Tra i processi di diffusione riportiamo lo *scattering da fonone*, che può influenzare la direzione dell'elettrone in uscita dal solido anche se la variazione di energia associata è piccola (alcuni meV) ed il processo può considerarsi quasi-elastico; lo *scattering anelastico*, con associata perdita di energia, che può avvenire o attraverso la creazione di coppie elettrone-lacuna o attraverso la generazione di un'oscillazione elettronica collettiva (plasmone). Naturalmente anche gli elettroni diffusi anelasticsearchamente, se possiedono sufficiente energia, possono uscire dal solido, dando origine ad un segnale di background nello spettro di fotoemissione. Considerando gli effetti di interazione elettrone-materia bisogna mettere in evidenza che ciò che si misura realmente è la differenza in energia tra lo stato iniziale ad n elettroni e lo stato finale ad $(n-1)$ elettroni, nella quale sono inclusi tutti gli effetti di correlazione tra gli elettroni di rilassamento, che nella approssimazione ad un elettrone sono stati trascurati.

$$E_B = E_f(n - 1) - E_i(n) \quad (30)$$

Quando a seguito della fotoionizzazione viene creata una buca di *core*, gli elettroni vicini per schermare la stessa, subiscono un processo di rilassamento energetico verso energie più basse, rendendo così disponibile all'elettrone fotoemesso una certa quantità di energia. Esistono due processi ai quali attribuire la perdita di energia cinetica degli elettroni fotoemessi. Il primo è un processo intrinseco in cui la perdita di energia avviene durante la fotoemissione e può essere attribuita all'eccitazione dello ione finale; l'altro è legato alla possibilità di avere perdita di energia durante il processo di trasporto dell'elettrone fotoemesso nel solido; in questo caso l'elettrone può subire diversi processi di diffusione, nei quali vengono create coppie elettrone-vacanza o eccitazioni di plasma che danno origine alle *code* nei picchi adiabatici o ai satelliti dovuti ai plasmoni.

Le singole strutture presenti in uno spettro XPS possono quindi essere così classificate:

Perdite Plasmoniche: in questo caso nello spettro fotoelettronico compariranno alcuni satelliti, ad energia di legame inferiore a quella del picco adiabatico.

Picchi Auger: quando un atomo è ionizzato attraverso la creazione di una buca su un livello energetico relativamente interno (ad esempio livello K), per effetto di un fotone incidente come nel caso dell'XPS, lo ione può perdere parte della sua energia potenziale, tramite diseccitazione attraverso un elettrone che transisce da un livello più alto (ad esempio L_2) alla lacuna. Tale processo rende disponibile una quantità di energia che può essere sufficiente ad emettere un elettrone dallo stesso livello oppure da un livello ancora più esterno (L_3) (processo noto come effetto Auger). Si noti che nel processo Auger, l'energia cinetica E_K dell'elettrone emesso è sempre la stessa, qualunque sia l'energia dei fotoni incidenti, in quanto E_K è una quantità definita attraverso i valori delle energie dei livelli del campione. Questo permette di individuare, in uno spettro XPS, i picchi Auger quando si ha a disposizione più di una sorgente di fotoni.

Chemical shift: atomi dello stesso elemento legati ad atomi diversi presenti in un solido danno origine a picchi provenienti dallo stesso livello con energie di legame diverse.

2.4. – Catodoluminescenza – CL

La catodoluminescenza (CL) è l'emissione di luce da parte di un determinato materiale nel momento in cui viene bombardato da un fascio di elettroni incidenti (raggi catodici) (figura 1.15). Eseguire una misura in catodoluminescenza in un solido fornisce lo spettro di luminescenza dal quale si possono derivare informazioni sulle proprietà fisiche del solido stesso.

I meccanismi che portano all'emissione di fotoni nei materiali inorganici sono simili per i differenti tipi di energie di eccitazione. L'eccitazione attraverso un fascio elettronico, solitamente porta all'emissione di luce da parte di tutti i meccanismi di luminescenza presenti nel materiale indagato. Ad esempio, i centri di eccitazione-diseccitazione possono essere stimolati per collisione diretta o tramite un trasferimento di energia risonante da un coattivatore.

Nel momento in cui gli elettroni colpiscono il campione cedono la loro energia agli atomi di cui il campione è costituito. Lo studio tramite CL può fornire informazioni risolte in profondità, variando l'energia del fascio elettronico.

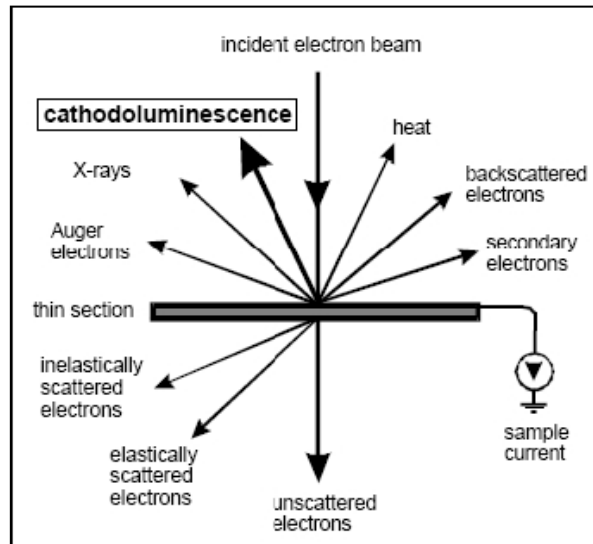


Figura 1.15. Fenomeni di interazione radiazione-materia.

In generale si possono usare energie fino a 100 KeV senza produrre danni nelle disposizioni atomiche. La CL permette di sondare le proprietà dei materiali con una risoluzione spaziale di circa 1 μm . La spettroscopia di CL per esempio può essere utilizzata per l'identificazione dei centri di luminescenza, per misurarne la concentrazione e la distribuzione, e per determinare la composizione di un materiale; dalla mappa della CL del materiale si può misurare la concentrazione e la distribuzione dei difetti [Pingitore, V. 2008/09].

2.5. – Fotoluminescenza - PL

La tecnica della fotoluminescenza è utilizzata per la diagnostica dei reperti archeologici, essa consente, infatti, di individuare i minerali presenti sulla superficie dei reperti stessi in modo da visualizzare la presenza di eventuali patine o difetti estrinseci al materiale stesso. I principi fisici su cui si basa sono identici a quelli già descritti precedentemente nei paragrafi su luminescenza e termoluminescenza l'unica differenza va individuata nella diversa tecnica di eccitazione del materiale che viene effettuata tramite

bombardamento fotonico. Lo studio degli spettri consente di ricostruire i livelli di trappola e centri di luminescenza e da questi risalire alle impurezze intrinseche o estrinseche presenti nel materiale e quindi all'individuazione delle molecole e dei minerali presenti. Al contrario della termoluminescenza questa tecnica fornisce informazioni locali e non sull'intero campione (l'analisi è, infatti, limitata alla zona colpita dal fascio di fotoni). Inoltre, la sua sensibilità è elevatissima, ed è in grado di determinare la presenza di difetti fino ad un livello di 0.1 ppm (è infatti correntemente utilizzata in petrografia per stabilire la purezza delle gemme).

2.6. - Microscopio Elettronico a Scansione - SEM

L'uso della microscopia elettronica a scansione consente di determinare la composizione chimica del materiale ma viene anche impiegata per lo studio morfologico delle superfici. Questa tecnica permette inoltre di ricavare informazioni sulla topografia del campione in esame, evidenziandone la tessitura (fino a poche centinaia di nm) e la morfologia. Tale strumento è in grado di fornire immagini molto realistiche del campione in esame, caratterizzate da un alto grado di definizione e richiamando la sua forma tridimensionale, ciò indica che particolari molto vicini tra di loro possono essere esaminati ad alti ingrandimenti. Questo perché è uno strumento che impiega onde elettroniche che presentano un potere di risoluzione maggiore e un valore di ingrandimento superiore rispetto ad un microscopio ottico.

Un cannone elettronico contenente un filamento di tungsteno (catodo) posto nel vuoto ed attraversato da una corrente diviene incandescente ed emette elettroni. Il sistema di vuoto viene ottenuto usando le pompe turbo molecolare e rotativa. Gli elettroni, per mezzo di lenti elettromagnetiche, vengono accelerati e focalizzati in un fascio sottilissimo; la posizione d'impatto del fascio sulla superficie del campione, e quindi la scansione dell'area, è conseguita mediante l'uso di bobine di deflessione controllate elettronicamente. Il porta campioni che si trova all'interno della camera può essere mosso nelle tre dimensioni (x,y,z) e la sua rotazione consente di esaminare il campione in ogni punto. Il campione è sotto alto vuoto (10^{-5} Torr), onde evitare che l'aria impedisca la produzione del fascio, e deve essere conduttivo (oppure metallizzato), altrimenti produce cariche elettrostatiche che disturbano la rivelazione degli elettroni secondari. L'immagine

infatti viene formata non dagli elettroni che attraversano il campione, ma da questi (secondari), emessi punto per punto dalla superficie del campione colpita dal fascio di elettroni (primari). La postazione di controllo comprende un computer interfacciato con lo strumento, e tutte le periferiche connesse. Lo strumento presenta diversi tipi di detector che separano i segnali emessi dalla superficie del campione, ogni detector discrimina un solo segnale, amplificandolo e inviandolo sul monitor.

L'immagine ottenuta è un'immagine morfologica, formata dagli elettroni secondari emessi punto per punto dalla superficie dell'oggetto.

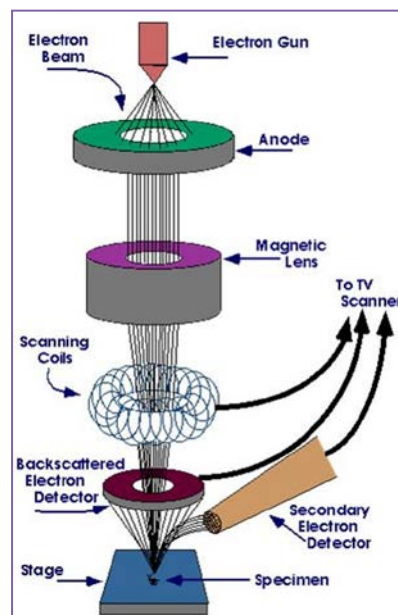


Figura 1.16 - Schema SEM

Il fascio elettronico ad alta energia (20eV) interagendo con la superficie del campione genera una serie di segnali:

- *Elettroni secondari (SE)*: provengono da una profondità di pochi nm, sono a bassa energia e sono emessi prevalentemente per effetto Auger. L'urto di un elettrone primario crea un vuoto elettronico in una banda interna del solido: questa banda può essere colmata per decadimento di un elettrone da una banda superiore, con trasferimento dell'energia liberata, ad un elettrone che può così essere espulso dal solido. Gli elettroni secondari forniscono informazioni sulla topografia delle superfici e sulla distribuzione di campi elettrici o magnetici. L'immagine fornita da tali elettroni appare in rilievo.

- *Elettroni retro-diffusi (BSE)*: derivano dalle interazioni elastiche del fascio primario con i nuclei degli atomi del campione, e sono a più alta energia. Questi elettroni consentono di ottenere informazioni riguardo al numero atomico medio della zona di provenienza, alla struttura cristallina e alla topografia del campione. Le immagini ottenute da questo tipo di elettroni consentono di ottenere il cosiddetto contrasto di fase, ovvero la distribuzione spaziale delle varie fasi presenti nel campione. La quantità degli elettroni BSE dipende, a parità di energia degli elettroni incidenti, dal numero atomico medio del campione. Sapendo ciò è possibile analizzare materiali compositi, dove la diversità di numero atomico viene visualizzata con diverse tonalità di grigio: le regioni dei campioni emettono tanto più elettroni retro-diffusi quanto maggiore è il loro numero atomico medio e perciò appaiono più chiare nelle immagini.
- *Raggi X*: sono prodotti dalla fluorescenza e sono caratteristici degli elementi che compongono il campione. L'intensità di queste radiazioni caratteristiche è proporzionale alla concentrazione dell'elemento nel campione. La microanalisi ai raggi X dà informazioni specifiche sulla composizione degli elementi del campione, in termini di quantità e distribuzione (vedi EDX).

2.7. - Microscopio a Forza Atomica – AFM

Il microscopio a forza atomica è un membro della famiglia di microscopi genericamente indicata con l'acronimo SPM (Scanning Probe Microscopes o microscopi a scansione di sonda). Gli SPM costruiscono un'immagine del campione attraverso l'interazione di una sonda con gli strati atomici superficiali, la cui distanza tra la superficie da studiare e la sonda è dell'ordine dei nm; un appropriato trasduttore trasforma le variazioni delle proprietà di superficie del campione in segnale elettrico.

La scansione avviene per linee in una sola direzione: Fast Scan Direction. Ogni linea è suddivisa in punti che rappresentano il luogo esatto dove la sonda effettuerà la misura della superficie del campione. Il set di punti di scansione per linea varia da 64 a 512 (in alcuni sistemi fino a 1024). Dopo aver finito di scorrere la linea, lo scanner torna indietro e si sposta in direzione ortogonale.

E' possibile, quindi, variare:

- La dimensione della scansione (scan size) che agisce sulla risoluzione delle immagini
- L'angolo di scansione (scan angle) che permette di controllare l'angolo con cui la punta si muove sulla superficie del campione, consente di ridurre gli artefatti associati alla geometria della punta
- La velocità di scansione (scan rate) che determina il numero di linee che vengono sottoposte a scansione per secondo.

Un sistema di *feedback* consente non solo di misurare le forze che si sviluppano tra superficie del campione e punta, ma anche di regolarle, consentendo così l'acquisizione di immagini con valori molto bassi di interazione atomica. Permette infatti di tenere la punta in condizioni di "forza costante" (per acquisire informazioni sulla forza di interazione tra la superficie del campione e la punta) o di "altezza costante" (per acquisire informazioni sulle variazioni in altezza del campione). Nella misura ad "altezza costante" la tensione misurata è proporzionale alla forza necessaria affinché la distanza tra superficie del campione e punta sia sempre costante. Il risultato dell'osservazione consiste nella produzione di una matrice tridimensionale (x,y,z) della superficie che è stata oggetto di scansione. Le prime due coordinate forniscono informazioni monodimensionali del campione, la terza fornisce la misura delle altezze (distanza tra la superficie del campione e punta). La micro-topografia effettiva del campione è ricostruita elaborando le informazioni riguardanti la modalità di movimento relativo tra campione e punta, e i risultati puntuali sulla distanza campione-punta. In base alla modalità di interazione della punta con la superficie del campione è possibile impiegare l'AFM con diverse modalità, *contact*, *no contact* e *tapping*. Quella da noi impiegata è la modalità *tapping*.

La modalità *tapping* è una variante del modo *no contact*, utile per ottenere immagini di superfici che su grandi aree presentino grandi variazioni nella topografia. In questo caso la leva che vibra è più vicina al campione e durante l'oscillazione la punta tocca il campione.

Questa modalità prevede che tra punta e superficie del campione si mantenga una distanza compresa tra 5 e 15 nm, in cui è affinata l'oscillazione applicata alla micro-leva che sostiene la punta. Consente di produrre immagini micro-topografiche di elevata risoluzione, e supera i problemi relativi alle forze di attrito, di adesione ed elettrostatiche che si stabiliscono tra punta e superficie, in quanto l'ampiezza di oscillazione della leva cambia in risposta alla distanza punta-campione. Suddetta modalità è normalmente

impiegata in ambiente atmosferico applicando al cantilever una oscillazione prossima, anche se minore, a quella di risonanza mediante un sistema piezoelettrico, in modo che l'oscillazione cresca man mano che la leva si avvicina alla superficie del campione. L'ampiezza della oscillazione della punta, in questo modo, è di circa 20 nm. La frequenza con cui la punta si muove durante la scansione della superficie del campione varia tra 50 e 500 kHz. La misura inizia con la punta non in contatto con il campione. Una volta posta in oscillazione la punta si avvicina progressivamente alla superficie fino a quando non inizia il contatto ciclico. Da tale momento in poi la misura delle variazioni di oscillazione, indotte dalle proprietà di superficie del campione, consente di produrre l'immagine della superficie.

2.8. - Analisi petrografica al Microscopio Ottico

L'analisi petrografica in sezione sottile, consente di ottenere informazioni sulla composizione mineralogica e petrografica dei campioni lapidei naturali e artificiali, e sul loro stato di conservazione. Queste misure consentono, infatti, di chiarire i processi d'alterazione dei litotipi, mediante l'identificazione di composti chimici formati in seguito al degrado. Lo studio al microscopio ottico in luce polarizzata trasmessa, non ha come solo fine quello di ottenere immagini ingrandite di una sezione sottile, ma grazie alle sue peculiari caratteristiche, consente di effettuare vere e proprie misurazioni relative alle proprietà ottiche dei minerali. Viene dunque osservata la sezione sottile appositamente preparata e viene condotta l'analisi petrografica. Questa analisi ci fornisce una importante serie di informazioni riguardanti lo scheletro e la matrice del reperto stesso, e quindi sulle dimensioni e sulla distribuzione dei clasti presenti, ma anche sull'omogeneità e porosità del legante di fondo. In particolare lo scheletro è la componente scarsamente reattiva durante la cottura; i materiali tipici dello scheletro sono quarzo, feldspati, miche, e comprende anche la frazione detritica e sostanze sgrassanti; mentre la matrice è costituita dai minerali argillosi con funzioni di "legante".

3. – Tecniche di Pulitura

In questo paragrafo saranno illustrate alcune tra le principali tecniche di pulitura applicate a reperti costituiti da materiali naturali e/o artificiali, con riferimento all'applicazione delle tecniche sia su singoli oggetti che su strutture di grandi dimensioni come pavimentazioni, di interesse per i siti analizzati in questo lavoro.

Uno degli scopi di questo lavoro è verificare se le tecniche di pulitura ed in particolare quelle tecniche di restauro che danno luogo a riscaldamenti locali della superficie possano in qualche modo inficiare il processo di datazione, in modo da poter suggerire agli operatori del settore l'ordine di lavoro restauro-datazione-diagnostica.

Nel seguito vedremo le principali tecniche di pulitura con particolare attenzione alla tecnica di ablazione laser che può generare problemi di riscaldamento locale del reperto ed inficiare i processi di datazione per termoluminescenza.

Lo scopo della pulitura è la rimozione di quanto è dannoso per il materiale ovvero sali solubili, incrostazioni scarsamente solubili o insolubili, stratificazioni di materiali estranei, vegetazione infestante, deiezioni animali, rispettando non solo le policromie e patine naturali, ma anche lo strato più superficiale del materiale lapideo (Normal 20/85). La pulitura è una delle operazioni più critiche dell'intervento di conservazione.

In seguito verranno confrontate le due tecniche di pulizia per micro-sabbatura a secco e ablazione laser (quest'ultima sperimentata sia in ambiente subacqueo che aereo) al fine di verificarne e confrontarne l'efficacia sui reperti lapidei e ceramici, che di verificare le possibili influenze che queste tecniche di pulitura possono avere sulla diagnostica effettuata in situ che sulla datazione per termoluminescenza dei materiali [Barone, P., et al. 2013; Stranges, F., et al. 2013].

3.1. – Laser Ablation - LA

La tecnica di pulizia per ablazione laser rappresenta il contributo più importante della fisica alla conservazione del Patrimonio culturale. Nonostante le opere pionieristiche risalenti ai primi anni '70, questa tecnica ha iniziato a essere utilizzata sistematicamente solo a partire dagli anni '90 con i restauri di opere lignee, in pietra e in bronzo tra cui ricordiamo il fregio occidentale del Partenone, il San Matteo di Lorenzo

Ghiberti, gli affreschi su legno di Santa Maria della Scala a Siena (fig.29), il bronzo etrusco arringatore ed il Davide di Donatello [Siano, S., et al. 2012].

Il termine ablazione è un processo di rimozione di materiale dalla superficie di un oggetto mediante processi di vaporizzazione ed erosione. Il set-up sperimentale consiste in un laser pulsato e un set di ottiche che hanno il compito di focalizzare il fascio in prossimità di un target. L'andamento dei meccanismi del processo in esame è, ad oggi, ancora oggetto di studio a causa della loro complessità, per cui non esiste un modello che descriva il processo nella sua interezza. Il modello più probabile e accettato prevede che l'ablazione laser su *bersaglio*, inizi con l'assorbimento dei fotoni incidenti da parte del target con conseguente produzione di calore e fotoionizzazione dell'area irradiata (dello spessore di pochi micron) fino all'evaporazione di un sottile strato del materiale e piccoli frammenti solidi. Nell'istante successivo all'impulso si forma la nube di plasma detta plume (una nube costituita da atomi, molecole, elettroni, ioni, particelle solide e parti di materiale fuso) di materiale ablato [S.E., Black Editor, *Laser Ablation*, 2011]. La natura dei meccanismi indotti dalla radiazione laser in solidi trasparenti (isolanti o dielettrici) e assorbenti (metalli e semiconduttori) è determinata, per la gran parte del processo, dall'accoppiamento dei parametri del laser:

- durata dell'impulso τ_L
- lunghezza d'onda λ_L
- Fluence o fluenza (energia incidente per unità di superficie)

Tra questi parametri la fluenza e la durata dell'impulso sono quelli che influiscono sulla morfologia del materiale espulso.

Il processo di ablazione inizia poche decine di picosecondi dopo l'irradiazione laser e la nube di plasma permane per decine di nanosecondi ma variando la durata dell'impulso si possono ottenere risposte diverse nel processo finale di ablazione.

Se l'impulso è dell'ordine dei nanosecondi la nube di plasma permane per un tempo pari a circa due volte la durata dell'impulso, quindi il materiale viene ablato mentre è ancora presente l'impulso portando a generare un'espansione della nube di plasma che assorbendo parte della radiazione incidente si riscalda nuovamente, favorendo l'omogeneizzazione del materiale espulso in termini sia di forma che dimensioni. Se l'impulso è della durata di femtosecondi o picosecondi, l'impulso e la nube si formano in tempi separati, il meccanismo dominante è la boiling explosion e il materiale espulso è di dimensioni maggiori e meno omogenee. Un altro parametro importante è la scelta

della lunghezza d'onda del laser. Infatti la radiazione laser che opera nel UV-Visibile può essere assorbita pienamente dal campione e inficiare i processi di datazione e diagnostica ottica. Parte di questo lavoro è finalizzato al monitoraggio ed al controllo di questi effetti come sarà mostrato nel capitolo quarto.

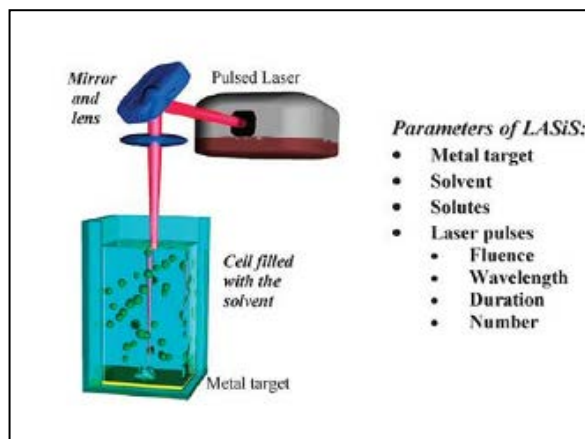


Figura 1.17 - Tipico apparato sperimentale per la realizzazione dei processi di Laser Ablation

3.2. - Micro-sabbiatura

La pulitura meccanica dei materiali lapidei viene utilizzata per la rimozione dei sali solubili o insolubili, delle stratificazioni di materiali vari applicati intenzionalmente e non idonei o non più funzionali, della vegetazione infestante rispettando non solo policromie e patine naturali, ma anche lo strato più superficiale del materiale lapideo.

Essa viene effettuata mediante le seguenti tecniche:

- Mini-sabbiatura.
- Micro-sabbiatura.
- Micro-scalpelli, bisturi.

Con il termine micro-sabbiatura viene in genere indicata una metodologia che consiste nello spruzzare del materiale lapideo direttamente sulla superficie da pulire. Le variabili che determinano il risultato finale sono molteplici; vanno dalla pressione usata, alla dimensione dell'ugello, al tipo di inerte che può essere sabbia silicea o quarzifera, o un inerte vegetale, alla granulometria dell'inerte stesso. La sabbiatura, quindi, può dare

risultati sorprendentemente validi, come estremamente distruttivi a seconda di come viene applicata.

La mini-sabbiatura e la micro-sabbiatura sono tecniche che sfruttano lo stesso principio della sabbiatura ma sono molto meno distruttive perché vengono praticate a pressioni basse (da 0,5 a 4 atm all'uscita del compressore). Aria e sabbia vengono miscelate anziché nella sabbiatrice, direttamente nella "pistola". La granulometria può arrivare fino alle decine di micron.

La tecnica della Micro-sabbiatura è attualmente utilizzata nel restauro delle parti in muratura di numerosi edifici di pregio (Duomo di Milano, progetti dell'expo 2015 di Milano [<http://www.milanoneicantieridellarte.it/interventi/600-700/600-700-elenco/>; <http://www.expo2015.org/>]).

DESCRIZIONE DEI MATERIALI E DEGLI APPARATI STRUMENTALI

1. - I materiali

I reperti archeologici utilizzati nel corso di questa tesi appartengono a tre tipologie diverse. Per ognuno di essi è stata utilizzata la tecnica di datazione più indicata per il tipo di materiale e le tecniche diagnostiche che meglio si adattavano sia al materiale costituente che allo stato dei reperti stessi.

Nel seguito di questo paragrafo si vedrà prima un'analisi dei Siti archeologici di provenienza dei reperti e poi una descrizione del tipo di materiale costituente i vari reperti utilizzati indicando le caratteristiche fisiche e chimiche che individuano il particolare tipo di reperto e consentono di scegliere le tecniche di datazione e diagnostiche più adeguate.

1.1. - I reperti archeologici

I reperti utilizzati in questo lavoro provengono da diversi Siti archeologici, tutti localizzabili nel territorio calabrese, ma con caratteristiche storico-urbanistiche peculiari e diverse. I campioni ossei utilizzati per la datazione con la tecnica del Radiocarbonio provengono dagli scavi archeologici dell'area delle Terme di Caronte di Lamezia Terme. I materiali ceramici e lapidei utilizzati per la datazione con la tecnica della Termoluminescenza, provengono, invece, dal *Museo Archeologico di Lamezia Terme*, dalla *Chiesa di Sotterra* a Paola e da elementi strutturali di edifici posti nel territorio cosentino. Per tutti i reperti si è cercato sia di rispondere a domande poste dagli archeologi sia di individuare le migliori tecniche di datazione e diagnostica per il singolo reperto.

1.1.1. - I campioni ossei della Chiesa dei SS. Quaranta Martiri, Terme di Caronte, Lamezia Terme

La Chiesa dei SS. Quaranta Martiri si trova all'interno delle Terme in Località Caronte nel Comune di Lamezia Terme (Catanzaro).



Figura 2.1. Complesso termale di "Caronte", Lamezia Terme



Figura 2.2. Facciata della Chiesa dei Santissimi Quaranta Martiri

La Chiesa rappresenta l'unica testimonianza di un antico culto, studiato soprattutto negli aspetti storici e topografici, che affonda le radici nella storia medievale del territorio.

Della struttura, un piccolo edificio a pianta rettangolare (m 7,30 x 10,91) orientato ad Est, rimane il prospetto principale (Fig. 2.2) caratterizzato da un ingresso rettangolare sormontato da una nicchia ad arco, ai lati della quale si trovano due piccoli rosoni circolari. La tecnica costruttiva, insieme allo stile della facciata permettono di collocare questa fase della Chiesa in un periodo molto tardo (XIX secolo) e costituiscono un intervento successivo in questo edificio caratterizzato da una storia molto più antica [Donato, E., 2012; Donato, E., 2004; Donato, E., 2002].

Al momento degli scavi la Chiesa si presentava senza copertura e con i muri perimetrali parzialmente crollati (ancora visibile era invece, sul pavimento in malta, l'altare in muratura, anch'esso riconducibile alle fasi più recenti dell'edificio), praticamente scomparsa la parte Est, collegata almeno nelle ultime fasi, al complesso termale, interessata negli anni passati, da uno sbancamento meccanico che, asportando gli strati e le strutture più tarde, aveva messo in luce resti delle fasi medievali. In quella circostanza, in particolare, erano venute alla luce resti dell'abside e una serie di tombe. Gli scavi archeologici, condotti nell'ambito di un progetto di valorizzazione e ristrutturazione della parte più antica del complesso termale, hanno permesso di

individuare, al di sotto del pavimento della Chiesa, una complessa stratificazione compresa tra VI-VII e XVIII secolo, evidenziando l'importanza e la continuità del culto in questa particolare zona del lametino nei secoli (da non sottovalutare il legame con gli aspetti terapeutici dell'acqua sulfurea). La Chiesa dei Santi Quaranta Martiri è al momento l'unico contesto archeologico altomedievale dell'area.

La stratificazione fino ad ora individuata è costituita principalmente da tre fasi così distinte:

- Prima fase (VI-VII secolo): corrisponde ai resti di una piccola Chiesa, più piccola di quella attuale, della quale rimangono i resti dei muri perimetrali Nord e Sud. La chiesetta era circondata da una serie di tombe, situate immediatamente all'esterno. Di queste tombe alcune sono foderate da grossi laterizi romani reimpiegati, una è terragna, altre, probabilmente, erano ricavate nel banco roccioso, affiorante soprattutto sul lato Ovest della struttura.
- Seconda fase (XI-XIV secolo): La fase successiva rinvenuta negli scavi si riferisce alla realizzazione di una chiesa più grande che oblitera quella precedente, tagliando una serie di tombe disposte intorno alla chiesetta più antica. Si tratta di un edificio a pianta rettangolare internamente organizzato in tre navate separate da grossi pilastri rettangolari, con abside semicircolare sporgente, e due nicchie laterali ricavate al termine delle due navatelle.



Figura 2.3. Particolare del lato Sud della chiesetta altomedievale rinvenuto nel corso dello scavo.

- Terza fase (XVII secolo): la chiesa viene completamente ricostruita perdendo l'aspetto medievale, ma, a giudicare dalle sepolture rinvenute, il sito è ancora un punto di riferimento molto importante nella zona.

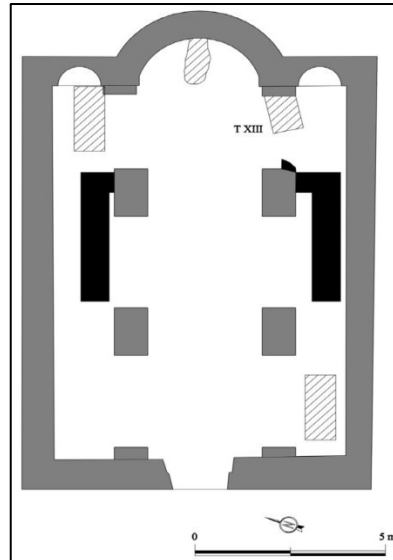


Figura 2.4. Planimetria schematica della Chiesa con indicazione delle principali fasi edilizie. Prima fase (in nero) VI-VII secolo; seconda fase (grigio) post XI secolo. La costruzione della chiesa più grande (databile genericamente prima del XIV secolo) oblitera la fase precedente tagliando una serie di tombe (in tratteggio) disposte intorno alla chiesetta più antica. Una di queste tombe (XIII) ha restituito la bottiglia in vetro.

I campioni analizzati appartengono a tre tombe che si trovavano in diversi strati stratigrafici e sono stati così nominati:

- CAR_T1 : è una tomba “terragna”, il cui scheletro è stato tagliato a metà dalla costruzione di una fase successiva della Chiesa;
- CAR_T5 : è una tomba che appartiene alle fasi post-medievali della Chiesa;
- CAR_T13: è una tomba “a cassa”, ricavata tagliando parzialmente la roccia e coperta da grossi laterizi romani.

Per l'evidenza archeologica data dalla posizione stratigrafica, dalla tipologia della sepoltura e dai materiali trovati, si può ipotizzare per le tre tombe la seguente datazione:

- Tomba 1: la stratigrafia fornisce una “cronologia relativa” e la datazione archeologica ipotizzata è anteriore al XII secolo;
- Tomba 5: presenta un 'tesoretto' di monete databili, ad una prima analisi numismatica, al XVII secolo;
- Tomba 13: è databile al VI secolo (Fig. 2.5); è stata rinvenuta nell'angolo Sud-Est della chiesa attuale, sotto la complessa stratificazione dei vari rifacimenti

medievali e post-medievali. Priva di copertura, verosimilmente asportata nelle fasi successive, era realizzata in parte sagomando il banco roccioso rivestito poi di laterizi, in parte con una spalletta in muratura, sempre con gli stessi laterizi di reimpiego, e conservata in parte dalla costruzione. Non esistono elementi per valutare la presenza di tombe all'interno della chiesa in questa fase, a causa delle sovrapposizioni delle fasi successive della chiesa medievale. Il taglio, che ha interessato la parte terminale, ha tranciato anche gli arti inferiori dello scheletro 13 di un individuo adulto, di sesso maschile, in posizione supina e in giacitura primaria. La tomba ha restituito un unico elemento di corredo, costituito da una bottiglia in vetro molto sottile, soffiato e modellato, apoda, con fondo rientrante, corpo globulare solcato da costolature oblique. Sebbene non frequentissima in analoghi contesti altomedievali calabresi, la bottiglia rispecchia la cronologia che emerge dalla tipologia delle tombe e dei materiali in essi rinvenuti e può essere datata tra VI e VII secolo [Donato, E., 2012].



Figura 2.5. Tomba 13 nel corso dello Scavo

1.1.2. – Le Ceramiche del Museo Archeologico Lametino

Il «Museo Archeologico Lametino» si trova nel *Complesso Monumentale di San Domenico*, Lamezia Terme (Catanzaro). L'esposizione delle sale è articolata in tre sezioni distinte: Preistoria; Età Classica; Età Medioevale [Purri, R., 2007; Purri, R., 2011].



Figura 1.6. Sala espositiva del Museo Archeologico di Lamezia

La sezione Preistorica documenta la frequentazione umana in Calabria fin dai tempi remotissimi [Spadea, R., 2002]. Vi sono esposti i più antichi strumenti utilizzati dai primi cacciatori paleolitici che abitarono la regione. Inoltre sono esposti i segni della presenza di agricoltori neolitici nella *Piana Lametina* (*Casella di Maida, Acconia, San Pietro Lametino*), a partire da 7500 anni fa.

Per quanto riguarda i campioni neolitici, in generale, la maggior parte dei ritrovamenti è concentrata in alcune zone della regione: la piana di Sant'Eufemia, il territorio intorno a Nicotera e la zona di Crotona. La ceramica nel neolitico compare nel sud alla fine del VII – inizi del VI millennio a.C., mentre la corrente della ceramica impressa, che portò all'avvio della civiltà neolitica nel sud Italia, comparve nel VI–V millennio a.C.. L'individuazione di abitati neolitici nel territorio lametino risale ai primi anni '70, grazie agli scavi effettuati dall'archeologo americano Ammerman nella *Piana di Curinga*, dove sono venuti alla luce testimonianze di una particolare cultura neolitica.

Ammerman attribuì l'origine degli insediamenti neolitici lametini sia alla presenza di requisiti naturali favorevoli all'agricoltura sia all'ubicazione lungo la rotta dell'ossidiana dalle Eolie fino all'Adriatico [Cingari, G., 1987].

Numerosi sono i frammenti di manufatti neolitici d'argilla rinvenuti nel Lametino e riferibili a contenitori utilizzati quotidianamente per l'alimentazione. La ceramica di questa fase del neolitico antico è sempre decorata ad impressioni ma i motivi decorativi risultano molto elaborati e variamente disposti sulla superficie del vaso, fatte con le mani o mediante altri strumenti (conchiglie, pezzi di legno, ossa, selce, ecc.). Questo tipo di decorazione è peculiare della “*Cultura di Stentinello*”, diffusa nella Sicilia orientale, Lipari compresa, e nella Calabria centro meridionale. Gli avanzi neolitici di Piana di Curinga, risalenti al V millennio a.C., sono considerati testimonianza di frequentazioni umane di cultura “*Stentinelliana*” [Purri, R., 2011]. L'aggettivo deriva dalla località siciliana di Stentinello (Siracusa), dove nel 1890 lo studioso Paolo Orsi individuò gli avanzi di un villaggio neolitico, caratterizzato da una ceramica di stile nuovo.



Figura 2.7. Principali siti di ritrovamento dei reperti

I campioni analizzati provengono da reperti di differenti zone di Curinga (CZ), come:

- Località Terravecchia (i campioni sono denominati TER n° 1, 2, 3 e 4);
- Località Suveretta (il campione è denominato SUV n°5);
- Località Romatisi (il campione è denominato ROM n°6).

I reperti neolitici sono tutte ceramiche impresse e, in prima analisi, hanno una miscela marrone scuro ed un tipo di argilla più o meno purificata. [Purri, R., 2007; Purri, R., 2011] (fig.2.9).



Figura 2.8. Immagine della Piana di Curinga.

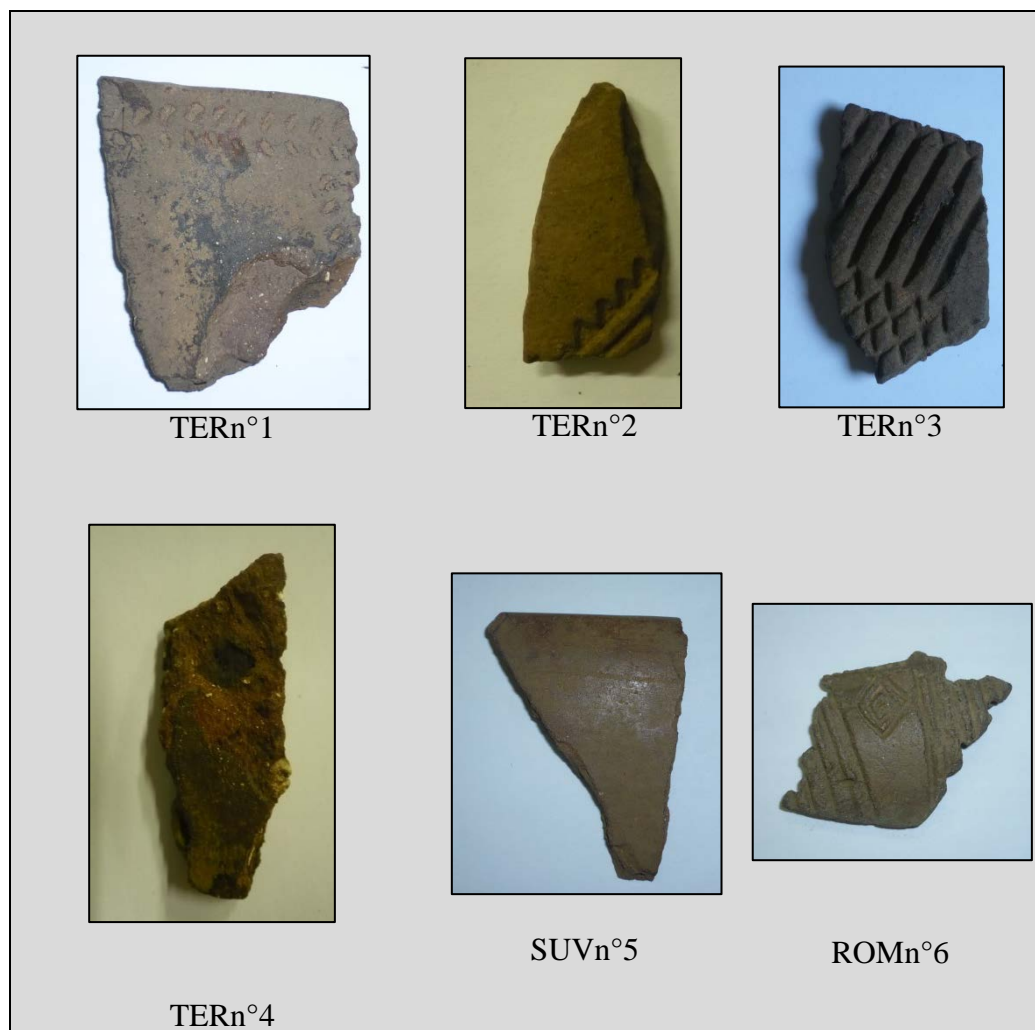


Figura 2.9. Immagini dei campioni neolitici.

La Sezione Medievale è dedicata ai reperti del “*Castello di Nicastro*”, dell’ “*Abbazia di Santa Maria di Sant’Eufemia*” e di *Sorianello* (fig. 2.10) che, sono stati trovati durante gli scavi archeologici, condotti dalla *Sovrintendenza della Calabria* fin dal 1993 e, successivamente, nel 2006.

- Il *Castello di Nicastro*, costruito dai Normanni (1130-1189), probabilmente, sul sito di una fortezza bizantina, era un emblema, insieme all’*Abbazia di Sant’Eufemia* del potere politico ed economico di questo periodo. La stessa struttura architettonica del Castello dà la possibilità di osservare le diverse fasi storiche, che, ne hanno modificato il suo aspetto. Dalla seconda metà del XVI secolo comincia il lento declino del Castello che fu danneggiato considerevolmente dal terremoto del 1638. Successivamente fu usato come prigione e fu abbandonato definitivamente dopo il terremoto del 1783 [Donato, E., 2002; Donato, E., 2004].

- L’*Abbazia di Santa Maria di Sant’Eufemia* è situata nel Comune di Lamezia Terme (Catanzaro), in località *Terravecchia* a Sant’Eufemia Vetere. È stata una delle prime fondazioni ecclesiastiche istituite ufficialmente dai Normanni in Calabria, rifondata su un precedente monastero bizantino, tra il 1062 e il 1065, da *Roberto il Guiscardo*, come Abbazia di rito latino [Cingari, 1987; Arias, 1988]. Nel 1638, un devastante terremoto che colpì tutta la Calabria, causando molte vittime, sconvolse l’area urbana e rurale della Piana di Lamezia, l’Abbazia fu distrutta, non venne più ricostruita ed i cavalieri si limitarono solo a ricostruire una piccola Chiesa per i pochi sopravvissuti.

- *Sorianello* è un comune collinare della provincia di Vibo Valentia, situato sul lato occidentale del Massiccio delle Serre, nell’alta valle del fiume Mesima. Secondo la tradizione, il paese fu fondato dai Goti. Intorno alla cittadina, in passato fortificata, sono presenti i resti di un’imponente cinta muraria a difesa delle invasioni barbariche. Fu casale di Soriano e appartenne alla famiglia Cafara di Nocera dal 1496 al 1648. Il diminutivo Sorianello apparve alla fine del XVI secolo, prima della distinzione da Soriano. Il distacco fra le due comunità risale all’acquisto della contea di Soriano da parte dei Padri Domenicani. Il territorio ospita i resti di un castello medievale, ormai ridotto allo stato di rudere dal terremoto del 1783.



Figura 2.10. Immagini dei siti di ritrovamento dei reperti: (a) Abbazia di Sant'Eufemia; (b) Castello di Nicastro; (c) Soriano.

In particolare i campioni medievali sono:

- CAST n°2-3-4-5-6, trovati nel “Castello di Nicastro”;
- ABB n°2-5-7-8-9 trovati nell’ “Abbazia di Santa Maria di Sant'Eufemia”, Lamezia Terme (Cz);
- SOR n°2bis-3, ritrovati a Soriano (VV)

I reperti medievali sono ceramiche invetriate policrome e ceramiche invetriate su fondo bianco, hanno una impasto che, per lo più, è costituito da argilla purificata, il colore cambia dal beige chiaro al rosato (fig. 2.11). Sono campioni che provengono da differenti tipi di ceramiche.

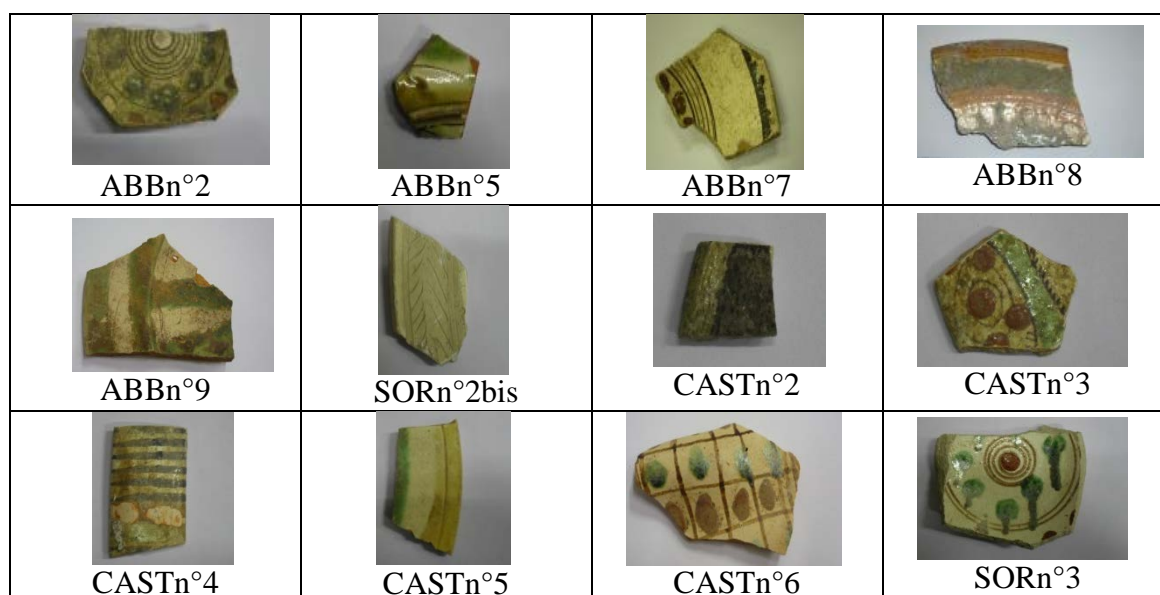


Figura 2.11. Immagini relative ai reperti medievali analizzati

1.1.3 - Elementi fittili cavi: I Caroselli

Nei centri storici di molte cittadine calabresi si possono ritrovare ancora oggi degli esempi di edilizia tradizionale realizzati con materiali e tecnologie costruttive singolari. In questo lavoro, infatti, sono oggetto di studio alcuni caratteristici elementi costruttivi utilizzati per realizzare particolari strutture, che sono ottenuti mediante lavorazione artigianale dell'argilla, i cosiddetti "Caroselli" [Di Gangi, G. et al. 1997; Gattuso, C. 1996].

La giustapposizione ordinata di tali elementi origina dei sistemi costruttivi semplici e complessi quali volte, solai e pareti divisorie; la loro presenza si riscontra tanto in abitazioni civili di modeste condizioni, quanto in edifici di maggiore importanza storico-architettonica sia civile che religiosa. La motivazione che sta alla base dell'uso di elementi fittili è da ricercarsi probabilmente nella necessità di realizzare coperture leggere, autoportanti, capaci di ricoprire spazi di notevoli dimensioni. Il "carosello" si presenta come un corpo cilindrico cavo, chiuso da entrambe le estremità. La faccia superiore ha una forma piuttosto convessa ed è caratterizzata dalla presenza di un foro che talvolta si ritrova situato lungo le pareti; queste ultime hanno uno spessore modesto, circa 0,5 cm. Esiste una certa varietà di dimensioni, per cui lo si può ritrovare piuttosto

tozzo e schiacciato oppure alto e affusolato. Sulle superfici esterne si possono notare spesso le tracce delle lavorazioni manuali, cioè rigature dovute alla pressione delle dita dell'artigiano usate per farvi aderire meglio la malta; le piccole irregolarità dimensionali e formali sono da ricondurre al fatto che i caroselli venivano realizzati uno per volta, artigianalmente.

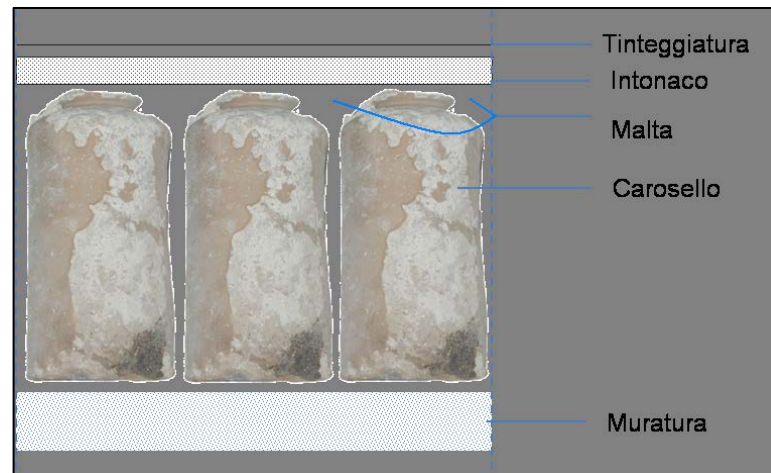


Figura 2.12. Schema della posizione dei Caroselli all'interno di una struttura.

I *Caroselli* oggetto di studio provengono da tre siti diversi della Calabria:

- *Santuario della Madonna del Buonconsiglio*, fraz. S.Giacomo, Cerzeto (Cs);
- *Chiesa del Pettoruto*, Lattarico (Cs);
- *Masseria "Torre dello Zuino"*, Santa Caterina dello Ionio (Cz).

- *Santuario della Madonna del Buonconsiglio, Cerzeto (Cs):*

Cerzeto è un piccolo centro della provincia di Cosenza, situato sulla fascia interna della Catena Costiera Paolana.

Le sue origini sono legate a un gruppo di famiglie albanesi, arrivate in questi luoghi nella seconda metà del '400, in cerca di rifugio dall'invasione turca. Il territorio comunale è formato sostanzialmente da due frazioni: San Giacomo di Cerzeto e Cavallerizzo. Quest'ultima non è più abitata in seguito alla frana del 7 marzo 2005.

Nella frazione di San Giacomo troviamo le chiese dedicate alla *Madonna del Buon Consiglio* e a San Giacomo Apostolo ed il Palazzo ottocentesco della famiglia Tocci.

La Chiesa della *Madonna del Buon Consiglio* fu costruita tra il 1730 e il 1748 per ricordare la venuta del quadro della Madonna del buon consiglio in Italia (25 aprile 1468), Genazzano (Rm), dall'Albania dopo l'invasione Turca del 1468. Numerosi

furono i rimaneggiamenti effettuati nel corso dei secoli, tanto che per un lungo periodo divenne dipendenza del palazzo nobiliare della famiglia Tocci. La facciata, rialzata rispetto al piano stradale, è anticipata da una scalinata, e presenta un unico ingresso, affiancato da una torre campanaria. L'interno, decorato con stucchi barocchi, custodisce la preziosa statua della Madonna del Buon Consiglio, risalente al '700.

Dal 15 marzo 2002 viene nominata Santuario diocesano della Madonna del Buon Consiglio e gestita dalla confraternita di "*Maria Ss.ma del Buon Consiglio*".

L'ultima ristrutturazione del Santuario è stata effettuata nel 1996. Ed è proprio durante il rifacimento della cupola sovrastante l'altare centrale, per problemi di stabilità e sicurezza, che sono stati trovati dei caroselli utilizzati come sistema costruttivo di alleggerimento della cupola (fig. 2.13.)



Figure 2.13. Interno (a) ed esterno (b) della Chiesa della Madonna del Buonconsiglio.

- Chiesa della Madonna del Pettoruto, Lattarico (Cs):

Della Chiesa restano solo i ruderi (Fig. 2.14). Risalente al XIV secolo è ben visibile la facciata decorata da quattro alte lesene. Il portale lapideo è sormontato da un timpano a lunetta, sopra il quale è posta una finestra a croce affiancata da due nicchie vuote. All'interno rimane parte dell'abside su cui si notano tracce di affreschi ed un'iscrizione non decifrabile. Una data riporta chiaramente al 1886 e ciò lascia intendere, come del resto dalla fattezze degli affreschi e dalla tipologia dei decori con effetti cromatici suggestivi dalle tinte giallo oro e turchese, che la chiesetta, in muratura, sia rimasta danneggiata dai sisma che hanno interessato i primi del '900 la Calabria. Ciò è anche visibile dalla lunga "ferita" che solca il muro in prossimità della facciata.

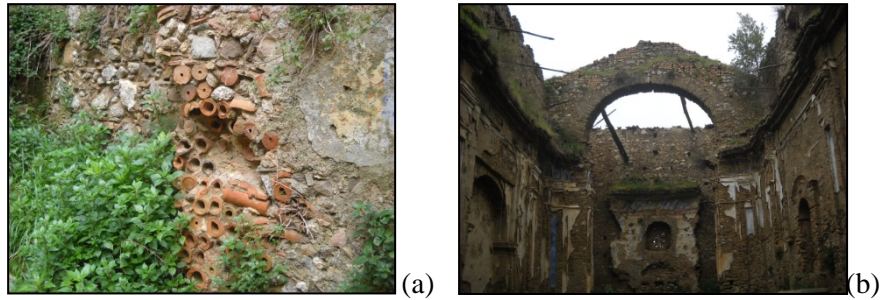


Figure 2.14. Particolari della Chiesa della Madonna del Pettoruto a Lattarico (Cs).

- *Masseria “Torre dello Zuino”*, Santa Caterina dello Ionio (Cz):

Nella letteratura conosciuta, il sito è sempre identificato come la Cittadella di S. Andrea; il toponimo Zuino appare per la prima volta in un atto di donazione a favore del Vescovo Peronaci, originario di Serra S. Bruno, nell’anno 1770. Gli attuali proprietari, hanno solo in parte ricomposto l’estensione dei terreni includendo la quasi totalità delle strutture della masseria.

La masseria è formata da più edifici separati, dei quali alcune stalle e il mulino si trovano in zone periferiche, rispetto al centro aziendale, tutti gli altri edifici si dipanano intorno ad un cortile recintato da alti muri, chiamato “u quatrettu”, dalla sua forma trapezoidale. Sul lato nord del cortile si trovano: l’abitazione del massaro, (con annessa al piano terreno la stalla per i bovini), e i ricoveri per gli ovi-caprini e gli animali da cortile, tutti disposti intorno ad un’ampia aia chiamata “Jazzu”. Sul lato est, sono situati gli alloggi per i dipendenti, mentre con l’angolo, a sud-ovest, il cortile s’incunea nel complesso d’edifici congiunti, destinati alla conservazione delle derrate ai locali per la trasformazione di quest’ultime e all’abitazione del padrone e della sua famiglia.

Come si può ben vedere anche dalle immagini (fig. 2.15), la Masseria oggi è in avanzato stato di abbandono e degrado. I caroselli che sono visibili nelle immagini sono stati ritrovati nelle volte, nelle murature e sparsi un po’ ovunque nell’edificio.



Figure 2.15. Masseria “Torre dello Zuino”, S. Caterina dello Ionio (Cz). Particolari dei caroselli.

1.1.4. - I pavimenti della Chiesa Ipogea di Sotterra a Paola (Cs)

La Chiesa si trova in località Gaudimare nel comune di Paola. E' stata scoperta nel 1874 in seguito ai lavori di costruzione della chiesa della "Madonna del Carmine".

Essa è costituita da un'unica navata rettangolare che le conferisce il tipico aspetto di basilica paleocristiana e da tutti gli storici dell'arte è considerata una delle più importanti rappresentazioni dell'arte bizantina calabrese [Panno, A.M., 2007], ed anche come importante testimonianza di architettura rupestre medievale in Calabria [Dalena, P. 2007].

Essendo l'esterno interrato, l'interesse maggiore viene concentrato all'interno, nel quale gli archi di sostegno costruiti al momento della scoperta, ne hanno profondamente alterato la fisionomia e la primitiva struttura. L'interno si presenta come una basilica a navata unica, rettangolare e leggermente allungata, terminante ad abside, con pareti lisce e tramezzate da tre archi a tutto sesto (fig. 2.16a), in pietra locale, eseguiti a sostegno della Chiesa superiore [Russo, F. 1971]. Non vi sono cappelle, ma sono presenti due rientranze simmetriche, arcosoli tagliati a metà, dai piedritti dell'arco centrale, che probabilmente dovevano essere due grosse nicchie, con relative icone. Anche la realizzazione dell'arco centrale non è chiara, secondo alcune teorie quest'arco venne realizzato durante la costruzione della Chiesa superiore per sostenere il muro perimetrale sovrastante; secondo altre l'arco era preesistente a questa fase. La volta è a botte liscia, come le pareti laterali e sembra che l'intonaco abbia conservato la forma primitiva. La lunghezza del tempio, dallo scalino dell'iconostasi al prospetto, è di 11,50 m, il presbiterio è largo 3 m; l'abside ha la profondità massima di 1 m, quindi la lunghezza massima è di 15,50 m; la larghezza è di 4,50 m nella navata e di 5 m nel presbiterio. Il dislivello si riscontra nella parete sinistra, che non è allineata a quella del presbiterio, ma è rientrante di circa 0,50 m all'altezza dell'arco dell'iconostasi. Nella pianta è visibile l'asimmetria delle parti, asimmetria che non risulta così evidente a chi osserva il Santuario dalla navata, perché la sensibile rientranza della parete laterale è nascosta dall'arco di sostegno dell'iconostasi. Se l'architettura della chiesetta di Sotterra attira l'attenzione per la sua grande semplicità, che ci riporta ad un tipo di sacrario bizantino molto antico e anteriore alla dominazione normanna, tuttavia molta attenzione va alle pitture, le quali hanno un'importanza considerevole, perché antiche e ben conservate.

L'altare a mensa si trovava nel centro del presbiterio, tra la porta dell'iconostasi e l'abside, ma come da rito latino venne rimosso dalla sua primitiva posizione e riportato nell'abside. Al suo posto, addossato alla parete sinistra del Santuario, troviamo la protesi una piccola mensa o altarino, su cui si preparavano il pane e il vino per il sacrificio della Messa.

I reperti utilizzati sono stati per la gran parte prelevati dalla pavimentazione (fig. 2.16b).

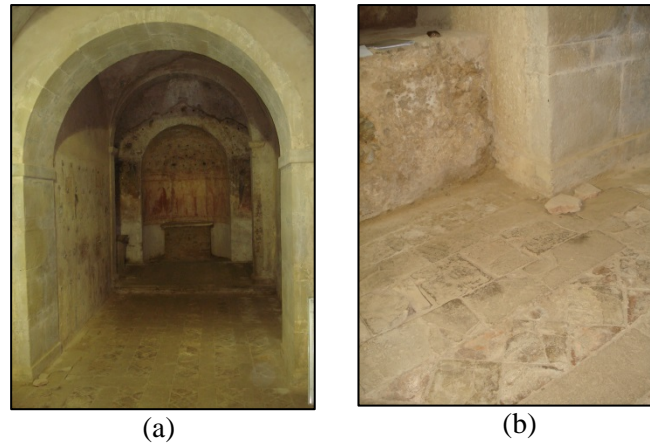


Figura 2.16. Navata unica della Chiesa (a); pavimentazione (b).

La disposizione del pavimento originario, formato da mattoni triangolari, quadrati e rettangolari disposti a disegno geometrico ed intervallati da fasce parallele in pietra, presenta due distinte sezioni: quella della navata e quella del presbiterio intervallati da fasce parallele. E' possibile dedurre che il pavimento, appartiene alla costruzione d'origine, poiché non presenta alcuna di quelle ornamentazioni che furono caratteristiche del periodo normanno.

I reperti utilizzati sono stati prelevati da 8 siti distribuiti sulla pavimentazione e dall'altare.

1.2. - Caratteristiche chimico-fisiche dei materiali

In questo paragrafo verranno individuate le principali caratteristiche fisico-chimiche dei componenti dei reperti archeologici. In particolare verrà posto l'accento sulla gelatina di collagene, particolare proteina estratta dalle ossa, sulle ceramiche e sui materiali lapidei.

1.2.1. – La Gelatina

La gelatina di collagene, estratta dalle ossa ed utilizzata per i protocolli di datazione al radiocarbonio, contiene tra l' 84 e il 90% di proteine, tra l'1 e il 2% di sali minerali, mentre il rimanente è acqua. Il collagene sta alla base della struttura di pelle, tendini, ossa, membrane e tessuti connettivi del nostro corpo. Corrisponde a ciò che è per noi e gli altri animali, quello che è la cellulosa per le piante; in queste infatti non è presente alcuna traccia di collagene [Tamburin, M. 2008/09].

La gelatina è un biopolimero proteico che si ricava con la denaturazione del collagene. Comprendere il fenomeno della gelificazione di questa sostanza è un qualcosa di piuttosto semplice ma delicato, poiché molti sono i fattori coinvolti in questo processo (la forza ionica, il pH della soluzione, il peso molecolare, la concentrazione, l'origine del collagene stesso) che vanno ad influenzare poi le proprietà del gel. Ad ogni modo, il sistema su cui si basa il meccanismo della gelificazione può essere ricondotto ad un unico parametro termodinamico: la temperatura.

La gelatina deriva dal collagene tramite un processo di degradazione idrolitica. Si impiegano trattamenti chimici con acidi o alcali che rompono i legami crociati tra i filamenti e inducono questi ultimi a frammentarsi tramite idrolisi. Si ottiene così una varia distribuzione del peso molecolare per formare gelatina.

Tramite poi il processo di estrazione in acqua calda, ad una temperatura variabile di 40-50-60 °C, la gelatina si dissolve facilmente e si ottiene così una soluzione acquosa. A questo punto, le catene non si trovano più secondo la struttura a tripla elica come nel collagene, ma assumono una conformazione a spirale disordinata (Boedker e Doty, 1954).

Riassumendo, per ottenere la gelatina si procede per fasi diverse, che, si possono raggruppare in 5 passaggi fondamentali:

- Pretrattamento: Pulitura delle materie prime, demineralizzazione mediante un processo acido-alcalino, per rimuovere i batteri e facilitare l'estrazione del collagene;
- Estrazione: le materie prime vengono immerse in acqua potabile bollente e in più fasi si estrae il collagene. L'acqua calda digerisce il collagene e si ottiene

così la sua idrolisi. Il pH, il tempo, la temperatura e il numero delle estrazioni varia in base alle necessità del prodotto;

- Depurazione: Si centrifuga e si procede con la rimozione dei residui di grasso e delle microfibre dalla soluzione estratta per mezzo di appositi precipitatori;
- Addensamento: La soluzione risultante viene fatta concentrare all'interno di impianti di vaporizzazione che lavorano sottovuoto;
- Essiccazione: una volta raffreddata si procede all'essiccazione.

1.2.2. – L' Argilla

L'argilla è un materiale naturale. Esso proviene da rocce sedimentarie e da detriti di variabile composizione mineralogica, sempre formato da minerali argillosi e minerali non-argillosi, che consistono in quarzo, feldspati, carbonati di calcio, ossidi e idrossidi di ferro ed, altri minori, come, materia inorganica e vari materiali in tracce (*Cuomo di Caprio, N. 2007*). Ha composizione variabile e può essere distinta in argilla primaria e in argilla secondaria in base al procedimento di formazione.

Le argille primarie o autoctone si ottengono dall'alterazione della roccia madre (igneo, metamorfica) in situ, pertanto non subiscono né spostamenti e né inquinamenti derivanti dal cambiamento di ambiente.

I minerali costituenti la roccia madre, feldspati, feldspatoidi e altri silicati contenenti alluminio, subiscono l'argillificazione in seguito ad attacchi di natura chimica attraverso un meccanismo di trasformazione di tipo termale: l'idrolisi. In ambiente acido, in presenza di acqua e di anidride carbonica, in determinate condizioni di pressione e temperatura alcuni elementi che compongono i minerali sono disponibili ad alterarsi. Di conseguenza ioni sodio, potassio, e calcio provenienti da silicati passano in soluzione nelle acque di superficie e vengono allontanati oppure entrano in altri silicati maggiormente in equilibrio con il nuovo ambiente. La distruzione del reticolo cristallino rende possibile la trasformazione dei minerali originari in silicati idrati di alluminio (in minerali argillosi) mentre minerali insolubili quali quarzo, le miche e altri vanno a costituire la frazione sabbiosa.

Le argille secondarie o alloctone sono quelle che si sono formate in seguito allo spostamento per opera del vento o correnti d'acqua dei minerali argillosi mescolati a clasti di varie dimensioni provenienti dall'alterazione della roccia madre sino ai bacini di sedimentazione. Avendo subito lo spostamento presentano una distribuzione granulometrica verso la frazione fine e contengono impurezze di natura e dimensioni diverse, quali frammenti di altre rocce, sostanze organiche, carbonato di calcio, ossidi di ferro e così via. Di conseguenza la composizione mineralogica e granulometrica delle argille secondarie è fortemente condizionata dal trasporto, dall'ambiente di sedimentazione e dal processo di diagenesi. Ne consegue che in uno stesso bacino di sedimentazione possono coesistere argille non uniformi come ad esempio strati di argilla calcarea si alternano ad altri ricchi di ossido di ferro, oppure strati ricchi di sabbia si alternano ad altri che ne sono privi.

Come già detto l'argilla è costituita da minerali argillosi e non-argillosi:

- *Minerali argillosi*: Sono tutti dei fillosilicati ("silicati a foglia") che in base alla coordinazione fra gli strati T e O, al tipo di strato ottaedrico, derivano le combinazioni che definiscono quattro gruppi di minerali argillosi. (ad es. caolinite, illite, cloriti, montmorilloniti, ecc.)
- *Minerali non-argillosi (degrassanti naturali)*: Essi diminuiscono l'eccessiva plasticità dell'argilla, il ritiro, la durata dell'essiccamento. Fornisce al manufatto una robusta struttura portante, e sono: il Quarzo (SiO_2); Miche (muscovite e biotite); Feldspati, K-feldspati e Plagioclasti.
- *Minerali non-argillosi (fondenti naturali)*: che abbassando la temperatura di fusione dei minerali argillosi sviluppando un consolidamento sui componenti dell'argilla, cementandola insieme e conferendo insolubilità, indeformabilità, resistenza meccanica al manufatto. Tra essi troviamo: Calcite (CaCO_3), che svolge azione di legante alle temperature relativamente basse in cui avviene la dissociazione del carbonato di calcio intorno a 800°C per completarsi intorno a 900°C ; ossidi e idrossidi di ferro.

1.2.3. – I Materiali Lapidei

Le raccomandazioni NORMAL [Raccomandazioni Normal 20/85 e 1/88] per il restauro e la conservazione dei beni culturali (emanate dall’Istituto Centrale per il Restauro (ICR)) [*Laboratorio “Progetto Restauro”, Facoltà di Architettura Valle Giulia, Sapienza Università di Roma*] classificano con il termine “materiale lapideo” oltre che i marmi e le rocce anche gli intonaci, le malte, gli stucchi, i cotti e i laterizi [Alessandrini, G. et al, 1986; Gasparoli, P. 2002.].

Generalmente si definiscono “materiali lapidei naturali” i marmi e le rocce, mentre “materiali lapidei artificiali” quei materiali da costruzione che non sono utilizzati allo stato naturale ma che derivano da procedimenti di combinazione e trasformazione (laterizi, cementi decorativi, ecc..).

[http://corsi.metid.polimi.it/col/data/servizi/4379/5952/LAPIDEI_2011.pdf].

I materiali lapidei sono essenzialmente rocce. Esse si suddividono in tre categorie: rocce vulcaniche, rocce sedimentarie e rocce metamorfiche, ognuna con diverse caratteristiche meccaniche, fisiche e chimiche [Bugini, R., et al. 1997].

I reperti lapidei si dividono in:

- Naturali: le rocce come i marmi, i graniti, i travertini, ecc..
- Artificiali: come i laterizi, le terrecotte, le malte di allettamento, gli intonaci, i cementi decorativi, ecc..

.

2. - Apparati Strumentali

2.1. – Apparato per Datazione in Termoluminescenza: Risoe Reader TL/OSL DA-20

Il sistema di misurazione in TL\OSL, consente la misurazione di luminescenza sia stimolata otticamente (OSL) che termicamente (TL).

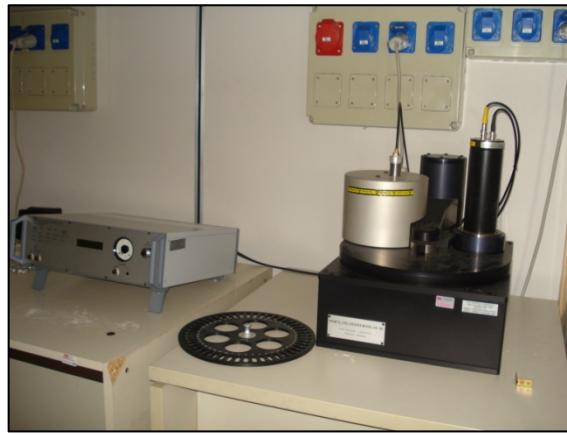


Figura 2.17. Apparato Reader Risoe TL/OSL DA-20.

Il sistema consente di analizzare un massimo di 48 campioni che possono essere riscaldati individualmente a qualsiasi temperatura, da temperatura ambiente fino a 700 °C; e possono, inoltre, essere irradiati individualmente (utilizzando radiazioni β) o ancora stimolati otticamente da varie fonti di luce. Le misurazioni sono effettuate in una camera da vuoto.

La luce emessa è misurata da un sistema di rilevamento di luce composto da un tubo fotomoltiplicatore e da filtri di rilevamento adatti.

I Componenti essenziali del lettore TL\OSL (modello TL\OSL-DA-20) sono (fig.2.18):

- Sistema di rilevamento della luce: comprende un tubo fotomoltiplicatore (PMT) in combinazione con opportuni filtri di rilevamento.
- Sistema di stimolazione di luminescenza (termica e ottica): è composto da un elemento riscaldante e da un unità di stimolazione ottica. I due impianti possono essere utilizzati separatamente o in combinazione.

- Sorgente di irradiazione: in situ l'irraggiamento è realizzato utilizzando una fonte beta, una alfa o di una sorgente di raggi X.

Inoltre il lettore TL/OSL si compone di due unità distinte:

- *Il Controller*: l'unità che gestisce l'hardware attraverso dei comandi e dei pulsanti su un pannello di controllo. Questa unità permette di segnalare quando si raggiunge il vuoto e si fa passare quindi il flusso di azoto; segnala la chiusura del coperchio; è in grado di far ruotare il carosello porta campione; segnala la posizione del campione; controlla il riscaldamento del campione; segnala il conteggio della luce.

- *Il Lettore (hardware)*: è l'unità che comprende il carosello porta campione, l'irradiatore, il fotomoltiplicatore e i LEDS blu e IR.

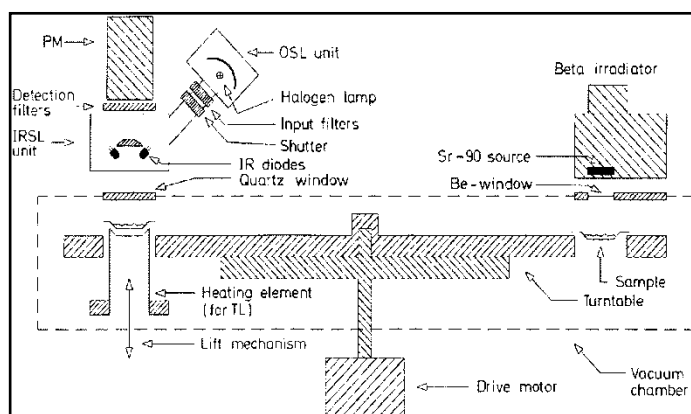


Figura 2.18. Schematizzazione dell'apparato strumentale TL/OSL.

In questa unità i campioni vengono montati su dischi di acciaio di 9.7 mm di diametro e incollati con olio siliconico. Successivamente vengono caricati su un carosello porta campioni in grado di ospitare 48 campioni.

L'unità comprende inoltre una camera che permette di lavorare sotto vuoto oppure in atmosfera di azoto.

Il campione viene poi tolto mediante un sistema di estrazione attraverso una fessura nel carosello che funziona anche da elemento riscaldante. In posizione di misurazione il campione può essere stimolato sia termicamente (aumentando linearmente la temperatura dell'elemento riscaldante) che otticamente (attraverso diverse sorgenti luminose). Il segnale di luminescenza che viene poi emesso sarà misurato con un sistema di rilevamento della luce.

Esaminiamo ora le parti principali di questa unità:

- Tubo fotomoltiplicatore:

Il segnale di luminescenza emesso viene rilevato da un tubo fotomoltiplicatore (PMT). La componente sensibile alla luce del PMT è il catodo. Questo è rivestito con una sostanza foto-emissiva di Cesio-Antimonio (CsSb).

Quando i fotoni colpiscono il catodo vengono convertiti in elettroni. Gli Elettroni emessi dal fotocatodo vengono accelerati verso una serie di dinodi mantenuti ad una tensione positiva rispetto al fotocatodo. Gli elettroni con sufficiente velocità colpiscono il dinodo e vengono emessi molti elettroni secondari dalla superficie.

Il PMT del lettore TL/OSL è un EMI 9235QB PMT, che ha la massima efficienza di rilevazione tra i 200 e 400 nm, che lo rende adatto per la rilevazione di luminescenza sia del segnale tipico del quarzo che di quello del feldspato.

L'efficienza quantica (sensibilità) è funzione della lunghezza d'onda dei fotoni incidenti. Il PMT conteggia ogni impulso di carica che arriva sull' anodo. Molti campioni sono solo debolmente luminescenti ed è importante fare una ottimizzazione della luce raccolta. Pertanto, è fondamentale che il PMT si estenda su un grande angolo solido possibile.

- Filtri di rilevamento:

L'intensità della luce di stimolazione è di $\sim 10^{18}$ ordini di grandezza più grande della luminescenza emessa. Al fine di essere in grado di misurare la luminescenza emessa, i filtri di rilevamento devono essere utilizzati per prevenire che la stimolazione della luce scatterata raggiunga il PMT, e la stimolazione spettrale e la finestra di rilevamento devono essere ben separati.

Il quarzo ha una forte emissione a circa 365 nm (vicino UV) e molti tipi di feldspato hanno una forte emissione a circa 410 nm (violetto). Il lettore TL/OSL viene fornito con i seguenti tre filtri di rilevamento: Hoya U-340; Schott BG 39; Corning 7-59.

- Sistema di stimolazione di luminescenza:

L'elemento riscaldante e il meccanismo di sollevamento si trovano direttamente sotto il tubo fotomoltiplicatore. L'elemento riscaldante è dotato di due funzioni: riscalda il campione e lo solleva in posizione di misura. La striscia di riscaldamento è fatta da una lega di Kanthal (ad alta resistenza). Il riscaldamento è costituito da un alimentatore in corrente, per il controllo della temperatura si impiega una termocoppia Chromel-Alluminio (0.5mm) montata sotto la striscia di riscaldamento. Il riscaldamento è fornito da un non-passaggio continuo di corrente del generatore sinusoidale a 20 kHz.

Il sistema di riscaldamento è in grado di riscaldare i campioni a 700 °C con un rate di temperatura costante che varia da 0,1 a 10 K/s. La striscia di riscaldamento può essere raffreddata da un flusso di azoto, che protegge anche il sistema da ossidazione a temperature elevate.

Il Software opera un controllo sistematico per correggere le deviazioni tra la temperatura impostata e la temperatura effettiva dell'elemento riscaldante (le deviazioni sono tutti all'interno di 0,25 °C della temperatura impostata).

- *Sorgente di irradiazione:*

Nel lettore TL/OSL i campioni possono essere irradiati in situ utilizzando radiazioni β (90Sr/90Y). Un irradiatore beta staccabile si trova al di sopra del carosello porta campione. L'irradiatore è fatto di ottone (diametro esterno 10 cm) ed è circondato da 20 mm di piombo sui lati e 40 mm sulla parte superiore. Inoltre, un elmetto di protezione in alluminio (diametro esterno 222 millimetri) copre l'intero irradiatore e la schermatura in piombo. Questo irradiatore ospita una sorgente beta 90Sr/90Y, che emette particelle beta di energia con un massimo di 2,27 MeV.

La fonte è montata su una rotazione (ruota in acciaio inossidabile) che è attivata pneumaticamente.

La distanza fonte-campione dovrebbe essere la più piccola possibile per fornire la massima dose al campione, tuttavia qualsiasi variazione spaziale di dose in tutta la sorgente sarà accentuata alle piccole distanze fonte-campione, quindi è necessario un compromesso. La distanza tra la fonte ed il campione è di 7 mm.

La fonte è collocata all'interno dell'irradiatore, è seguita da uno spaziatore di 20 mm di spessore di alluminio, uno spaziatore di 20 mm di spessore in piombo, una rondella di molla e, infine, uno spaziatore di spessore di 25 mm in alluminio.

Su un carosello con 48 campioni la distanza tra i centri delle posizioni dei campioni adiacenti è di 17 mm. La conseguenza di questa stretta spaziatura è che l'irradiazione di un campione può essere indotta da una dose assorbita in campioni adiacenti. Questo fenomeno è denominato irradiazione cross-talk.

- *Preparazione dei campioni: Quartz-inclusion method*

In questa tecnica, la TL misurata corrisponde solo ai grani di quarzo, forma minerale della silice, materiale sempre presente nei manufatti ceramici. Dopo la

frantumazione i grani sono separati dal resto del campione e la parte superficiale viene eliminata per eliminare il contributo delle particelle α .

La dose annua totale per campioni preparati secondo la tecnica del *quartz-inclusion* è:

$$D = f \cdot D_{\beta\text{camp}} + D_{\gamma\text{terr}} + D_{\text{cosm}} \quad (31)$$

dove $D_{\beta\text{camp}}$ è la componente β proveniente dal campione (corretta in umidità), f il suo fattore di attenuazione, $D_{\gamma\text{terr}}$ il contributo γ del terreno e D_{cosm} la componente proveniente dai raggi cosmici.

L'equazione dell'età diviene:

$$\text{Età (anni)} = \frac{\text{Paleodose}}{0.90 \cdot D_{\beta} + D_{\gamma} + D_c} \quad (32)$$

La preparazione dei campioni avviene in condizione di buio con l'ausilio di una sola luce soffusa, rossa (> 600 nm). Le fasi di preparazione consistono in:

- Prelievo del campione nella parte più interna, per ridurre il contributo delle particelle α e per evitare contaminazioni esterne (come ad esempio sorgenti di calore o di radiazione esterne a cui il campione potrebbe essere stato esposto nel tempo dopo l'avvenuto ritrovamento), mediante l'uso di un trapano a bassa velocità.
- Per selezionare i grani della stessa dimensione la polvere ottenuta viene setacciata a secco. Vengono usati dei setacci aventi le maglie comprese tra 63 e 125 μm .
- Una seconda fase prevede un attacco chimico con HCl al 10% per l'eliminazione dei carbonati eventualmente presenti.
- Si passa quindi ad un attacco con H_2O_2 al 30%, necessario per l'eliminazione del materiale organico eventualmente presente.
- Si ottiene a questo punto un insieme di differenti frazioni cristalline che vanno separate cristallograficamente in modo da ottenere le diverse frazioni minerali su cui eseguire le misure. La separazione viene effettuata con l'utilizzo di un liquido pesante ottenuto con *Politungstato di Sodio* disciolto in acqua. Vengono preparate due soluzioni aventi diverse densità in modo da riuscire a separare i grani di quarzo che hanno densità pari a $2.65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. I grani di quarzo vengono estratti ed essiccati. I grani rimasti verranno utilizzati per la datazione. Questi

saranno montati su dischetti di acciaio di 9.7 mm di diametro ed incollati con olio silconico. Successivamente vengono caricati sul carosello porta campioni.

2.2. - Apparato per Datazione mediante tecnica del Radiocarbonio: Contatore a Scintillazione liquida - LSC

I rivelatori a scintillazione (fig.2.19) sono senza dubbio tra i più diffusi rivelatori di particelle usati oggi in fisica nucleare. I rivelatori a scintillazione sono strumenti molto usati in diversi campi della fisica sperimentale. Il loro funzionamento si basa sul fenomeno della luminescenza.



Figura 2.19. Contatore di scintillazione liquida LKB-Wallac 1217 Rackbeta

Il processo base può essere schematizzato nel modo seguente:

- il passaggio di radiazione β attraverso un materiale scintillante causa la ionizzazione di alcuni suoi atomi (o molecole) e la formazione di stati eccitati a breve vita media.
- Il loro decadimento produce la cosiddetta luce di scintillazione che viene raccolta e convertita in impulsi elettrici da un apposito apparato.
- Di conseguenza un rivelatore a scintillazione è composto da due elementi principali: un materiale scintillante ed un fotorivelatore. Per favorire l'accoppiamento ottico tra i due si utilizzano spesso delle guide di luce (tipicamente fibre ottiche).

Gli scintillatori sono sempre accoppiati ad un sistema di amplificazione di questa luce, un fotomoltiplicatore (PMT), in grado di convertire il debole segnale luminoso in un

segnale elettrico, che poi può essere processato ed analizzato e che contiene l'informazione sulla radiazione misurata [Rauret, G., 1990].

Quando la radiazione interagisce nello scintillatore causa emissione di luce da parte di quest'ultimo. La luce è trasmessa, attraverso il rivelatore stesso, che è quindi trasparente alla luce emessa, sino al fotomoltiplicatore dove è convertita in una debole corrente di fotoelettroni, che è poi ulteriormente amplificata da un sistema di moltiplicazione di elettroni. Il segnale in corrente così prodotto viene successivamente analizzato dall'elettronica di acquisizione. Il numero di impulsi per unità di tempo è proporzionale all'attività A del campione in misura.

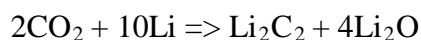
Diversi materiali hanno proprietà scintillanti. Nel caso della datazione con il ^{14}C si usano scintillatori organici che sono principalmente idrocarburi della serie aromatica. La loro caratteristica migliore è il rapidissimo tempo di decadimento (qualche nanosecondo) [Arnold, J.R. 1954; Dèlibrias, G.].

La luce di scintillazione in questi composti nasce da transizioni energetiche degli elettroni covalenti. L'energia della "scintilla" è proporzionale a quella della radiazione beta, per cui è possibile selezionare, riducendo la "finestra" di conteggio, solo le radiazioni che hanno energie compatibili con quelle comprese nello spettro del ^{14}C , eliminando il più possibile le interferenze di altri isotopi radioattivi inevitabilmente presenti anche in un campione ben purificato. Esiste anche un rumore di fondo "esterno" al campione, dovuto sia a "disturbi elettronici" (segnali che si generano spontaneamente nei fototubi, anche in assenza di una scintilla), sia a radiazioni cosmiche che, attraversando lo scintillatore, potrebbero generare scintille aventi energia comparabile a quella del ^{14}C . Per ridurre al minimo i segnali elettronici spuri, vengono usati due fototubi posti a contatto con il bocchettino contenente il campione da misurare; i due fototubi sono montati elettronicamente in un circuito a coincidenza: solamente se due segnali nascono "contemporaneamente" (cioè a meno di 20 milionesimi di secondo l'uno dall'altro) in ambedue i fototubi, vengono presi in considerazione. Infatti è assai improbabile che si tratti di segnali spuri: se sono "contemporanei", vuol dire che hanno avuto origine da una scintilla "vista" da entrambi i fototubi.

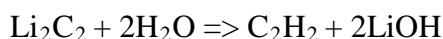
Il campione radioattivo viene quindi disciolto all'interno dello scintillatore e si evita qualsiasi spessore morto tra rivelatore e sorgente.

Nella maggior parte dei casi il solvente usato come scintillatore è il benzene (C₆H₆) o una miscela di benzene e toluene (C₆H₆CH₃). Il benzene ha ottime proprietà di trasmissione della luce ed un'alta percentuale di conversione (98%).

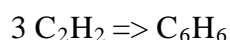
Come già visto precedentemente, si estrae dal campione il Carbonio presente come anidride carbonica. Il CO₂ è quindi fatto reagire con il Litio per formare Carburo di litio (Li₂C₂)



Il carburo di litio è poi idrolizzato per ottenere acetilene gassoso:



Infine con particolari reazioni di catalisi si ottiene il benzene:



che sarà mescolato al solido scintillatore.

Per le analisi sono stati usati due solidi scintillatori (Bu-PBD e Bis-MSB) disciolti direttamente nel campione di benzene.

La datazione con il radiocarbonio, semplice come idea, ma estremamente complessa nella sua realizzazione pratica, rappresenta un bell'esempio di attività interdisciplinare, in quanto coinvolge conoscenze di fisica nucleare, fisica atomica, cosmologia, chimica, fisica terrestre, geologia, botanica, zoologia, astrofisica, archeologia, storia e arte.

La datazione con il radiocarbonio non è un prodotto degli strumenti di misura; ogni operazione è un caso a sé e richiede un forte coinvolgimento di ricercatori ed una stretta collaborazione fra esperti di diverse discipline.

2.3.- Apparato strumentale SEM-EDX

Il microscopio elettronico a scansione usato per le analisi è un *Field Emission Gun* (FEG) Quanta 200F della *FEI/Philips* dotato di un sistema di microanalisi EDX (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) con detector a cristallo Si/Li modello *GENESIS 4000* della EDAX del dipartimento DiBEST dell'Università della Calabria (figura 2.20).

L'apparato sperimentale per spettroscopia EDX è costituito da tre apparecchiature:

- *Microsonda elettronica*: è un sistema per la formazione del fascio e riesce a generare fasci caratterizzati da alta densità e stabilità di corrente e da piccoli diametri, atti a ottenere la massima risoluzione possibile.

- *Sistemi di rilevazione dei raggi X*: il rivelatore è costituito da un monocristallo di Si drogato con Li al quale viene trasferita l'energia dei fotoni X.
- *Sistemi di analisi dell'emissione X*: il segnale amplificato dal rivelatore viene veicolato in un dispositivo detto analizzatore multicanale (MCA), il quale agisce come un convertitore analogico-digitale e ripartisce il segnale proveniente dall'amplificatore in canali discreti di energia la cui ampiezza è usualmente di 10 o 20 eV. I segnali dei raggi X vengono così distribuiti in base alla loro energia e si ottiene quello che viene chiamato spettro dei raggi X. L'MCA è integrato in un sistema computerizzato che consente la visualizzazione dello spettro ottenuto su un monitor, la sua eventuale memorizzazione su disco, l'esecuzione, tramite appositi software, delle procedure di analisi dello spettro desiderate e la gestione dei risultati ottenuti [Ogilvie, R.E. 1970].



Figura 2.20. Microscopio elettronico Field Emission Gun (FEG) Quanta 200F della FEI/Philips.

2.4. – Apparato di XRF

Uno spettrometro per fluorescenza X (Fig. 2.21) è strutturato come segue:

- Sorgente di raggi X primari: è costituito da un tubo catodico capace di operare ad elevati valori di differenza di potenziale e contenente come anticatodo un elemento di alto numero atomico (Au). Nella gamma di elementi analizzabili sono esclusi quelli con numero atomico inferiore a 11 (sodio).
- Camera porta campione

- Sistemi collimatori: sono costituiti generalmente da un insieme di lamine parallele e servono a rendere paralleli i raggi X
- Cristallo analizzatore: l'insieme di radiazioni X secondarie emesse dagli elettroni presenti nel campione in esame devono essere separate (disperse) e analizzate singolarmente per risalire agli elementi che le hanno prodotte. Tale compito è svolto da reticoli di diffrazione naturali, costituiti cioè da cristalli di opportune sostanze. La rotazione angolare del cristallo permette la selezione delle radiazioni X secondarie e quindi l'analisi.
- Rivelatore: è normalmente costituito da un contatore capace di distinguere per lunghezze d'onda e per l'intensità le radiazioni X da esso raccolte e che vengono poi rivelate come picchi da un registratore grafico [Porter, D.E.1973].



Figura 2.21. Apparato XRF AmpTek

2.5. – *Apparato strumentale dello XPS*

Le componenti base di un'apparecchiatura XPS sono (fig.2.22):

- Sistema da vuoto
- Sorgente di eccitazione
- Analizzatore dell'energia degli elettroni
- Sistema di acquisizione rilevazione segnale

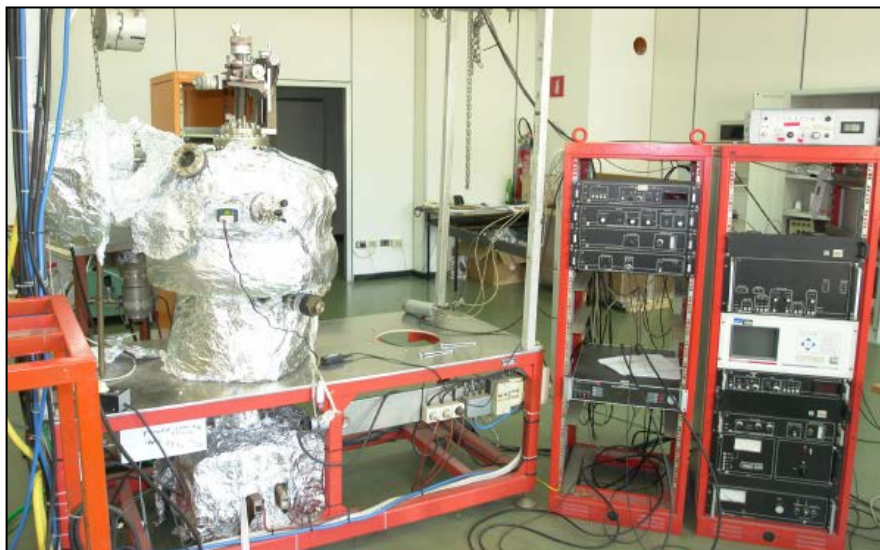


Figura 2.22. Apparato strumentale di XPS.

L'intero esperimento va condotto in ambiente da Ultra Alto Vuoto per impedire la contaminazione del campione da parte dei gas presenti in atmosfera e la dispersione dei fasci di eccitazione per assorbimento da parte delle molecole di aria. Le condizioni di misura ottimali si raggiungono quando nella camera si raggiunge una pressione di almeno 10^{-10} - 10^{-8} Torr (1 Torr = 133 Pa) [Vicherman, J.C., et al. 2009]. Per questo motivo, l'ambiente di misura è sigillato attraverso una camera realizzata in acciaio recante vari accessi necessari per alloggiare la strumentazione ed il sistema di pompaggio.

Il campione viene ancorato su un'asta rigida che è in grado di ruotare rispetto all'asse di simmetria della camera da UHV, consentendogli inoltre piccole movimentazioni lungo i tre assi spaziali. Lo spostamento del campione avviene grazie ad un manipolatore situato all'esterno della camera.

- *Sorgente di raggi X*: Come sorgenti di raggi X, negli strumenti XPS, si utilizzano le linee di emissione di un bersaglio metallico (l'anodo), il quale viene sottoposto a bombardamento con elettroni dotati di energie dell'ordine delle decine di keV. Il bombardamento elettronico dell'anodo provoca l'emissione di radiazioni caratteristiche dell'elemento bombardato, sovrapposte ad uno spettro continuo di *Bremsstrahlung*, la cui intensità dipende dall'energia degli elettroni incidenti. Poiché nella spettroscopia XPS si misurano le energie di legame degli elettroni negli atomi, è necessario impiegare una riga che abbia energia sufficientemente monocromatica in modo da delimitare transizioni separate da meno di 1 eV.

Per eliminare il background, la sorgente è separata dal resto del sistema da una finestra di alluminio. Gli anodi disponibili nello strumento a nostra disposizione sono in alluminio ($K_{\alpha} = 1486.6 \text{ eV}$) e magnesio ($K_{\alpha} = 1253.64 \text{ eV}$) [Briggs, et al. 2003] poiché questi due materiali garantiscono picchi caratteristici dotati di un'energia tale da eccitare livelli di *core* profondi di tutti gli elementi della tavola periodica.

- *Analizzatore di elettroni*: L'analizzatore emisferico di elettroni (EA) è uno strumento che consente di misurare l'energia di una particella carica. Si compone di due semisfere metalliche tra cui è applicata una differenza di potenziale di modo che solo le cariche con una determinata energia (E) riescono ad avere una curvatura tale da permettere loro di giungere all'altro terminale dell'analizzatore. La condizione è:

$$\Delta V = V \left(\frac{R_1}{R_2} - \frac{R_2}{R_1} \right) \quad (33)$$

Dove $E = qV$

Questa energia di passaggio viene detta *pass Energy*. Oltre il terminale di uscita delle cariche si trova un *channeltron*. Questo è costituito da un tubo di vetro le cui pareti sono rivestite da un materiale altamente resistivo, per cui quando è colpito da un elettrone, altri ne vengono emessi ed accelerati verso la parete in modo tale da provocare un meccanismo a valanga. Per ciascun elettrone che entra nel *channeltron* ne vengono generati circa 10^4 . La corrente prodotta verrà poi trasformata in una serie di impulsi la cui frequenza è proporzionale all'intensità di corrente iniziale. L'analizzatore può funzionare in due modalità:

$$\Delta E = \text{cost} \quad \text{e} \quad \frac{\Delta E}{E} = \text{cost} \quad (34)$$

Con la prima opzione la tensione tra le due semisfere è costante e le cariche che giungono all'analizzatore vengono accelerate o decelerate da un sistema di lenti posto in ingresso di modo che la loro energia raggiunga il valore della *pass Energy*. Ciò garantisce una risoluzione ΔE costante. Con la seconda modalità varia la *pass Energy* e gli elettroni sono

analizzati alla loro energia, inoltre, all'aumentare dell'energia aumenterà con essa anche ΔE , di modo che il rapporto $\frac{\Delta E}{E}$, rimanga costante.

- *Sistema di acquisizione dati*: L'acquisizione dei dati avviene impiegando un computer con interfaccia Keithley KPCI-3108 per la conversione dei dati analogica-digitale e digitale-analogica. Tramite l'interfaccia è possibile inviare la tensione alle lenti dell'analizzatore per fissare l'energia di analisi e ricevere i segnali relativi. I dati definitivi sono la media di varie acquisizioni al fine di ridurre gli effetti del rumore.

2.6. – Apparato di CL

Lo strumento utilizzato per l'acquisizione degli spettri di CL è un SEM Cambridge Stereoscan 360 in cui è alloggiato un sistema di rilevazione ottica per acquisire l'intensità di luminescenza emessa durante il bombardamento con il fascio elettronico. Il sistema ottico è connesso, tramite fibra ottica, ad uno spettrometro Horiba Jobin Yvon VS140 UV-VIS con una risoluzione spaziale di ~ 1 nm.

L'apparato per CL è composto da tutte le componenti caratteristiche di un microscopio SEM (già illustrate nel paragrafo precedente) e da una lente che, posizionata sopra al campione, raccoglie i fotoni che da esso provengono: attraverso una sonda in fibra ottica, il segnale luminoso raggiunge lo spettrometro (figura 2.23).



Figura 2.23. Apparato di Catodoluminescenza; SEM Cambridge Stereoscan 360 connesso ad uno spettrometro Horiba Jobin Yvon VS140 UV-VIS con una risoluzione spaziale di ~ 1 nm.

2.7. – Apparato di PL

L'apparato utilizzato (Fig. 2.24) è costituito da un microscopio Olympus della Horiba Jobin Yvon con obiettivi a 10x, 50x, 100x. Il microscopio è dotato di una sorgente laser di 378 nm con una potenza di 12mW per la generazione della fotoluminescenza, e di uno spettrometro Triax 320 (Horiba Jobin Yvon) che lavora nel range di 200-1500 nm per l'elaborazione del segnale ottico. Il sistema di rivelazione ottica è composto da un monocromatore in serie ad una CCD. Il campione è stato posizionato nell'alloggiamento del microscopio e focalizzato via remote con l'obiettivo 100x attraverso una telecamera collegata ad un computer. Dopo aver focalizzato il campione, grazie alle ottiche del microscopio è stato inviato sul campione un fascio laser UV ad angolo d'incidenza nulla rispetto alla normale al campione. Il segnale di fotoluminescenza è stato poi raccolto dall'obiettivo 100x (angolo d'incidenza nullo) ed inviato tramite un sistema di ottiche (tra cui un notch filter che esclude le frequenze del laser di partenza per evitare sovrapposizione tra segnale in ingresso e segnale in uscita) ad una fibra ottica che è collegata alla fenditura d'ingresso dello spettrometro. Il monocromatore è costituito da specchi toroidali che focalizzano il segnale in ingresso su una torretta porta reticoli in cui vi sono alloggiati 3 diversi reticoli di diffrazione (ognuno analizza intervalli di lunghezze d'onda diversi dall'UV fino allo spettro IR). Questi specchi scompongono il segnale nelle

sue componenti a varie lunghezze d'onda. Il segnale in uscita dalla torretta viene raccolto da un altro specchio toroidale ed inviato alla CCD.



Figura 2.24. Microscopio Olympus Horiba Jobin Yvon. Spettrometro Triax 320 Horiba Jobin Yvon (range di 200 – 1500 nm)

2.8. – Apparato strumentale dell' AFM

Lo strumento utilizzato è un microscopio AFM Icon di Bruker (fig.2.25-2.26) impiegato con la modalità “Tapping Mode”. Le immagini ottenute hanno una risoluzione di 512 x 512 e sono state acquisite ad una velocità di scansione di 1 Hz; sono state elaborate con il software Nanoscope fornito dalla Bruker per valutare la rugosità.

Il microscopio a forza atomica, come già detto nel capitolo precedente, consiste di una micro-leva (cantilever) molto flessibile alla cui estremità libera è montata una punta acuminata (tip) tipicamente composta di silicio (Si), che presenta un raggio di curvatura dell'ordine dei nanometri. La punta viene collocata nelle strette vicinanze della superficie del campione di cui si vuole effettuare la scansione. Le forze di interazione intermolecolari di Van der Waals che agiscono tra la punta ed il campione provocano una deflessione della micro-leva (la cui costante elastica è nota), in accordo con la legge di Hooke. La deflessione, impiegata per la composizione dell'immagine, è misurata utilizzando un punto laser riflesso dalla sommità della micro-leva verso una matrice di fotodiodi. L'angolo di deflessione della leva permette di risalire alla struttura superficiale del campione [Nao Yao, et al. 2005; Colombo, C. et al, 1999.].

Nell'AFM la punta scorre sulla superficie del campione che si muove lungo i tre assi cartesiani mediante un movimento indotto da uno scanner piezoelettrico, il quale regola l'altezza del campione in modo che la deflessione del cantilever resti costante, ed esegue la scansione di una superficie mediante l'uso una densa griglia quadrata di punti.

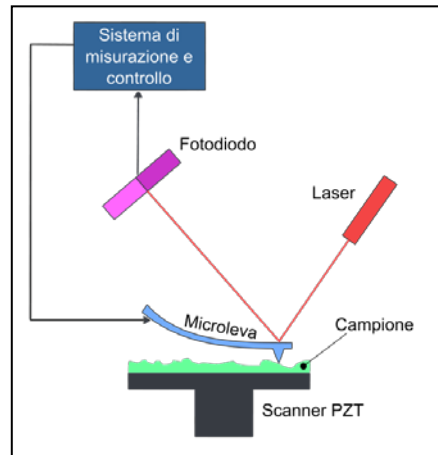
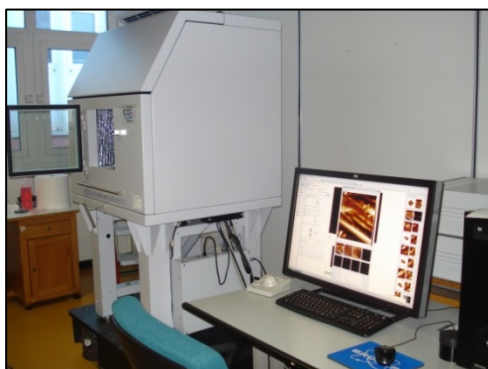


Figura 2.25. Schema AFM

Le oscillazioni del cantilever sono rilevate da un sistema ottico. Un diodo laser è focalizzato sulla parte posteriore riflettente la barretta. Nella misura a “forza costante”, durante il movimento di scansione della superficie del campione, le variazioni in altezza provocano la deflessione del fascio laser. Un fotoanalizzatore misura le differenze di intensità luminosa tra i due componenti del fotodiodo binario che raccoglie il fascio deflesso (ovvero un dispositivo che illuminato emette una corrente in un solo senso, trasformando quindi la deflessione in un segnale elettrico) e le converte in una tensione che rappresenta il risultato della misura. L’intero sistema è controllato da un computer che guida lo scanner, acquisisce i dati e li converte in immagine. Durante la misura, l’ampiezza di oscillazione del cantilever è mantenuta costante da un sistema di servocontrollo. La frequenza di oscillazione ottimale viene selezionata mediante un’appropriata procedura di calcolo in funzione della tipologia del campione e della configurazione di misura.



(a)



(b)

Figure 2.26. Apparato strumentale AFM- Icon Bruker.

RISULTATI E DISCUSSIONI SUI REPERTI CERAMICI E LAPIDEI

In questo capitolo verranno illustrati i risultati diagnostici e di datazione ottenuti su reperti differenti sia per provenienza che per manifattura. Ogni gruppo di reperti archeologici viene affrontato con un approccio distinto in base alle caratteristiche degli stessi ed alle richieste degli Enti committenti.

In generale vengono effettuati, in prima analisi, studi diagnostici sulle ceramiche, mirati ad ottenere maggiori informazioni sui singoli reperti in possesso. L'obiettivo è quello di integrare informazioni di tipo storico-artistico con nuove informazioni di carattere conoscitivo del contesto in cui sono stati ritrovati i reperti e di caratterizzazione chimico-fisica dei materiali costitutivi. In secondo luogo, vengono effettuate analisi di datazione mediante tecniche assolute per una migliore comprensione, o conferma, dell'inquadramento storico-artistico del singolo reperto o del suo contesto.

Nel particolare sono state condotte indagini al Microscopio Elettronico a Scansione equipaggiato con sonda di microanalisi chimica (SEM-EDS) per poter evidenziare le caratteristiche morfologiche dei campioni e fornire una caratterizzazione chimica dei componenti inorganici. Mediante la CL, che ha una sensibilità di pochi ppm, è stato possibile offrire notevoli vantaggi tra i quali una migliore visualizzazione degli elementi chimici. Con la tecnica XPS, che fa parte delle tecniche "ESCA" (Electron-Spectroscopy for Chemical Analysis), è stata possibile la determinazione non solo delle specie chimiche presenti, ma anche della natura dei legami nei quali sono coinvolte, mediante l'analisi della posizione (Chemical Shift) dei picchi fotoelettronici rispetto ai valori tabulati riferiti alle pure specie atomiche. L'informazione ottenuta è strettamente legata ai primi strati atomici, il che fa dell'XPS, una delle principali tecniche di analisi superficiale, non distruttiva. La fluorescenza a raggi X (XRF) permette l'analisi elementare qualitativa e quantitativa del campione oggetto di studio attraverso l'analisi della radiazione X da esso emessa (fluorescenza X caratteristica) in seguito all'eccitazione atomica con opportuna energia. Il microscopio AFM è in grado di fornire un'immagine morfologica tridimensionale del campione attraverso l'interazione di una sonda con gli strati atomici superficiali. Infine si provvede alla Datazione dei manufatti

mediante la metodologia di Termoluminescenza, utilizzando in particolare il protocollo SAR.

I manufatti argillosi e i laterizi trattati in questo capitolo sono:

- Ceramiche di epoca Medievale e Neolitica provenienti da siti archeologici sparsi nella Piana Lametina e di competenza del *Museo Archeologico Lametino*;
- Ceramiche utilizzate per uso edilizio, definite “*Caroselli*”, provenienti da luoghi sparsi nella Calabria superiore;
- Materiali lapidei costituiti da calcareniti usati per la pavimentazione della *Chiesa di Sotterra* a Paola (Cs).

1. – Le Ceramiche del Museo Archeologico Lametino

Le ceramiche, di cui di seguito verranno illustrati i risultati, provengono tutte dal Museo Archeologico Lametino e alcune, come già detto, a secondo della tecnica stilistica e decorativa, si riferiscono al periodo Medievale mentre altre al Neolitico. Nello specifico i campioni vengono classificati in base al luogo di ritrovamento nel seguente modo:

Campioni del Neolitico:

- TERn°1; TERn°2; TERn°3; TERn°4 : Località Terravecchia, Curinga (Lamezia Terme, Cz);
- SUVn°5 : Località Suveretta, Curinga (Lamezia Terme, Cz);
- ROMn°6 : Località Romatisi, Curinga (Lamezia Terme, Cz);

Campioni del Medioevo:

- CASTn°2; CASTn°3; CASTn°4; CASTn°5; CASTn°6 : Castello di Nicastro (Lamezia Terme, Cz)
- ABBn°2; ABBn°5; ABBn°7; ABBn°8; ABBn°9 : Abbazia di Sant’Eufemia (Lamezia Terme, Cz)
- SORn°2bis; SORn°3 : Sorianello (Vv)

Le ceramiche sono state datate mediante la tecnica di Termoluminescenza con il lettore Reader TL/OSL-DA-20 del Laboratorio IIS del Dipartimento di Fisica, Unical, e su

alcune ceramiche medievali più rappresentative sono state effettuate analisi EDX, PL e CL.

1.1. – Microanalisi chimica EDX

L'utilizzo della *Microscopia Elettronica a Scansione* ha permesso di determinare la composizione chimica della matrice delle ceramiche mediante la microsonda elettronica a dispersione di energia (EDX).

Campione	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	PbO ₂	SiO ₂
SOR n°3	20.23	14.24	7.54	2.23	4.24	0.88	50.65
CAST n°3	18.58	14.87	6.32	2.67	4.77	0.73	52.06
CAST n°4	18.39	14.18	9.03	2.57	3.68	2.62	49.53
CAST n°5	21.86	8.25	4.58	2.33	4.70	0.77	57.51
ABB n°2	21.86	18.12	7.52	3.26	2.59	0.33	46.32
ABB n°5	21.81	3.48	8.64	5.32	1.48	1.22	58.07
ABB n°9	17.13	17.22	6.56	2.99	3.22	0.84	52.05

Tabella 3.1. Analisi EDX degli elementi maggiori presenti nella matrice dei campioni ceramici medievali

Dalle analisi EDX, espressi in rapporti percentuali con gli elementi chimici, effettuate sulle sezioni sottili prelevate dai campioni medievali, indicati in Tabella 3.1, si evidenzia una elevata quantità di silicio dovuta alla presenza di quarzo, riscontrato nello scheletro delle ceramiche. La notevole quantità di alluminio, omogenea per tutte le sezioni, è attribuibile alla matrice dei laterizi che è costituita, infatti, da minerali argillosi quali gli allumo-silicati. La presenza di calcio (14% circa) è, invece, dovuta a calcite la cui presenza fornisce informazioni orientative sul processo di cottura che non ha superato una temperatura di 600-800°C. Il ferro è probabilmente dovuto a minerali femici, mentre elementi quali potassio e magnesio sono da attribuire a feldspati che, insieme al quarzo, rappresentano i principali costituenti dello scheletro nei laterizi. La presenza di piombo nella terracotta analizzata è indicativo delle tecniche ceramiche introdotte nel secolo IX; dunque i manufatti rinvenuti sono certamente successivi al periodo suddetto.

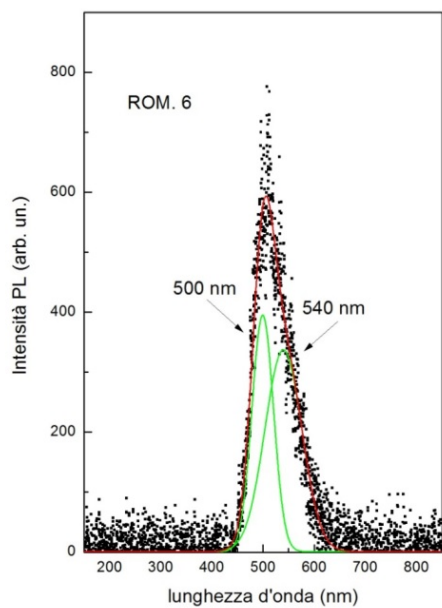
1.2 - Analisi di PL

Le analisi degli spettri PL dei reperti neolitici, in particolare SUV, ROM e TER, indicano che tutti danno un segnale apprezzabile di luminescenza. I segnali, se normalizzati, sono identici e questo indica che gli elementi legati all'emissione di luminescenza sono identici nei campioni presi in esame. L'analisi gaussiana degli spettri (figura 3.1) mostra che l'intensità di PL è sovrapposizione di due strutture a circa 500 e 540 nm (fig. 3.1a), entrambe tipiche del SiO₂ e in particolare legati alla presenza di impurezze di Mn (riconfermando i risultati dell'analisi chimica che mostrano la presenza di tracce di Mn in tutti di spettroscopia).

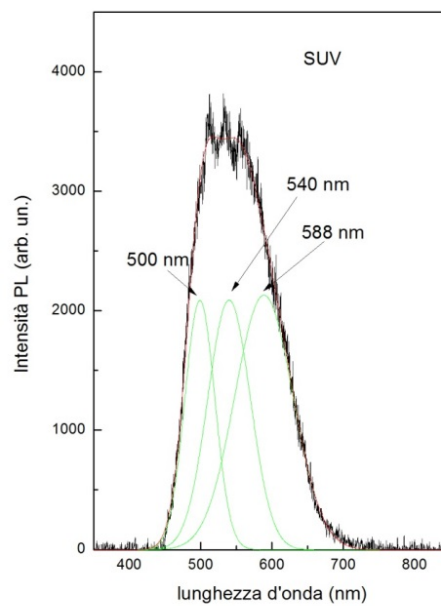
1.3 - Analisi di CL

Per quanto riguarda l'indagine effettuata sui campioni ROM, SUV e TER, dall'elaborazione di tali spettri si evince che la Catodoluminescenza ci fornisce diversi segnali dovuti alla mescolanza dei minerali presenti nelle argille.

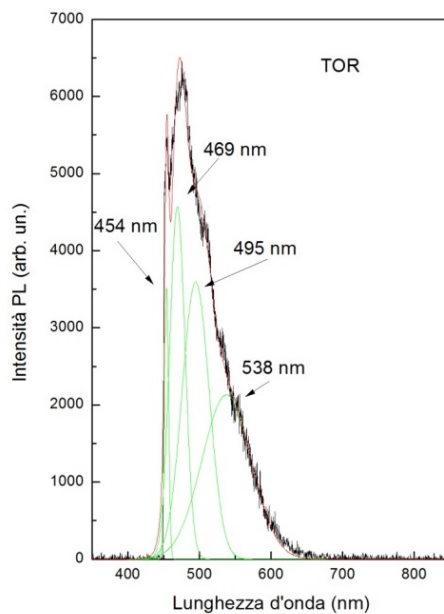
Negli spettri in figura 3.2 della ceramica è possibile determinare il picco del quarzo intorno a 554 nm, per tutti e tre i campioni analizzati, nella forma naturale di α -SiO₂ associato con cationi interstiziali e quelli relativi alla presenza di Mn²⁺ in calcite molto più intenso e che quindi maschera parzialmente il segnale del quarzo.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.1. Spettri PL: (a) ROM; (b) SUV; (c) TOR. Picchi caratteristici delle impurezze di Mn nella matrice SiO₂

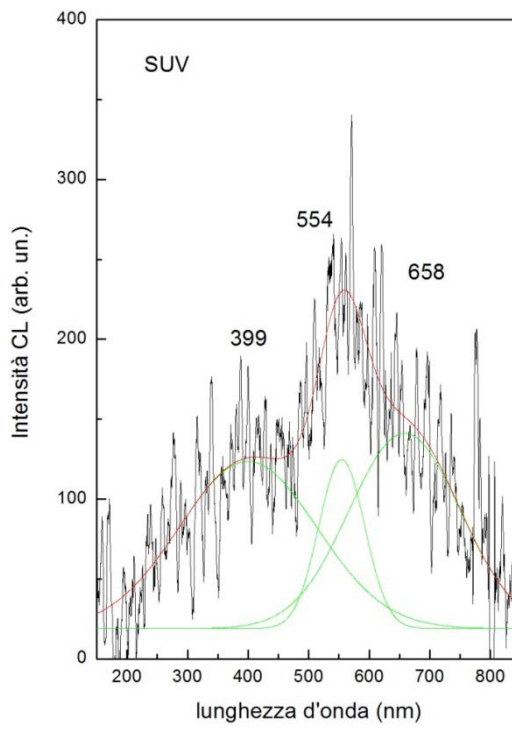
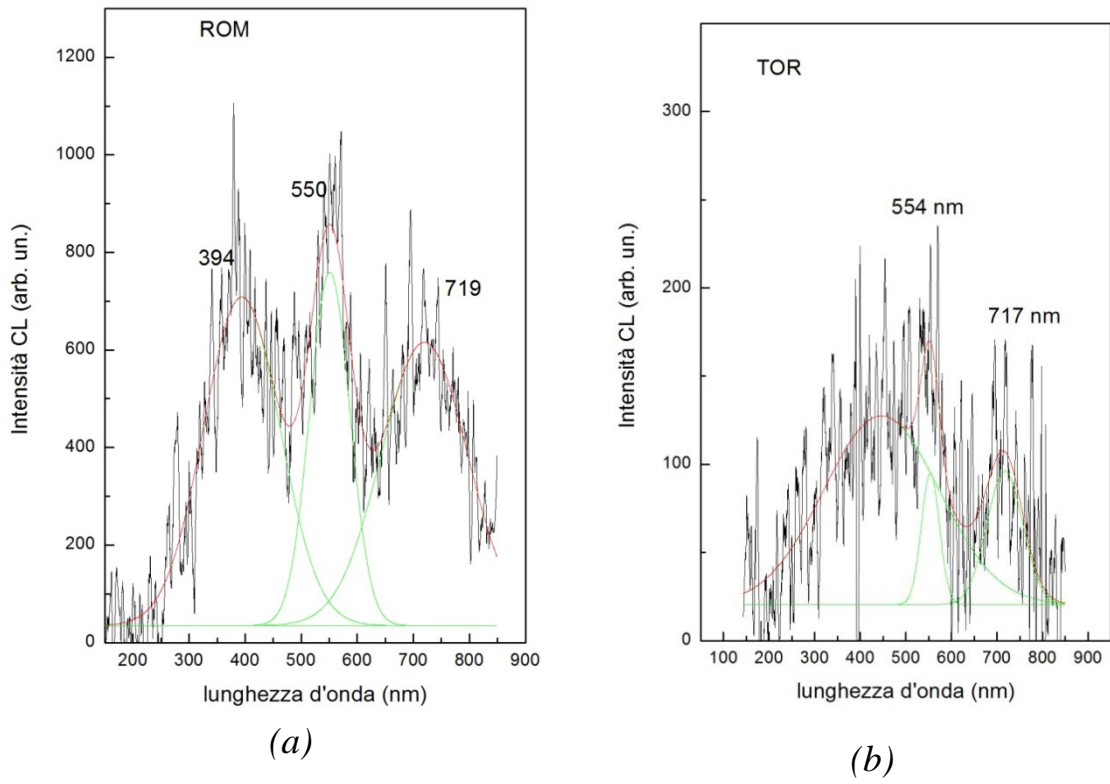


Figura 3.2. Spettri CL per i campioni ROM (a); TOR (b); SUV (c)

1.4. – Datazione con Termoluminescenza

La datazione per TL su questi campioni è stata ottenuta utilizzando i protocolli e le strumentazioni indicate nel capitolo 2. In particolare per le dosi artificiali è stata usata una sorgente Beta (^{90}Sr) caratterizzata da un rateo di dose di 0.1 Gy/sec. E' stata, inoltre, usata una rampa di riscaldamento di 5 °C/s ad una temperatura di 450 °C ed i campioni sono stati irradiati con sette o dieci dosi di rigenerazione.

Per le analisi è stato usato un filtro di detenzione Hoya U-340 (spessore 7.5 mm, diametro $\varnothing = 45$ mm). In questo lavoro è stato adottato come procedura di misura il protocollo SAR modificato, cioè senza le procedure di pre-trattamento termico utilizzate nel protocollo originale SAR, per la determinazione della ED mediante TL [Hong, *et al.*, 2006; Barrandon, 2001]. L'adozione di questo protocollo è stata dettata dall'analisi dei cambiamenti nella sensibilità nei granuli di quarzo riscaldati. Sono state fatte le seguenti misurazioni: per prima cosa è stato misurato il segnale di TL naturale, poi il campione è stato irradiato con radiazioni beta con una dose test ed è stata misurata la TL a 450°C con un rate di riscaldamento di 5°C/s; poi sono state effettuate una serie di irradiazioni e le letture di TL; dopo ogni aliquota di irradiazione crescente sono state somministrate le stesse "dose test". Un esempio di sequenza usata è descritta nel dettaglio nella Tabella 3.2.

Step	Sequence		label
1	NTL 450°C, 5°C/s		NTL
2	Irr β 1Gy + TL	Test dose	Test NTL
3	Irr β 2Gy + TL	First Regenerative Dose	First TL 2Gy
4	Irr β 1Gy + TL	Test dose	Test TL 2Gy
...
x	Irr β x Gy + TL	"x" Regenerative Dose	Test TL x Gy
...	Irr β 1Gy + TL	Test dose	Test TL x Gy
...
...	Irr β 2Gy + TL	Last Regenerative Dose	Last TL 2Gy
...	Irr β 1Gy + TL	Test dose	Test TL 2Gy

Tabella 3.2. la sequenza illustra un esempio delle procedure di misurazione S.A.R. adottate in questo studio.

La sensibilità è stata osservata con la corrispondente risposta di TL alla successiva radiazione della dose. Ed è stato osservato che la sensibilità varia molto nei campioni e quindi si preclude l'uso del convenzionale metodo di rigenerazione di TL.

I segnali di TL sono stati integrati con un intervallo di temperatura specifico per ogni campione, in base ai risultati dei test dei Plateau, per ognuno di essi. Come esempi si mostrano i Plateau di due campioni, uno medievale e uno neolitico (Fig. 3.3).

La Dose Annuale (AD) è stata determinata misurando la radiazione naturale che proviene dalla ceramica stessa dovuta ai suoi elementi radioattivi (U, Th, K-40), aggiungendo poi le radiazioni gamma e cosmiche dall'ambiente circostante. Come riportato in tabella 2, i dati dei contenuti radioattivi di K, Th e U sono stati ottenuti mediante *Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS)* e convertiti in una matrice infinita di dose usando i fattori di conversione di Adamiec and Aitken [Adamiec, & Aitken, 1998].

I contributi dalle radiazioni cosmiche vengono incluse usando l'equazione data da Prescott and Hutton [Prescott and Hutton, 1988, 1994]. Il contributo dei raggi cosmici è in accordo con i dati ottenuti da Bianca et al. [Bianca M., et al., 2011] per i campioni della stessa area geografica. Il tasso di dose annuale AD è stato corretto mediante i seguenti fattori:

- 1) usando, per il tasso di umidità (W), il fattore di attenuazione contenuto dell'acqua dato da Zimmerman [Zimmerman, 1971] e il fattore di attenuazione della dimensione di Mejdahl (i.e. 1.25 per il contributo di beta e 1.14 per quello di gamma) [Mejdahl, 1979];
- 2) usando un fattore di attenuazione di 0.90 per il contributo dei raggi beta eccetto nel caso del Rubidio per il quale il fattore che è stato usato è di 0.75 tenendo conto la bassa penetrazione [Adamiec & Aitken, 1998];
- 3) in ultimo, è stato incluso un valore di 20% per la fuga di Radon, nel caso della serie dell'U-238 [Aitken, 1985].

Le analisi LA-ICP-MS, per determinare la radiazione naturale, sono state effettuate usando uno strumento ElanDRCe (Perkin Elmer/SCIEX), connesso ad sonda laser New Wave UP213 solid-state Nd-YAG (213 nm). I campioni sono stati ablati da un fascio laser in una cella e il materiale ablatato è stato poi sottoposto ad un flusso continuo di una miscela di argon ed elio nel sistema ICP, dove è stato atomizzato e ionizzato per la quantificazione nello spettrometro di massa [Barca D. et al., 2010]. In questo lavoro,

l'ablazione laser è stata modificata con uno spot di 80 μm con un tasso di ripetizione laser costante di 10 Hz e un flusso di $\sim 20 \text{ J/cm}^2$. La calibrazione esterna del LA-ICP-MS è stata eseguita usando materiali di riferimento di vetro un NIST612-50 ppm e un NIST610-500 ppm [Fryer *et al.*, 1995], la standardizzazione interna per correggere l'instabilità strumentale e la dispersione è stata ottenuta con concentrazioni di SiO_2 [Pearce, *et al.*, 1997] dalle analisi al SEM-EDX. L'accuratezza è stata valutata su un materiale di vetro di riferimento BCR 2G e le concentrazioni degli elementi risultati sono stati comparati con i valori di riferimento in letteratura [Barca *et al.*, 2007]. Le relative differenze dai valori di riferimento sono sempre migliori del 10%.

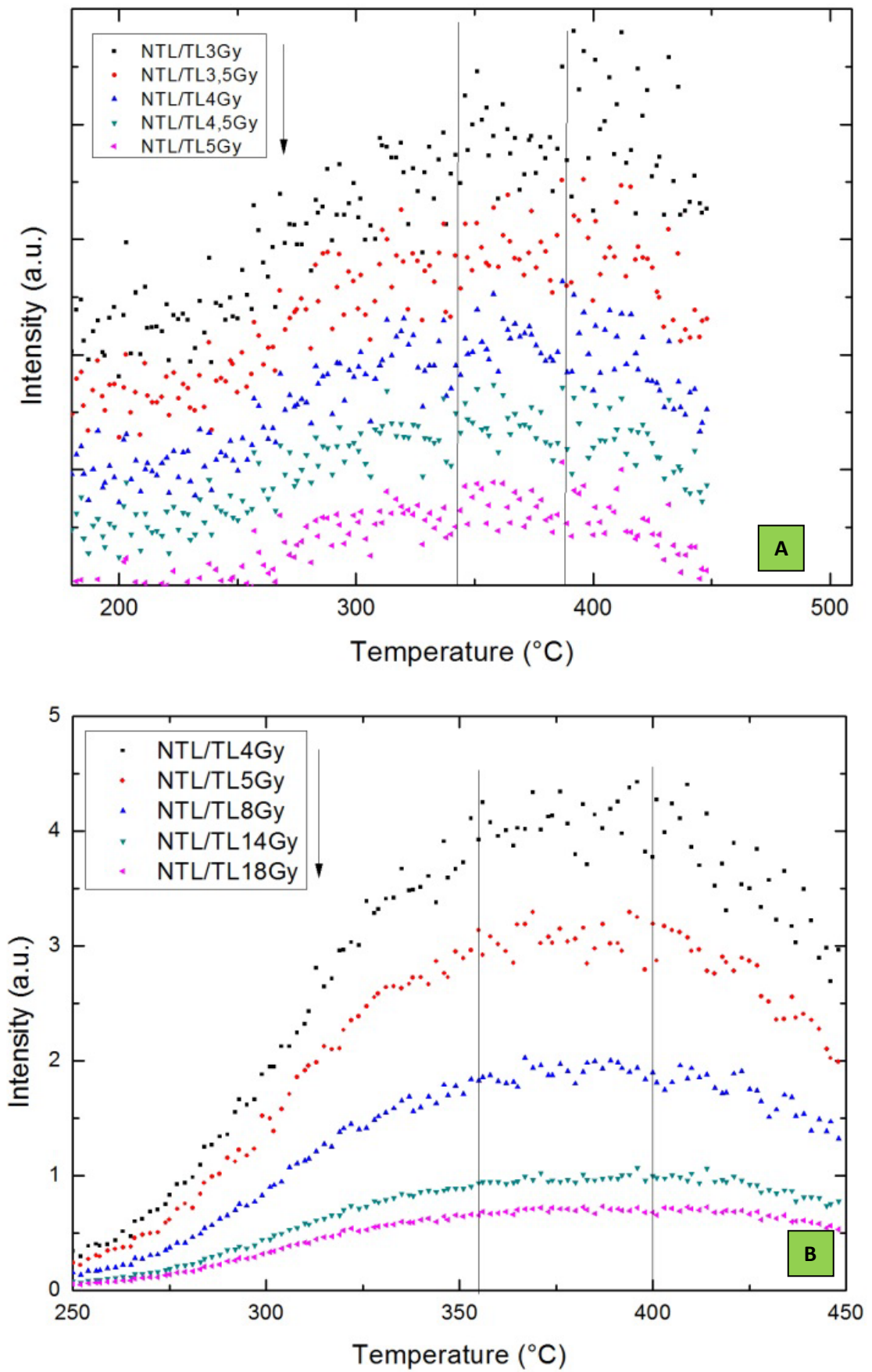


Figura 3.3. (A) Plateau test di un campione medievale (il grafico è stato verticalmente traslato) e (B) di un campione neolitico.

In Figura 3.4, vengono riportati due esempi di Glow curve di TL (campioni ABB n° 9 (A) e ROM n°6 (B)) corretti utilizzando la procedura per la correzione di sensibilità descritta da *Hong, D.G. et al. (2006)*. La correzione, per i cambiamenti di sensibilità, è stata fatta monitorando la risposta di luminescenza dei campioni a successive dosi di rigenerazione di 1Gy (Dose Test), date al campione dopo aver misurato la dose naturale e dopo ogni step di rigenerazione crescente, come riassunto in tabella 3.2. La procedura di correzione consiste nel normalizzare ogni misurazione all'intensità del test dose relativo. Inoltre, poiché la prima rigenerazione di dose è uguale all'ultima dose di rigenerazione, l'intensità di TL per queste due rigenerazioni deve essere identica se la correzione ha avuto successo. Come è mostrato in figura 4, la risposta di TL per la prima e l'ultima dose di rigenerazione sono simili.

Per la determinazione della ED, la figura 3.5 (ABB n°7, campione medievale (A) e TER n°3, campione neolitico (B)) mostra degli esempi di correzione in sensibilità dei segnali su dosi di radiazione. I dati delle curve di crescita, corretti per la sensibilità, sono stati fittati da una funzione lineare. La Dose Equivalente è stata calcolata dall'estrazione dei valori delle curve di crescita corretti alla TLN (termoluminescenza naturale).

La determinazione della Dose Equivalente dei campioni neolitici e medievali sono riportati in Tabella 3.3. Il valore della Dose Equivalente è la media di tutti i valori delle misure per le quali la correzione di sensibilità ha avuto successo. I valori dell'indice di correlazione, "r", che sono piuttosto buoni, indicano che non ci sono stati problemi di sopralinearità.

Sample	ED (Gy)	r ²	r	Th (ppm)	U (ppm)	K (%)	Rb (ppm)	W (%)	D ₀ (mGy/d)	D _{max} (mGy/d)	AD (mGy/d)	Age (d)	TL Dating Samples	Place of discovery	Site Historical Dating	
Middle Age	n° 7	1.6 ± 0.2	1	0.98	5.8 ± 0.2	2.2 ± 0.1	1.9 ± 0.4	508 ± 9	0.4	1.9 ± 0.3	1.1 ± 0.1	533 ± 85	1480 ± 90 A. b.	Sant'Eufemia Abbey	In 1062 founded; in 1538 destroyed	
	ABB n° 8	1.4 ± 0.1	3	0.99	10.5 ± 0.3	3.4 ± 0.1	1.6 ± 0.3	307 ± 5	0.8	1.9 ± 0.2	1.4 ± 0.1	438 ± 42	1570 ± 40 A. b.			
	n° 9	1.2 ± 0.1	7	0.98	15.4 ± 0.5	6.3 ± 0.3	2.2 ± 0.6	378 ± 8	0.5	2.8 ± 0.4	2.0 ± 0.2	250 ± 29	1760 ± 30 A. b.			
	CAST n° 6	1.2 ± 0.2	3	0.98	10.9 ± 0.3	2.2 ± 0.1	2.3 ± 0.1	298 ± 5	0.5	2.2 ± 0.1	1.48 ± 0.03	324 ± 55	1690 ± 80 A. b.	Nicastro Castle	In XI-XII sec. founded; in 1783 definitively	
	Neolithic	ROM n° 6	20 ± 1	9	0.99	13.7 ± 0.4	1.7 ± 0.1	1.4 ± 0.1	219 ± 5	3.9	1.6 ± 0.1	1.35 ± 0.03	7143 ± 439	5100 ± 400 B.C.	Curinga Valley - Romatis Locality	«Impresso» Ceramic Culture - VI-V millennium B.C.
		SUV n° 5	19 ± 2	1	0.99	13.7 ± 0.4	2.2 ± 0.1	1.7 ± 0.1	243 ± 5	5.1	1.9 ± 0.1	1.47 ± 0.03	6129 ± 675	4100 ± 700 B.C.	Curinga Valley - Sueretta Locality	"Cultura di Sertinello" - V millennium B.C.
		n° 1	19 ± 3	4	0.98	27.6 ± 1.1	5.8 ± 0.3	1.0 ± 0.1	285 ± 10	9.4	2.1 ± 0.1	2.3 ± 0.1	4750 ± 759	2700 ± 800 B.C.	Curinga Valley - Terrevecchia Locality	"Cultura di Sertinello" - IV millennium B.C.
		n° 2	16 ± 2	1	0.98	9.6 ± 0.6	3.6 ± 0.2	1.1 ± 0.1	222 ± 10	4.3	1.5 ± 0.1	1.26 ± 0.04	6154 ± 805	4100 ± 800 B.C.		
		n° 3	14 ± 2	1	0.98	8.9 ± 0.4	2.1 ± 0.1	0.53 ± 0.04	111 ± 4	9.7	0.87 ± 0.03	0.95 ± 0.02	8485 ± 1229	6500 ± 1200 B.C.		
n° 4		12 ± 1	3	0.99	11.1 ± 0.6	2.3 ± 0.1	0.9 ± 0.1	369 ± 16	5.1	1.3 ± 0.1	1.20 ± 0.04	5217 ± 490	3200 ± 500 B.C.			

Tabella 3.3. Dose Equivalente e datazione TL ottenuti mediante Termoluminescenza basata sul protocollo S.A.R.. L'etichetta "n°" indica il numero di misurazioni nelle quali la correzione di sensibilità ha avuto successo; "r²" indica il coefficiente di correlazione lineare.

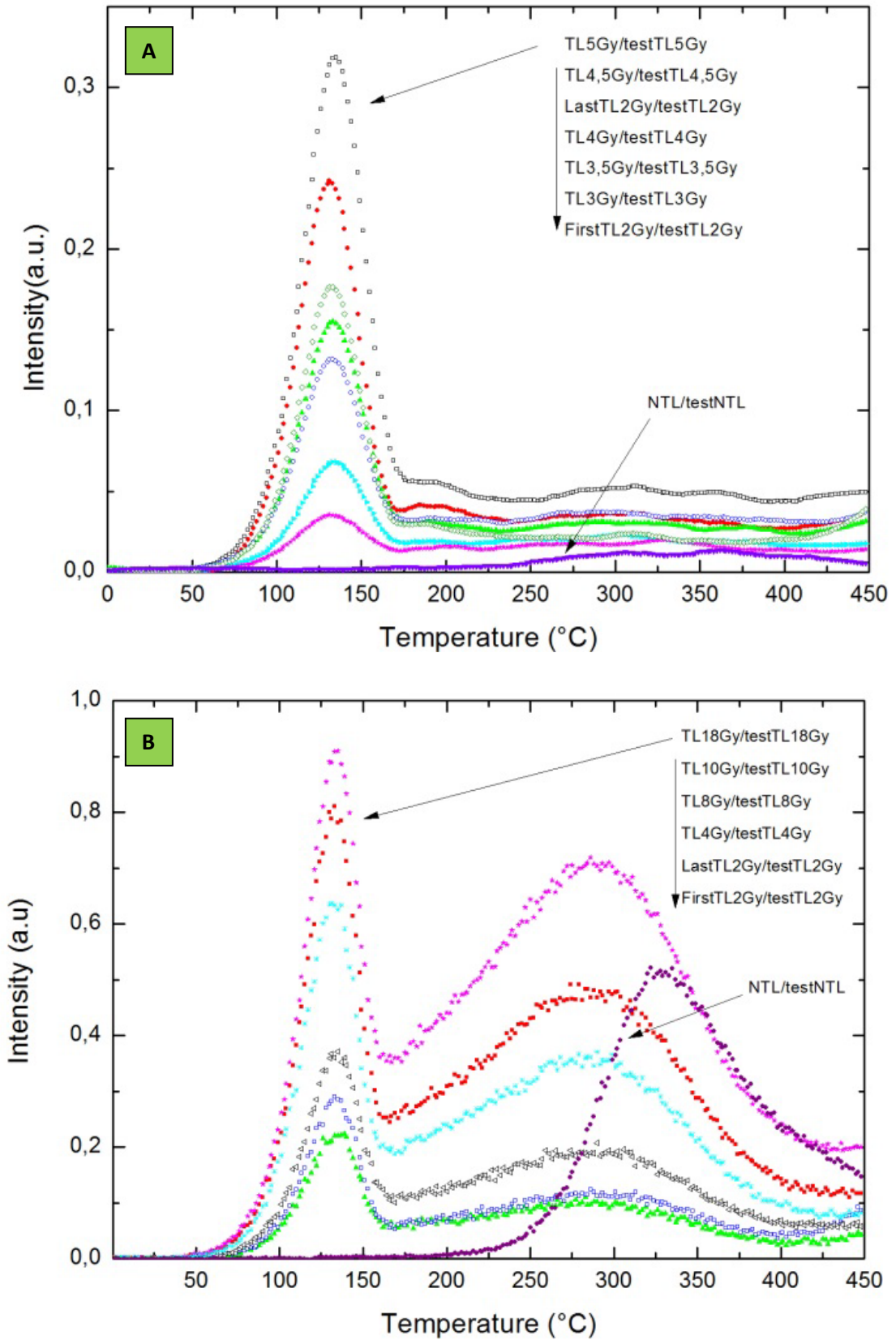


Figura 3.4. Esempi di Glow Curve di un campione medievale (A) e di un campione neolitico (B) con la correzione di sensibilità come descritto nel testo. Le risposte di TL per la prima e l'ultima dose di rigenerazione (chiamate "First 2Gy" e "Last 2Gy") sono quasi uguali, questo indica che la correzione ha avuto successo.

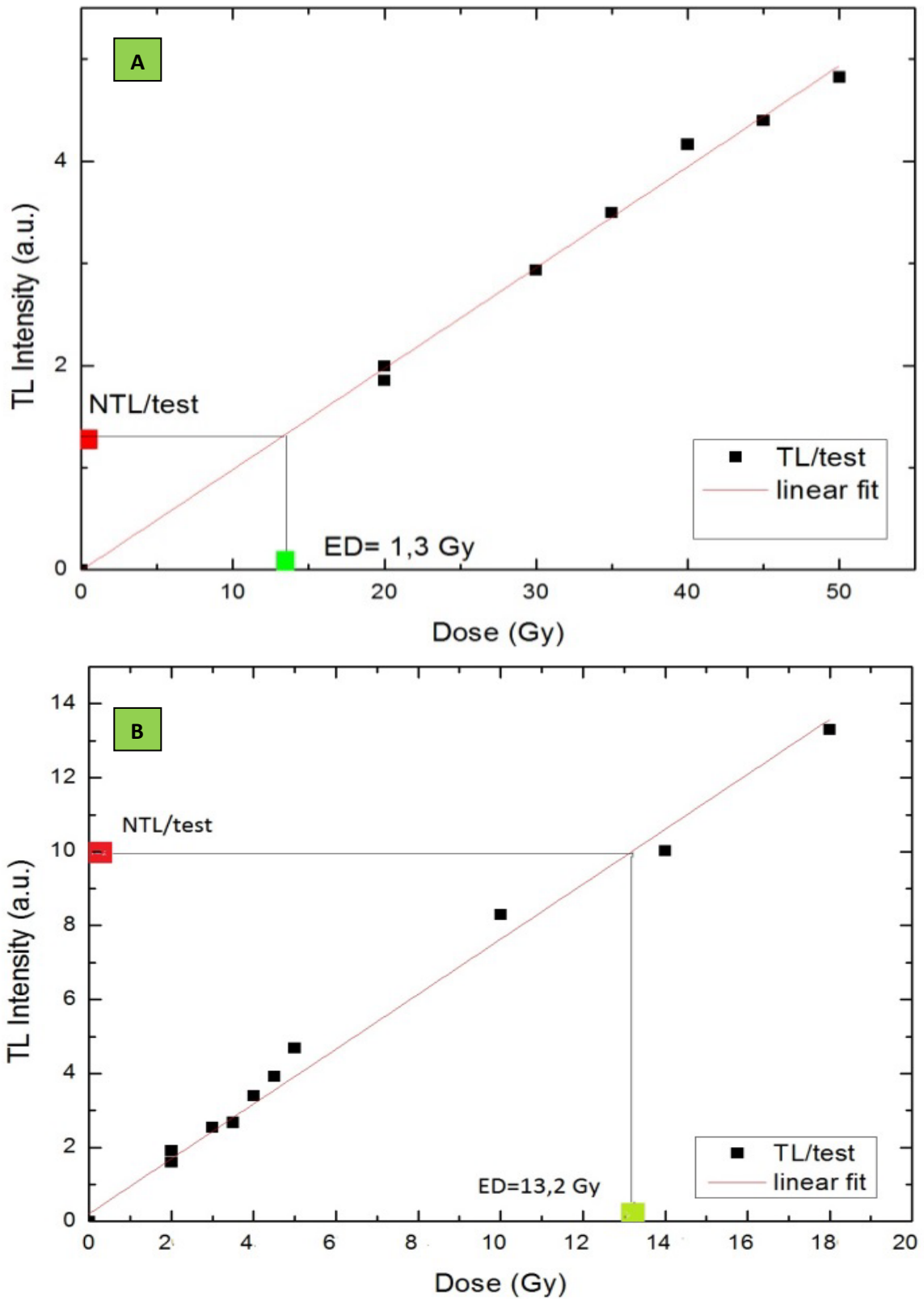


Figura 3.5. Determinazione della Dose Equivalente, ED, di un campione medievale (A) e un campione neolitico (B), mediante il protocollo SAR (Single Aliquot Regenerative-dose), usando la correzione di sensibilità per i segnali TL del quarzo. I punti sperimentali sono fittati da una funzione lineare. Si noti che a 2 Gy i due punti sperimentali, rappresentando il successo della correzione di sensibilità, coincidono.

Così, dai risultati, si è in grado di sostenere che l'età dei reperti sia intorno al V millennio a.C., per i reperti del neolitico, e intorno al 1500 d.C., per quelli del medioevo. I risultati ottenuti sono perfettamente compatibili con la posizione e il contesto storico dei siti dai quali essi provengono, il sito di Curinga per i campioni del neolitico, e il castello di Nicastro, l'Abbazia di Sant'Eufemia e il sito di Soriano, per i campioni del Medioevo.

È da precisare, per i campioni di Soriano e per alcuni medioevali non è stato possibile calcolare la Dose Annua in quanto l'uso dell'ICP-MS prevedeva una distruzione del campione e si è scelto di non procedere a questa valutazione considerando un errore maggiore sul calcolo dell'età. Come dose annua si fa riferimento ad un valore di 2.7 ± 0.02 mGy/anni. Questo valore è la media della dose annuale riportata in *Troja, et al. 1996*, valore usato per l'analisi di reperti trovati in Sicilia, regione geograficamente e geologicamente vicina alle nostre aree archeologiche [*Gattuso, C. et al, 2012*].

La tabella per questi reperti viene illustrata a parte in Tabella 3.4.

	Sample	Annual Dose, AD (mGy/a)	Equivalent Dose , ED (Gy)	Age (a)	TL Dating Campioni	Site historical Samples
Castello di Nicastro	CAST.2	$2,7 \pm 0,02$	$1,3 \pm 0,1$	515±30	1497 ± 30 A.D.	Fondato nel XI – XII sec; Distrutto nel 1783
	CAST.3	0,0027	$1,2 \pm 0,9$	471±30	1541 ± 30 A.D.	
	CAST.4	0,0027	$1,5 \pm 0,4$	567±40	1445 ± 40 A.D.	
	CAST.5	0,0027	$1,9 \pm 0,7$	730±70	1282± 70 A.D.	
Abbazia di Sant'Eufemia	ABB.2	0,0027	$1,6 \pm 0,4$	450±40	1562 ± 40 A.D.	Fondata nel 1062; distrutta nel 1638
	ABB.5	0,0027	$2,1 \pm 0,1$	504±50	1508 ± 50 A.D.	
Soriano	SOR.2BIS	0,0027	$1,6 \pm 0,5$	855±80	1157 ± 80 A.D.	~XI sec.
	SOR.3	0,0027	$2,1 \pm 0,2$	750±70	1262 ± 70 A.D.	

Tabella 3.4. Tabella dei risultati delle ED e delle età riferibili ad alcuni campioni di Soriano, dell'Abbazia e del Castello

1.5. – Conclusioni sulle ceramiche di Lamezia

Nel primo studio diagnostico applicato ai reperti ceramici provenienti dal Museo Archeologico di Lamezia, si è voluto dimostrare come le applicazioni delle scienze alla diagnostica contribuiscano a dare informazioni utili all'indagine conoscitiva non solo del singolo reperto ma anche alla contestualizzazione del sito ed alla sua ricostruzione storica. Le indagini spettroscopiche e chimiche hanno messo in evidenza gli elementi principali presenti nella materia e la forte componente di quarzi necessaria per il segnale di luminescenza, e quindi alla sua datazione.

Questo lavoro rappresenta l'impegno sperimentale per datare i manufatti storici già descritti e provenienti dalla Piana di Lamezia Terme. I risultati, ottenuti dal metodo SAR-TL, sono dati attendibili delle età stimate per i campioni neolitici (le definizioni si riferiscono ai differenti siti archeologici nella stessa zona) e medievali, rispettivamente:

“*Terravecchia*”: range di età $2700-6500 \pm 500-1200$ a.C. (tabella 3.3);

“*Suveretta*”: 4100 ± 700 B.C.

“*Romatisi*”: 5100 ± 400 B.C.

Abbazia di Sant'Eufemia: 1576 ± 60 A.D.

Castello di Nicastro: 1491 ± 50 A.D.

Sorianello: 1210 ± 75 A.D.

Comparando i contesti storici-artistici dei campioni con i risultati della datazione, è possibile affermare che, i campioni neolitici, sono in accordo con il periodo storico al quale i frammenti appartengono, attribuiti dagli archeologi al V millennio a.C.. Una simile conclusione si può trarre per i campioni medievali, per i quali, la datazione ottenuta, è in accordo con i rispettivi contesti storici dell'*Abbazia di Sant'Eufemia*, del *Castello di Nicastro* e di *Sorianello*.

Le conclusioni complessive sono che i risultati delle datazioni sono in accordo con il contesto storico descritto dagli archeologi e con le caratteristiche tipologiche e stilistiche relative ad ogni reperto; sono state necessarie per risolvere alcune problematiche relative alla stratigrafia dei siti ed alla ricostruzione di alcuni eventi relativi ai contesti storici, nonché per una autenticazione effettiva dei reperti.

2. – Elementi fittili: “I Caroselli”

Gli studi diagnostici effettuati sui caroselli sono stati mirati ad ottenere maggiori informazioni riguardo a questi oggetti molto diffusi negli impianti architettonici della nostra regione e per poter integrare i risultati agli studi già effettuati negli anni passati.

Il piano diagnostico eseguito ha previsto una prima fase conoscitiva del contesto in cui si trovano i caroselli, si è poi provveduto ad una caratterizzazione chimico-fisica dei materiali costitutivi. Sono state condotte indagini al Microscopio Ottico; al Microscopio Elettronico a Scansione equipaggiato con sonda di microanalisi chimica (SEM-EDX); analisi in luminescenza mediante CL e analisi con tecnica XPS.

Inoltre si è provveduto alla datazione del manufatto mediante Termoluminescenza; in questo caso vengono utilizzati due protocolli, SAR (Single Aliquot Regenerative-Dose) e MAAD (Multiple Aliquot Additive Dose); entrambi i metodi hanno dato risultati soddisfacenti, ma nelle nostre conclusioni dimostreremo la maggiore accuratezza nella stima della ED con il Protocollo SAR.

2.1. – Analisi mediante Microscopio Ottico

L'analisi petrografica in sezione sottile, consente di ottenere informazioni sulla composizione mineralogica e petrografica dei campioni lapidei naturali e artificiali, e sul loro stato di conservazione. Queste misure consentono, infatti, di chiarire i processi d'alterazione dei litotipi, mediante l'identificazione di composti chimici formati in seguito al degrado. Lo studio al microscopio ottico in luce polarizzata trasmessa, non ha come solo fine quello di ottenere immagini ingrandite di una sezione sottile, ma grazie alle sue peculiari caratteristiche, consente di effettuare vere e proprie misurazioni relative alle proprietà ottiche dei minerali. Viene dunque osservata la sezione sottile appositamente preparata e viene condotta l'analisi petrografica sui campioni di laterizio provenienti dai caroselli oggetto di questo studio.

Questa analisi ci fornisce una importante serie di informazioni riguardanti lo scheletro e la matrice del laterizio stesso, e quindi sulle dimensioni e sulla distribuzione dei clasti presenti, ma anche sull'omogeneità e porosità del legante di fondo. In particolare andremo a definire in dettaglio lo scheletro e la matrice del laterizio. Lo scheletro è la

componente del laterizio scarsamente reattiva durante la cottura; i materiali tipici dello scheletro sono quarzo, feldspati, miche, e comprende anche la frazione detritica e le sostanze sgrassanti. La matrice, invece, è costituita dai minerali argillosi con funzioni di “legante”.

Di seguito verranno riportate e descritte le immagini, in luce polarizzata e in luce naturale, delle sezioni sottili indagate dei campioni riguardanti i Caroselli di Cerzeto e di Lattarico (Fig. 3.6-3.7). Per il carosello proveniente da S. Caterina dello Ionio (Cz) non è stato possibile condurre l’analisi petrografica in quanto non si possedevano sezioni sottili.

Per i *Caroselli* CER e LAT vengono presentate le seguenti immagini:

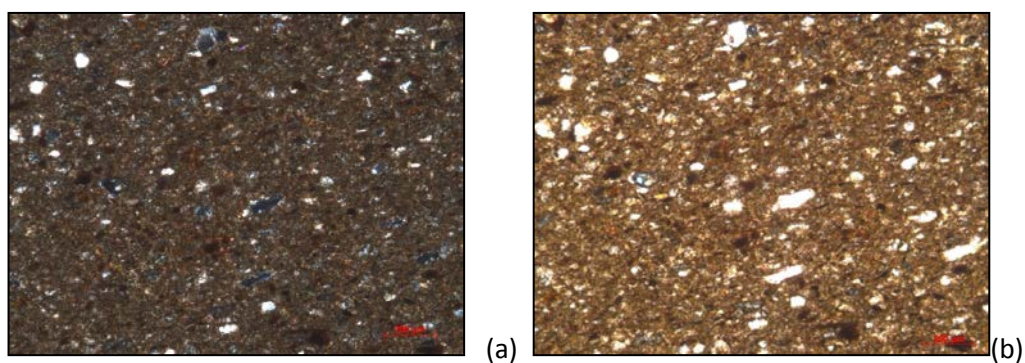


Figura 3.6. Sezione sottile del campione CER analizzata al Microscopio Ottico a luce polarizzata (a) e naturale (b).

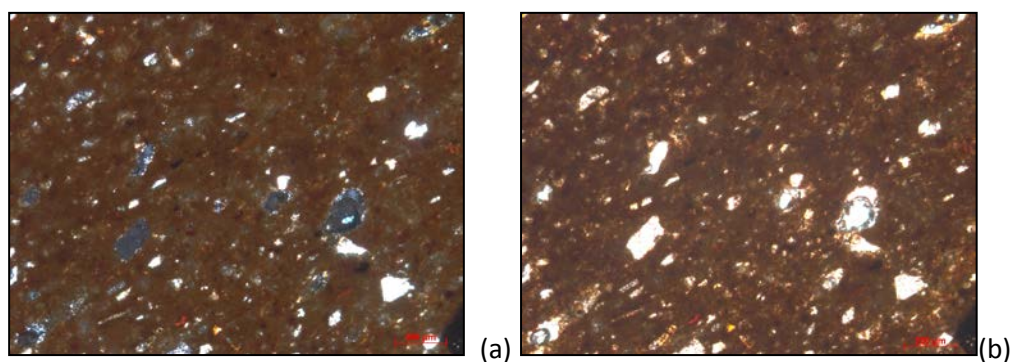


Figura 3.7. Sezione sottile del campione LAT analizzata al Microscopio Ottico a luce polarizzata (a) e naturale (b).

Le sezioni, prelevate dai Caroselli CER e LAT, risultano abbastanza omogenee e possono essere descritte petrograficamente come segue:

SCHELETRO: Le sezioni presentano uno scheletro costituito da inerti di varie dimensioni che variano da 100 μm a circa 10 μm (CER) e da 200 μm a circa 20 μm (LAT). Gli inerti più numerosi hanno una dimensione media di circa 50 e/o 100 μm e questo consente di classificare lo scheletro come arenaceo fine, mediamente classato. I clasti presentano una sfericità media ed un medio-alto grado di arrotondamento e per il campione LAT fortemente angolosi e in alcuni casi hanno un orientamento preferenziale. La distribuzione dell'aggregato risulta abbastanza omogenea con un alto grado di addensamento per il campione CER e basso per LAT. L'aggregato è costituito essenzialmente da minerali incolori quali quarzo e feldspato; sono presenti inoltre frammenti di colore nero che possono essere riconducibili a minerali femici o a residui di carbone che spesso si riscontrano nei laterizi.

MATRICE: La matrice presenta per lo più un colore omogeneo tendente al rosso che indica che il laterizio ha subito una cottura ossidante. La matrice risulta molto compatta, infatti non presenta pori.

2.2. – Microanalisi elementale e Analisi morfologica tramite SEM-EDX

L'utilizzo della Microscopia Elettronica a Scansione ci ha permesso di determinare la composizione chimica della matrice di laterizi e ceramiche. Questa microscopia, corredata di microsonda elettronica a dispersione di energia (EDX), consente di effettuare inoltre analisi chimica puntuale su porzioni di materia molto piccole. Questo strumento permette inoltre di ricavare informazioni sulla topografia, evidenziando le caratteristiche sulla superficie di un oggetto, la sua tessitura (fino a pochi nm), e la morfologia dei materiali analizzati: la forma, dimensione e disposizione delle particelle che compongono il materiale.

Di seguito verranno riportati i risultati ottenuti, relazionando l'immagine morfologica della sezione analizzata con il rapporto percentuale degli elementi chimici riscontrati in più punti della sezione, al fine di caratterizzare al meglio ogni singolo campione (Fig.3.8-3.9).

Le sezioni analizzate sono quelle dei Caroselli CER e LAT; anche in questo caso, non avendo a disposizione le sezioni sottili dei Caroselli di S. Caterina dello Ionio non è stato possibile effettuare le analisi.

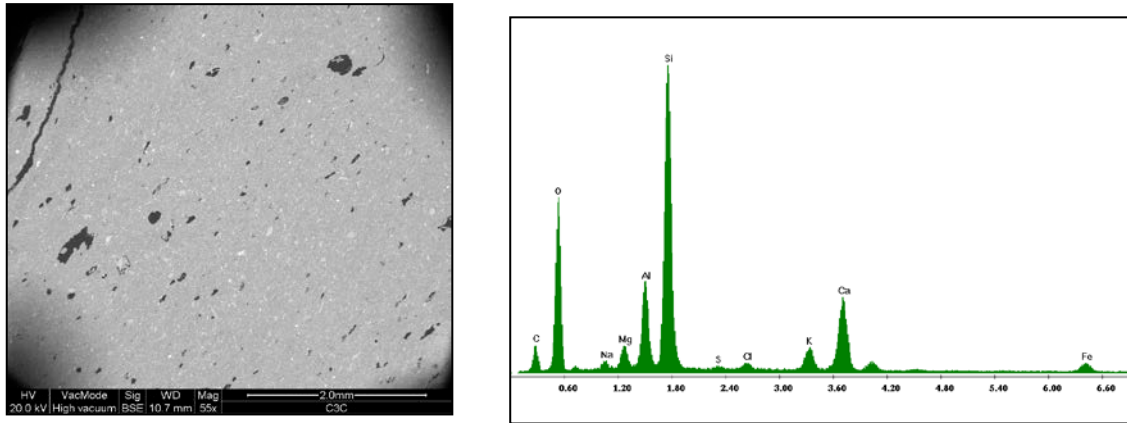


Figura 3.8. Immagine morfologica della sezione sottile e analisi chimica in percentuale degli elementi presenti del camp. CER.

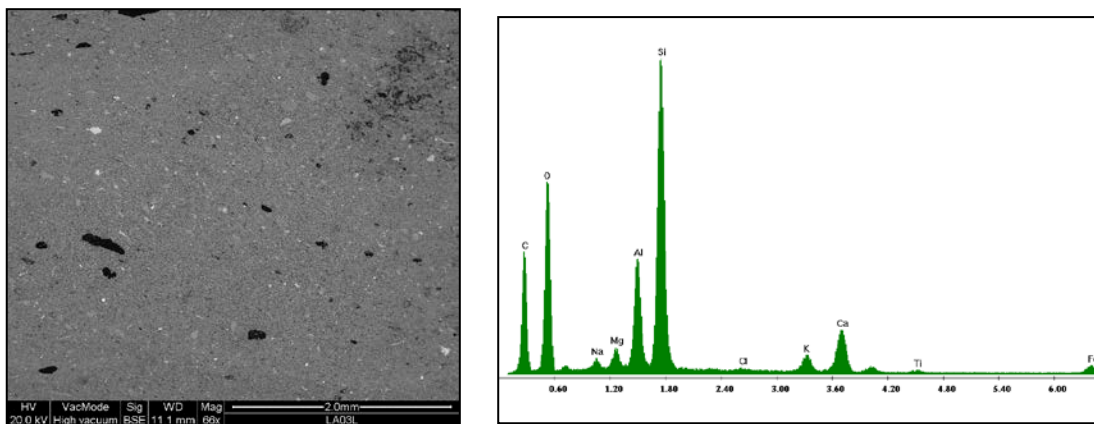


Figura 3.9. Immagine morfologica della sezione sottile e analisi chimica in percentuale degli elementi presenti del camp. LAT.

Nome File	Al ₂ O ₃	CaO	Cl ₂ O	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	SiO ₂	SO ₃
C3C_001	15,35	11,13	0,97	5,47	2,66	3,98	1,92	58,14	0,36
C3C_002	15,4	12,22	1,17	5,22	3,22	3,91	2,13	56,25	0,48
C4C_001	14,76	14,62	0,76	5,1	2,7	4,08	2,04	55,03	0,91
C4C_002	15,69	11,93	1,11	5,72	3,24	3,5	1,71	56,54	0,56

Tabella 3.5. Tabella dell'analisi al SEM-EDX degli elementi chimici presenti in percentuale nella sezione del Carosello CER.

Nome File	Al ₂ O ₃	CaO	Cl ₂ O	FeO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	SiO ₂	TiO ₂
LA01L	17,72	9,7	0,26	4,44	2,6	3,58	2,11	59,02	0,57
LA02L	17,38	9,1	0,39	4,62	2,73	3,41	2,23	59,47	0,67
LA03L	17,12	10,31		4,96	2,95	3,35	1,85	59,45	-
LA04L	17,1	10,76	0,52	5,67	2,59	5,11	2,25	55,23	0,77

Tabella 3.6. Tabella dell'analisi al SEM-EDX degli elementi chimici presenti in percentuale nella sezione del Carosello LAT.

Dalle analisi al SEM-EDX effettuate sulle sezioni sottili prelevate dal carosello di Cerzeto e di Lattarico si evidenzia una elevata quantità di silicio (vedi Tab. 3.5-3.6) dovuta alla presenza di quarzo, riscontrato nello scheletro dei laterizi osservati al microscopio ottico (vedi Fig. 3.6-3.7). La notevole quantità di alluminio, omogenea per tutte le sezioni, è attribuibile alla matrice dei laterizi che è costituita, infatti, da minerali argillosi quali gli allumo-silicati. La presenza di calcio (10-12% circa) è, invece, dovuta a calcite la cui presenza fornisce informazioni orientative sul processo di cottura che non ha superato una temperatura di 600-800 °C. Il ferro è probabilmente dovuto a minerali femici, mentre elementi quali potassio, magnesio e sodio sono da attribuire a feldspati che, insieme al quarzo, rappresentano i principali costituenti dello scheletro nei laterizi.

2.3. – Analisi al SEM-CL

Per quanto riguarda l'indagine effettuata, su un campione 'esempio' di *Carosello* (CER), dall'elaborazione di degli spettri si evince che la Catodoluminescenza ci fornisce diversi segnali dovuti alla mescolanza dei minerali presenti nelle argille. In particolare, risulta molto intenso il segnale della calcite che maschera parzialmente il segnale dovuto al quarzo. Da questa informazione, dunque, risulta necessaria la separazione dei grani di quarzo dalla matrice del laterizio per poter successivamente effettuare la datazione con la Termoluminescenza.

Nello spettro, in figura 3.10, della ceramica è possibile determinare il picco del quarzo a 545 nm nella forma naturale di α -SiO₂ associato con cationi interstiziali (vedi Tab. 3.7) e quello a 610 nm relativo alla presenza di Mn²⁺ in calcite molto più intenso e che quindi maschera il segnale del quarzo.

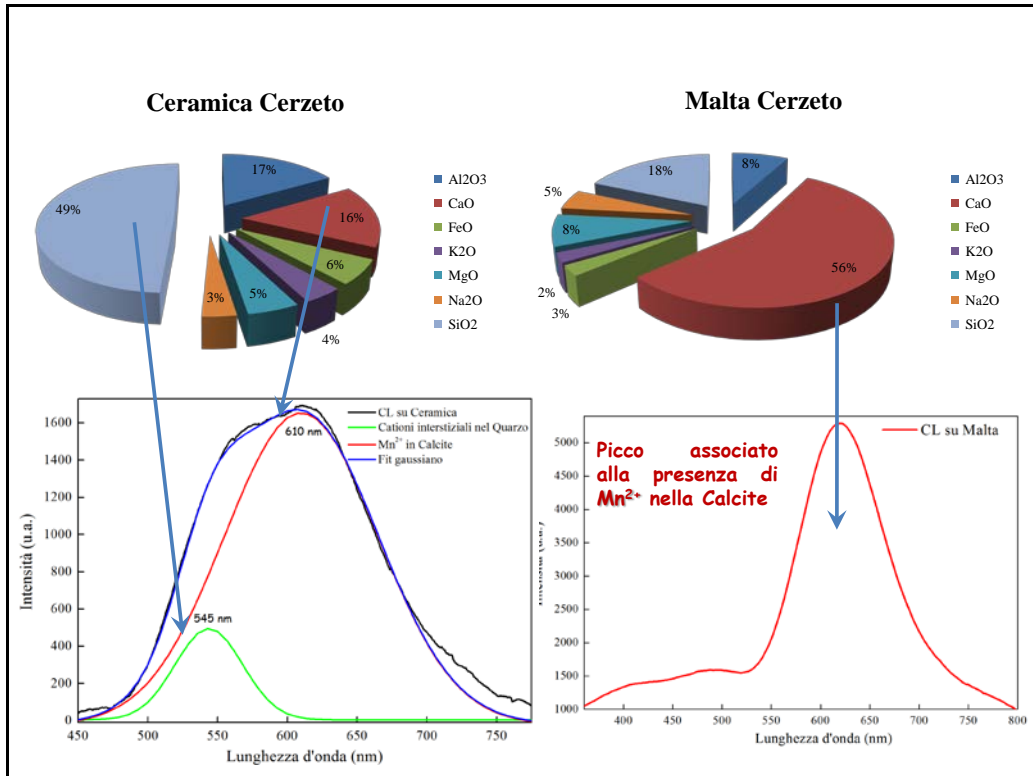


Figura 3.10. Spettri di CL tipici del quarzo e della Calcite con riferimento alle rappresentazioni degli elementi in percentuale presenti nella ceramica e nella malta con le analisi al SEM.

Wave-length (nm)	Energy (eV)	Peak position (eV)	Specimen	Association/identification	References
775	1.60				
763	1.625				
751	1.65	1.65 - 1.8	Opal α -SiO ₂ , sandstone	Associated with Fe ³⁺ impurity	Pott and McNicol (1971), Sprunt (1981), Kalceff et al. (1997), Bruhn et al. (1996)
740	1.675				
729	1.70	-1.9	a- and α -SiO ₂	NBOHC (Si-O precursor)	Remond et al. (1992), Kalceff and Phillips (1995), Zinkernagel (1978), Friebele et al. (1985)
719	1.725				
708	1.75				
698	1.775				
689	1.800			Oxygen vacancy	Luff and Townsend (1990)
679	1.825				
670	1.850				
661	1.875	1.93	SiO ₂	Na impurity	Remond et al. (1992); Khanlary et al. (1993); Yang et al. (1994)
653	1.900				
644	1.925	1.95	Hydrated a and α -SiO ₂	NBOHC (-OH precursor)	Kalceff and Phillips (1995), Koyama (1980), Nishikawa et al. (1992)
636	1.950				
628	1.975				
620	2.000	2.1-2.4	a-SiO ₂ , irradiated α -SiO ₂	STE	Kalceff et al. (1995), Itoh et al. (1990)
612	2.025				
605	2.050				
598	2.075				
590	2.100	2.17	Ge doped α -SiO ₂	STE associated with Ge	Luff and Townsend (1990)
584	2.125				
577	2.150	2.25-2.8	Natural α -SiO ₂	Associated with interstitial cations	Ramseyer and Mullis (1990)
570	2.175				
564	2.200				
557	2.225				
551	2.250	2.4	Synthetic amethyst	Fe impurity	Ruppert (1987)
545	2.275				
539	2.300	2.5	α -SiO ₂	Impurity	Itoh et al. (1988), Kalceff and Phillips (1995)
533	2.325				
528	2.350				
522	2.375				
517	2.400	2.55	Smoky α -SiO ₂	(Al ³⁺) ^o hole center	Nassau and Prescott (1975)
511	2.425				
506	2.450	2.6-2.8	α -SiO ₂ , Opal, rose quartz	STE	Remond et al. (1992), Kalceff and Phillips (1995)
501	2.475				
496	2.500				
491	2.525			Ti, Ti ³⁺ , interstitial Ti ³⁺ , TiO ₂ micro inclusions	Sprunt (1981), Luff and Townsend (1990), Kerkhof et al. (1996)
485	2.550				
481	2.575				
477	2.600	2.74	a-SiO ₂	Oxygen deficient centre	Griscom (1991), Kalceff et al. (1997)
472	2.625				
468	2.650				
464	2.675	2.75	O implanted a-SiO ₂	Oxygen related centre	Hagni (1987)
459	2.700				
455	2.725				
451	2.750	-2.9	Natural α -SiO ₂	Substitutional Al and cation	Ramseyer and Mullis (1990)
447	2.775				
443	2.800				
439	2.825	-2.95	α -SiO ₂	Intrinsic defect	Alonso et al. (1983), Kalceff and Phillips (1995), Gorton et al. (1996)
435	2.850				
431	2.875				
428	2.900	2.99	C implanted a-SiO ₂	C impurity	Koyama (1980)
424	2.925				
420	2.950				
417	2.975				
413	3.000	3.0	a-SiO ₂	STE's associated with Ge, Al, H	Khanlary et al. (1993), Yang et al. (1994)
410	3.025				
407	3.050	3.1-3.3	a and α -SiO ₂ , sandstone, opal	Al ³⁺ -M ⁿ⁺ (where M ⁿ⁺ = H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , or K ⁺)	Ramseyer and Mullis (1990), Remond et al. (1992), Khanlary et al. (1993), Kalceff and Phillips (1995), Gorton et al. (1996)
403	3.075				
400	3.100				
397	3.125				
393	3.150			Impurity incorporation during growth	Skuja and Truidum (1989), Luff and Townsend (1990)
390	3.175				
387	3.200				
384	3.225				
381	3.250	-3.7	α -SiO ₂ in sandstone	Associated with Al and Li impurities	Demars et al. (1996)
379	3.275				
376	3.300				
373	3.325	4.3	α -SiO ₂	Na impurity	Sprunt (1981)
370	3.350				

Tabella 3.7. Frequenti comparizioni dell'emissione di CL della SiO₂ e associazioni e identificazioni proposte.

2.4. – Analisi XPS

Di seguito viene riportato lo spettro relativo all'indagine XPS (Fig.3.11) di un carosello (CER). Anche questa analisi ha confermato la presenza degli elementi riscontrati nelle analisi al SEM-EDS, quali: Si, Al, Fe, C, Ca e O.

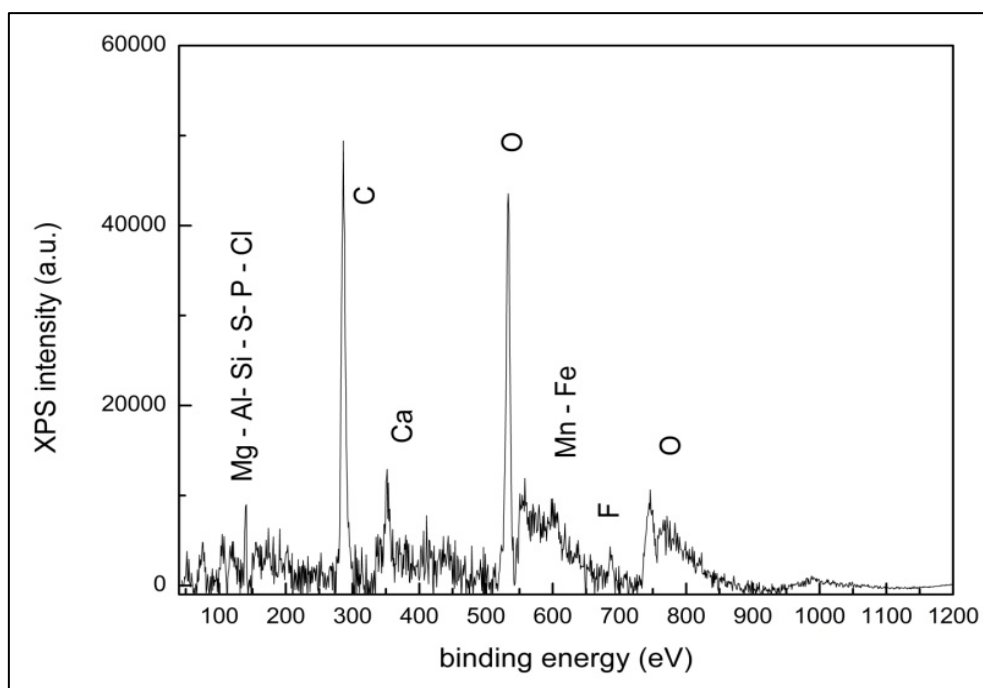


Figura 3.11. Spettro di emissione XPS relativo al Carosello di Cerzeto

2.5. – *Datazione con Termoluminescenza*

In generale la procedura SAR, basata sulla dose di rigenerazione di una singola aliquota, ha il vantaggio, rispetto al tradizionale metodo MAAD, di evitare la standardizzazione alla massa o i problemi di sensibilità e riduce gli sforzi richiesti nella preparazione dei campioni.

I campioni vengono preparati secondo la procedura già descritta per i campioni medievali e neolitici del Museo Lametino.

Anche in questo studio sono stati verificati i cambiamenti nella sensibilità nei granuli di quarzo riscaldati che potrebbero alterare la valutazione della Dose Equivalente. Un esempio di sequenza usata per questa tipologia di campioni è descritta nel dettaglio nella tabella seguente:

Step	Sequenza		TL
1	TLN 450°C, 5°C/s		TLN
2	Irrβ 10s + TL	Dose test	Test TLN
3	Irrβ 20s + TL		TL 20
4	Irrβ 10s + TL	Dose test	Test TL 20
5	Irrβ 30s + TL		TL 30

6	Irrβ 10s + TL	Dose test	Test TL 30
7	Irrβ 35s + TL		TL 35
8	Irrβ 10s + TL	Dose test	Test TL 35
9	Irrβ 40s + TL		TL 40
10	Irrβ 10s + TL	Dose test	Test TL 40
11	Irrβ 45s + TL		TL 45
12	Irrβ 10s + TL	Dose test	Test TL 45
13	Irrβ 50s + TL		TL 50
14	Irrβ 10s + TL	Dose test	Test TL 50
15	Irrβ 20s + TL		TL 20
16	Irrβ 10s + TL	Dose test	Test TL 20

Tabella 3.8. Sequenza usata per il protocollo SAR per l'analisi dei Caroselli.

La sensibilità è stata osservata con la corrispondente risposta di TL alla successiva radiazione della dose. E' stato osservato che la sensibilità varia molto nei campioni e quindi si preclude l'uso del convenzionale metodo di rigenerazione di TL.

Secondo i risultati del test di plateau, i segnali di TL sono stati integrati su un intervallo di temperatura di 290-350°C (Fig.3.12).

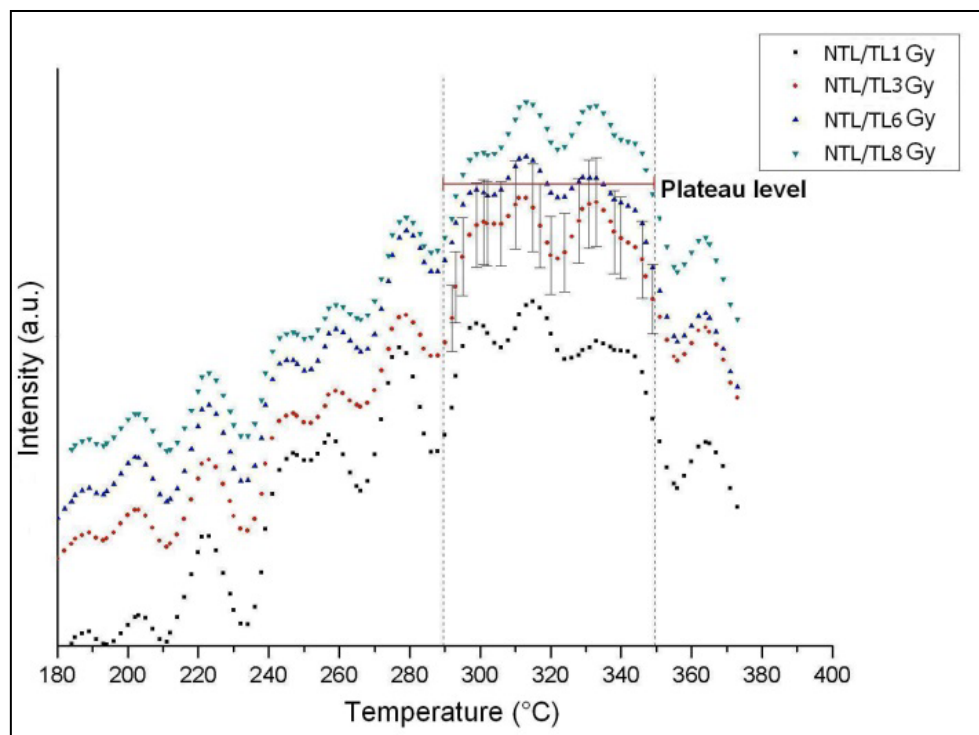


Figura 3.12. Esempio di Plateau Test del campione CER.

Le Fig. 3.13-3.14-3.15 sono esempi di Glow curve di TL corrette con la sensibilità utilizzando la procedura descritta sopra, rispettivamente per i caroselli CER, LAT, SCI. In generale sono state fornite cinque o sette dosi di rigenerazione e la TL è stata misurata fino a 450 °C con un velocità di riscaldamento di 5 °C/s.

La correzione della variazione di sensibilità è stata fatta per monitorare la risposta di luminescenza del campione dopo una dose-test di 1 Gy successivamente alla TL naturale e dopo ogni dose di rigenerazione TL. Poiché la rigenerazione della prima dose è uguale alla quinta o settima dose di rigenerazione, le intensità di TL per queste due dosi di rigenerazione dovrebbero essere identiche quando la correzione è riuscita. Come mostrato nelle Fig. 3.13-3.14-3.15, le risposte di TL per la dose della 1^a rigenerazione e della 5^a o 7^a dose di rigenerazione sono indistinguibili.

Sulla base del risultato del *plateau test*, il segnale di TL è stato integrato in un intervallo di temperatura di 290-350°C sulla glow-curve corrispondente.

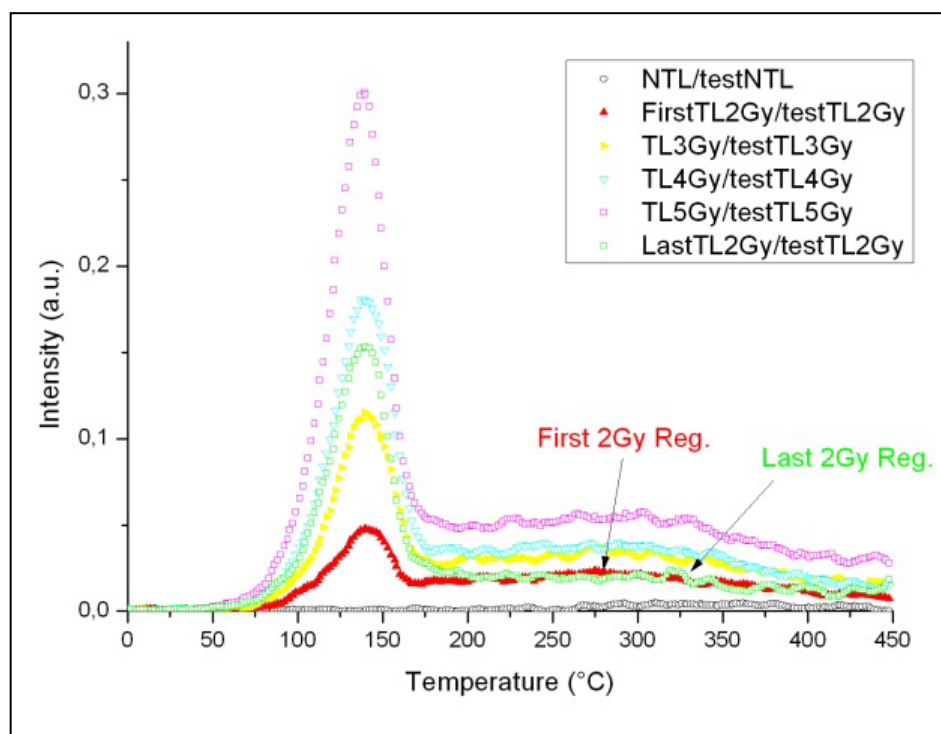


Figura 3.13. Glow Curve del campione di CER con la correzione di sensibilità. Come si può vedere la Rigenerazione 1 e la 5 sono indistinguibili.

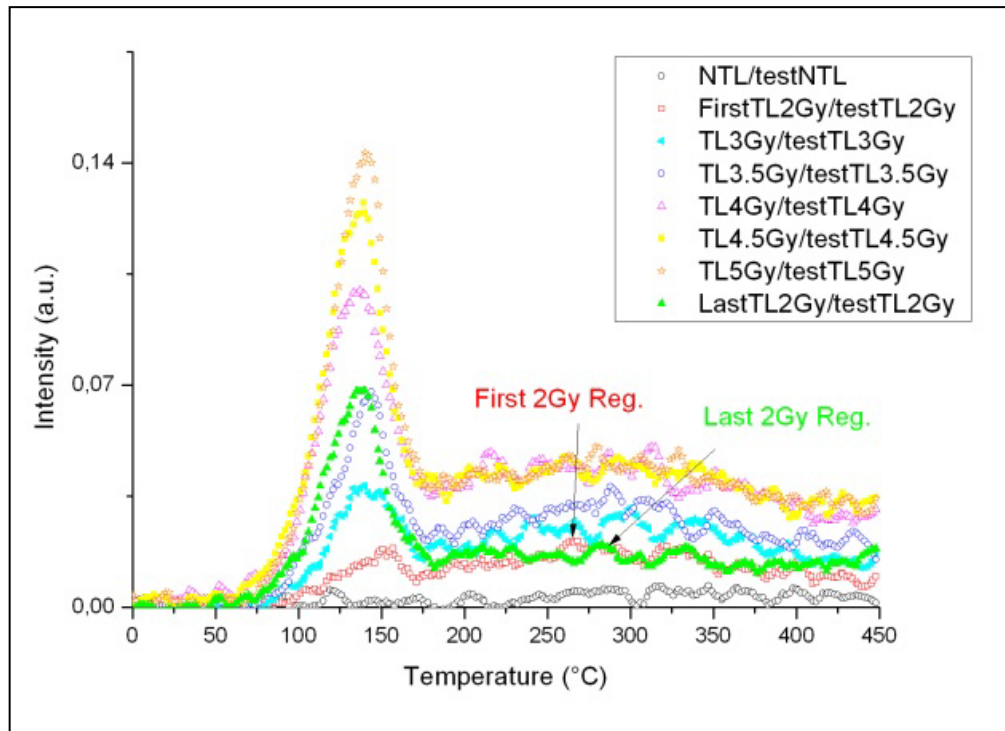


Figura 3.14. Glow Curve del campione di LAT con la correzione di sensibilità. Come si può vedere la Rigenerazione 1 e la 7 sono indistinguibili.

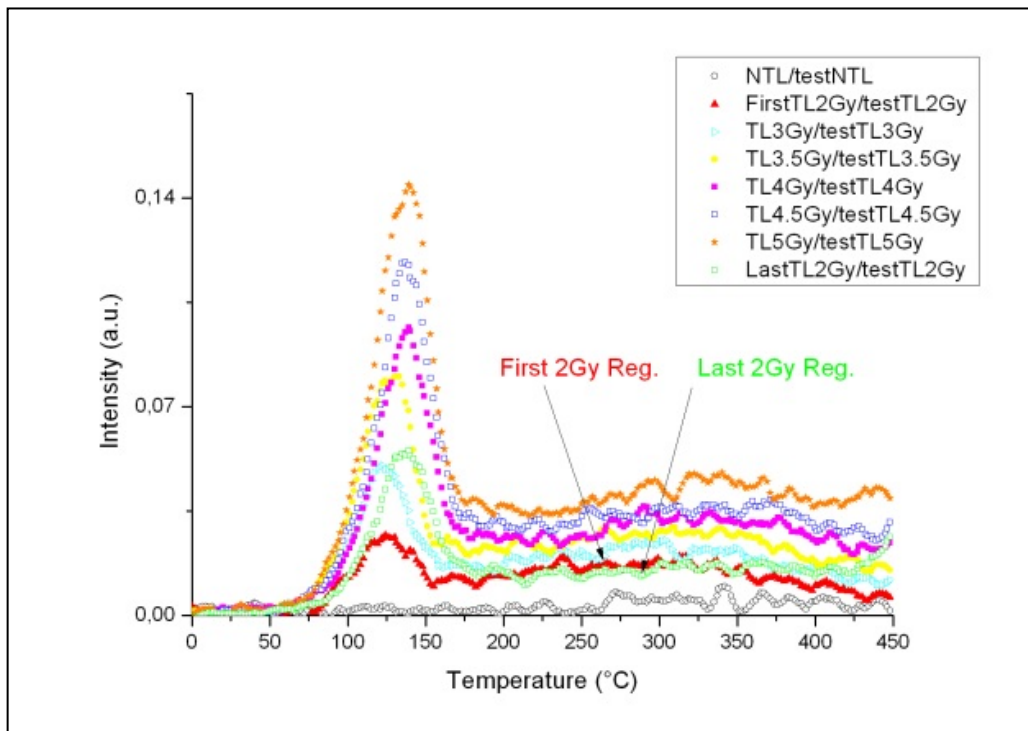


Figura 3.15. Glow Curve del campione di SCI con la correzione di sensibilità. Come si può vedere la Rigenerazione 1 e la 7 sono indistinguibili.

Le dosi di rigenerazione e le dosi-test corrispondenti sono state utilizzate per la correzione della variazione di sensibilità e per la determinazione della Dose Equivalente.

Le Fig. 3.16-3.17-3.18 mostrano le curve di crescita (o di rigenerazione) dei segnali di TL con la correzione della sensibilità in funzione della dose di radiazione data. I dati della curva di crescita, corretti in sensibilità, sono stati fittati con una funzione lineare. La dose equivalente è stata calcolata tramite l'intersezione del segnale corretto di TLN con la funzione lineare delle dosi di radiazioni date in laboratorio. Le dosi equivalenti, determinate per ciascun campione sono elencate nella Tab. 3.9.

Sample	Annual Dose, AD (Gy/year)	Mean Equivalent Dose, ED (Gy)	Years ago	Age	Site Historical dating
CER	0,0027	0,45±0,03	~ 166±10	1844±10 A.D.	1730-1748 A.D.
LAT	0,0027	0,5±	~ 185±40	1825±40 A.D.	1886 A.D.
SCI	0,0027	0,56±0,08	~207±30	1803±30 A.D.	1770 A.D.

Tabella 3.9. Determinazione della DE dei campioni LAT, CER, SCI mediante protocollo SAR.

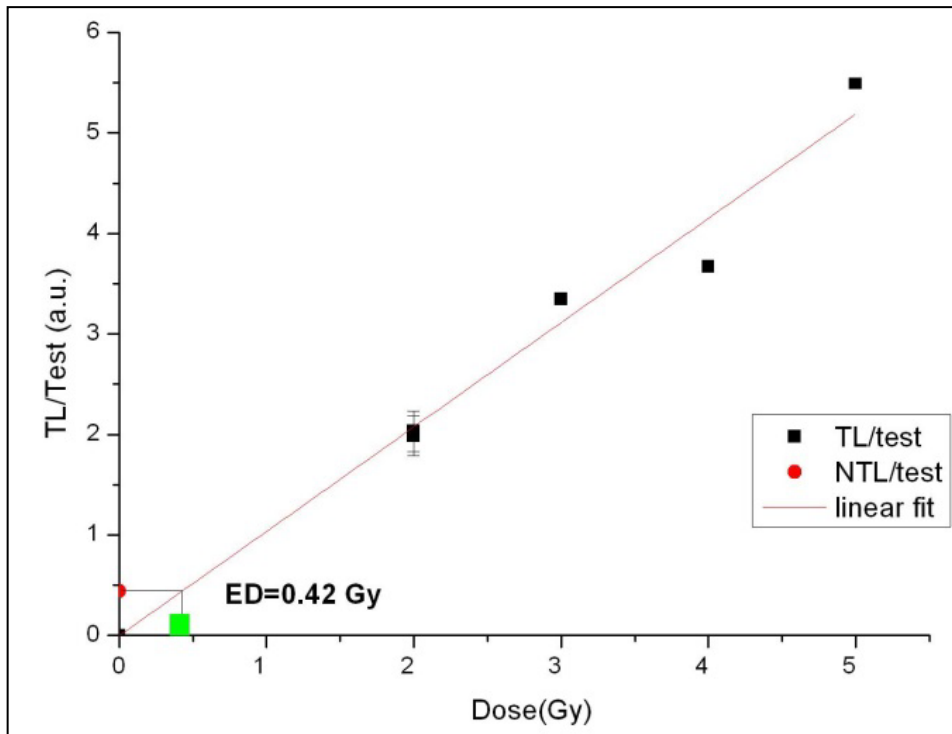


Figura 3.16. Determinazione della DE mediante il protocollo SAR su una singola aliquota del campione CER.

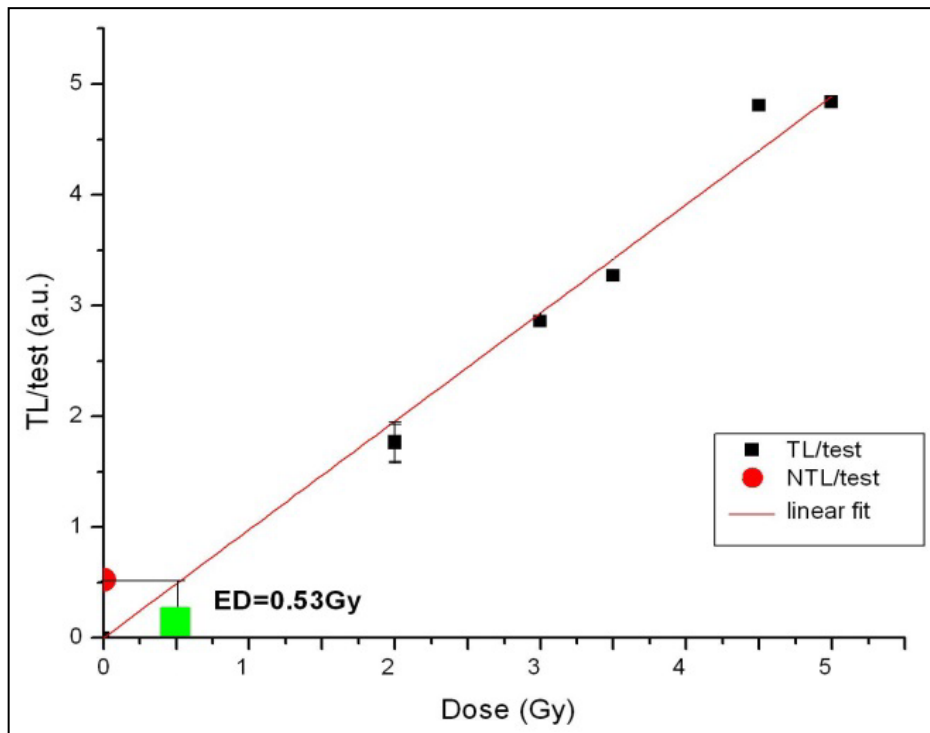


Figura 3.17. Determinazione della DE mediante il protocollo SAR su una singola aliquota del campione LAT.

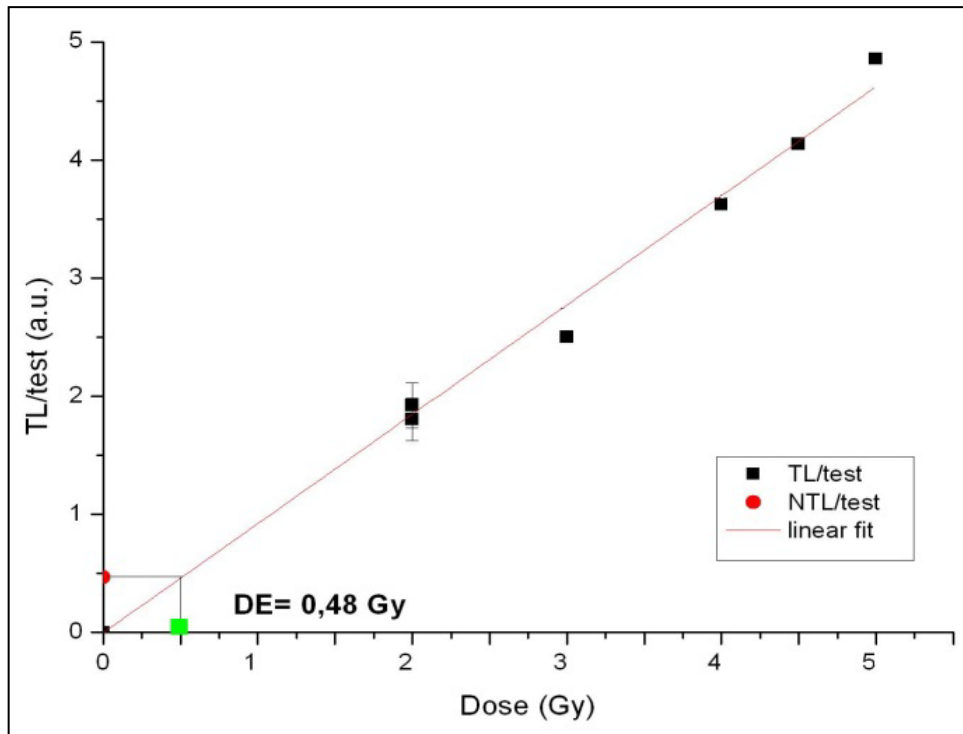


Figura 3.18. Determinazione della DE mediante il protocollo SAR su una singola aliquota del campione SCI.

Per la determinazione della dose equivalente, è stato impiegato anche il metodo della Dose Additiva (MAAD) per uno studio comparativo con il protocollo SAR. Vengono riportati di seguito i risultati ottenuti per la determinazione della ED con il metodo della Dose Additiva (Fig. 3.19-3.20) e la relativa tabella (Tab.3.10).

Per quanto riguarda il campione CER non è stato possibile mostrare una Dose Additiva che abbia dato risultati soddisfacenti. Riportando i valori di intensità così ottenuti in funzione delle dosi fornite, si ricava una retta da cui si ricava la dose equivalente DE. L'intensità TL naturale è rappresentata dall'ordinata corrispondente allo zero dell'asse delle dosi aggiunte.

Sample	Mean Equivalent Dose, ED (Gy)	Years ago	Age	Site Historical dating
LAT	0,6 ±0,2	~ 200 anni	1812	1886 A.D
SCI	0,5 ±0,1	~ 170 anni	1842	1770 A.D.

Tabella 3.10. Determinazione della DE dei campioni LAT e SCI mediante protocollo MAAD.

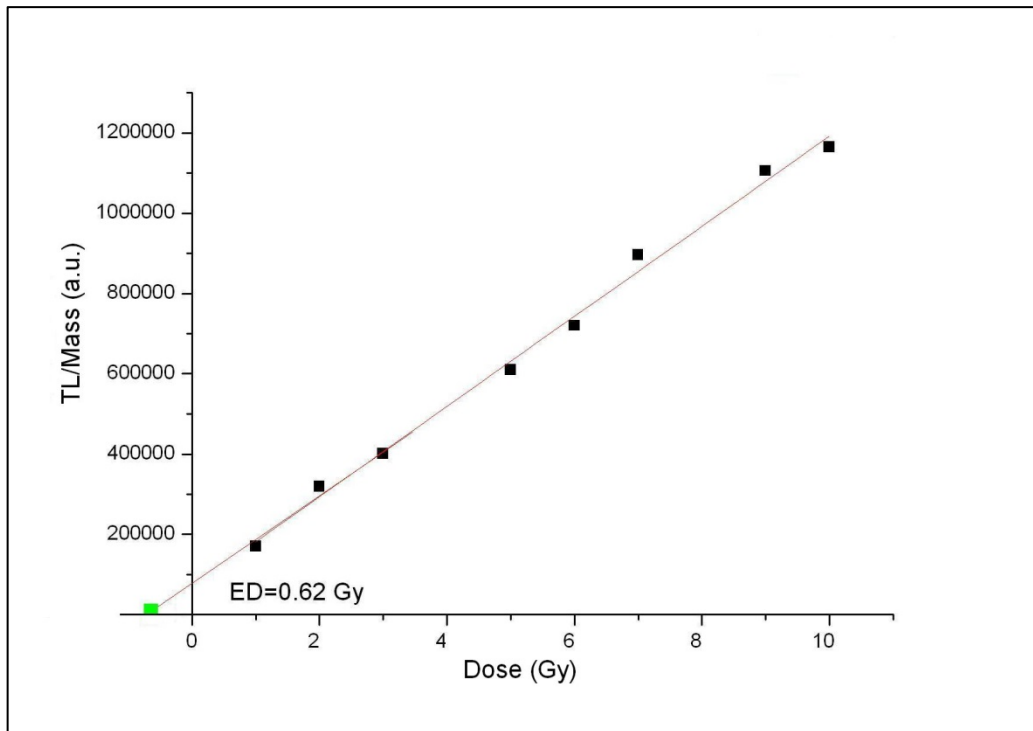


Figura 3.19. Determinazione della DE con il metodo della Dose Additiva (camp. SCI).

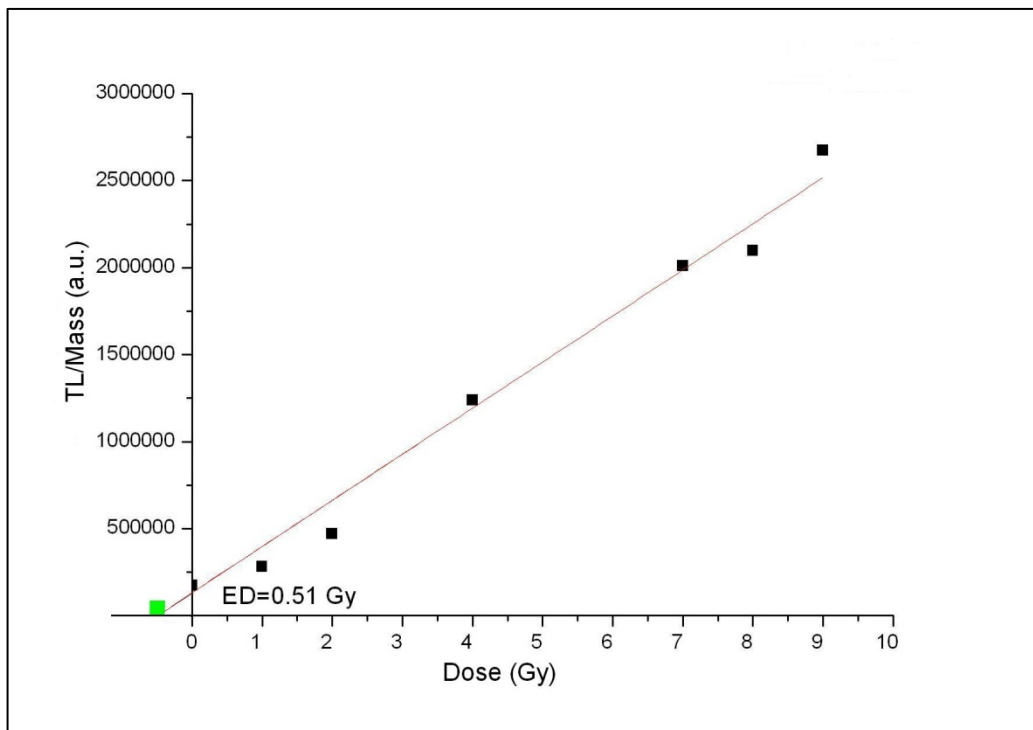


Figura 3.20. Determinazione della DE con il metodo della Dose Additiva (camp. LAT).

2.6. – Conclusioni sui Caroselli

In conclusione possiamo affermare che tutte le misure diagnostiche effettuate, finalizzate alla determinazione della struttura e della composizione dei materiali in oggetto, indicano chiaramente che queste terrecotte sono eleggibili per una analisi in luminescenza in quanto nella loro composizione sono presenti composti che possono dar luogo a buoni segnali di luminescenza indotti da riscaldamento o da stimolazione ottica. Inoltre analisi più particolari come la spettroscopia in CL e XPS fanno rilevare la necessità di adottare procedure di setacciamento e separazione dei materiali prima di sottoporli a luminescenza in modo da isolare i composti più opportuni (quarzi e feldspati, essenzialmente) a fornire sufficiente segnale per la datazione dei reperti. Per le misure di TL i valori ottenuti della dose equivalente hanno dato risultati soddisfacenti (Tab. 3.9-3.10).

Si può constatare che la datazione ottenuta per i reperti in esame (150-200 anni) è perfettamente compatibile con la collocazione e l'analisi storico-artistica degli edifici dai quali i reperti provengono. Dalle stesse tabelle si può dedurre che l'errore sulla datazione varia dal 5% al 20%. L'errore del 20% ottenuto sul campione di Lattarico con il metodo del protocollo SAR è dovuto al fatto che la composizione di questo campione presenta materiali che forniscono una variazione della sensibilità non omogenea. In ogni caso anche per questo campione si ottengono risultati simili e comparabili entro l'errore di misura con i due metodi (il protocollo SAR e quello della Dose Additiva). Mentre, per il campione CER, la datazione, con il protocollo SAR, risulta essere posteriore agli anni di costruzione del Santuario che, secondo le fonti storiche, risale al 1730-1748; questo può essere spiegato dal fatto che parte del Santuario venne ricostruito nel 1834 in seguito ad un terremoto del 1783 che lo distrusse parzialmente. Dunque, anche in questo caso la datazione conferma i dati storici e contribuisce, con affermazioni importanti, alla ricostruzione degli eventi.

Inoltre, per le ragioni menzionate in precedenza, la procedura basata sulla dose di rigenerazione di una singola aliquota (SAR) ha il vantaggio, rispetto al tradizionale metodo (MAAD), di evitare la standardizzazione alla massa o i problemi di sensibilità e riduce gli sforzi richiesti nella preparazione dei campioni, e dunque si ritiene più affidabile e promettente il protocollo SAR.

In conclusione si può considerare che, data la natura delle materie prime (argille ed inerti), utilizzate per la produzione delle ceramiche, si rende indispensabile l'utilizzo di un approccio mineralogico, petrografico e geochimico allo studio di tali manufatti e, tale approccio, è anche indispensabile per la realizzazione delle misure di datazione mediante le emissioni di luminescenza delle inclusioni cristalline in essi contenuti.

3 – I pavimenti di Sotterra

In questo paragrafo verranno illustrati i risultati ottenuti sulla pavimentazione della Chiesa Ipogea di Sotterra a Paola (Cs).

Studio diverso è stato condotto per questi pavimenti dove, all'impossibilità di effettuare la datazione, si è reso necessario l'approfondimento mediante tecniche diagnostiche.

I reperti utilizzati sono stati prelevati da 8 siti distribuiti sulla pavimentazione della chiesa di Sotterra [Veltri, S. 2012/13]. I reperti da C1 a C8 sono stati prelevati nei siti indicati in fig. 3.21 e sono mostrati nelle foto in fig.3.22.

I campioni da C1 a C3 sono stati prelevati dal pavimento della navata; C4, C5, C6 e C8 dal pavimento dell'abside; il campione C7 proviene dal corpo dell'altare. Come si nota dalla fig.3.22, si presentano tutti come frammenti delle dimensioni dell'ordine di alcuni cm², con colorazione biancastra con locale presenza di patine scure.

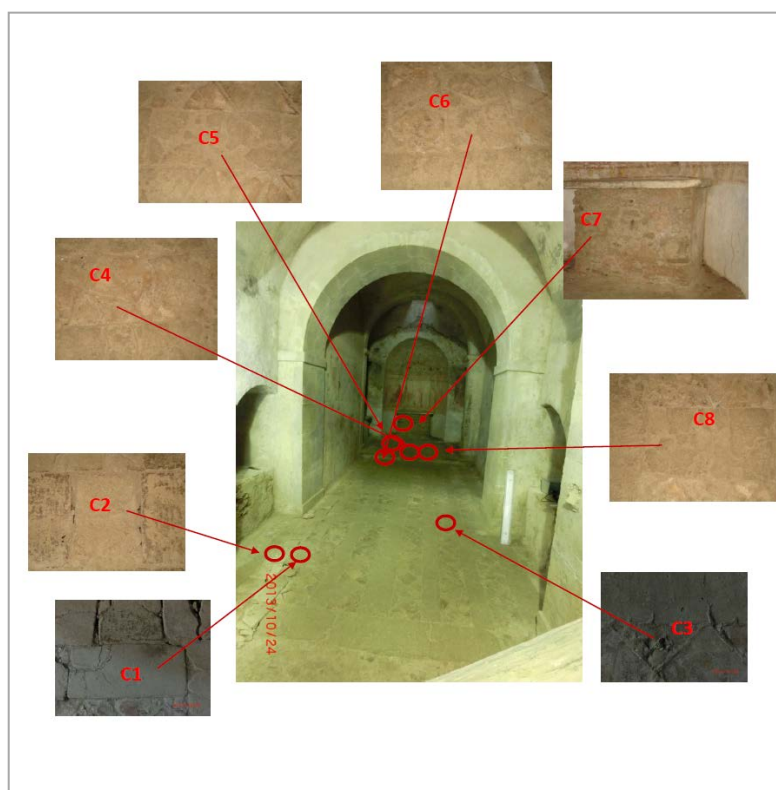


Figura 3.21. Siti di prelevamento dei reperti

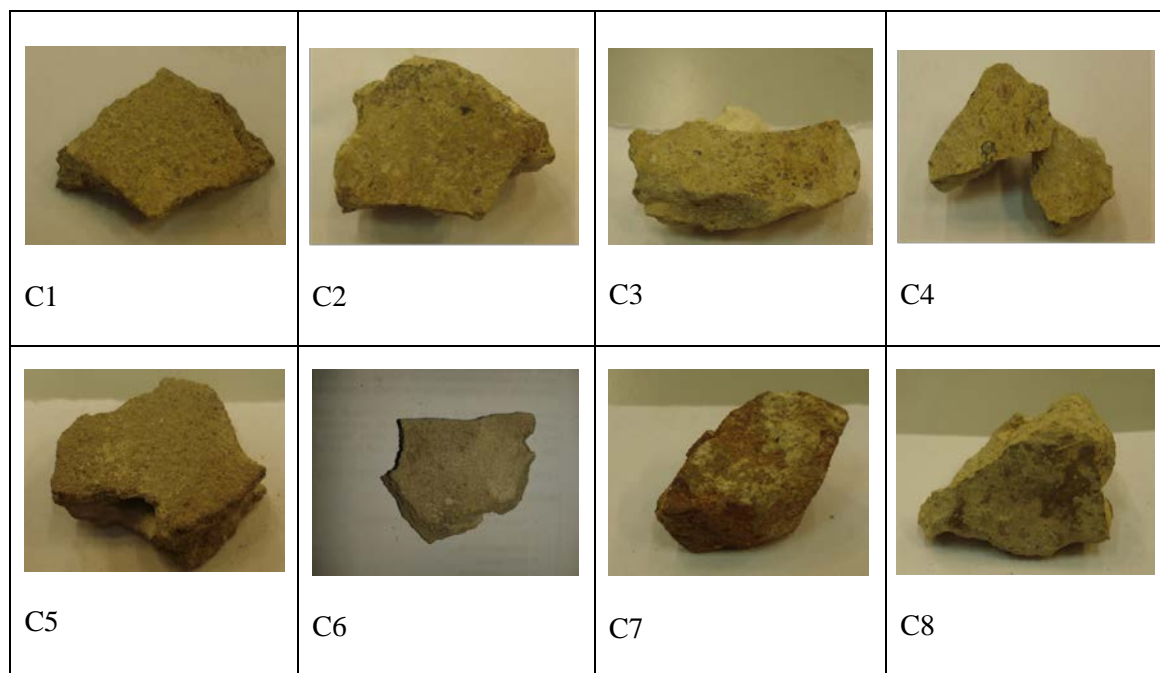


Figura 3.22. Immagini dei campioni prelevati dal pavimento della Chiesa e dall'altare (C7).

3.1. – *Analisi al Microscopio Ottico*

L'analisi petrografica mediante il Microscopio ottico mostra che per tutti i campioni si tratta di rocce sedimentarie carbonatiche, calcareniti, eccetto il reperto C7 che risulta essere un laterizio (estratto dalla colonna che supporta la mensa dell'altare). In particolare i campioni C1, C2, C3 e C8 presentano una matrice marnosa e la presenza di frammenti silico-clastici; i campioni C4, C5 e C6 invece presentano una matrice calcitica di tipo sparitico con la presenza di gusci di molluschi e foraminiferi. Data la diversa distribuzione dell'aggregato e la diversa matrice potrebbero essere stati prelevati da diversi livelli stratigrafici di calcarenite (fig. 3.23).

Per quanto concerne il reperto C7 la presenza di bande a diversa colorazione e la microporosità primaria ben distribuita consentono di affermare che si tratti di argilla che abbia subito cottura. Mentre la presenza di porosità secondaria consente di affermare che il reperto abbia subito dissoluzione, in seguito a infiltrazione o assorbimento di umidità. Questa ultima considerazione ci consente di capire il perché del mancato picco a 110° caratteristico del quarzo durante i segnali di rigenerazione con radiazione β nella Termoluminescenza.

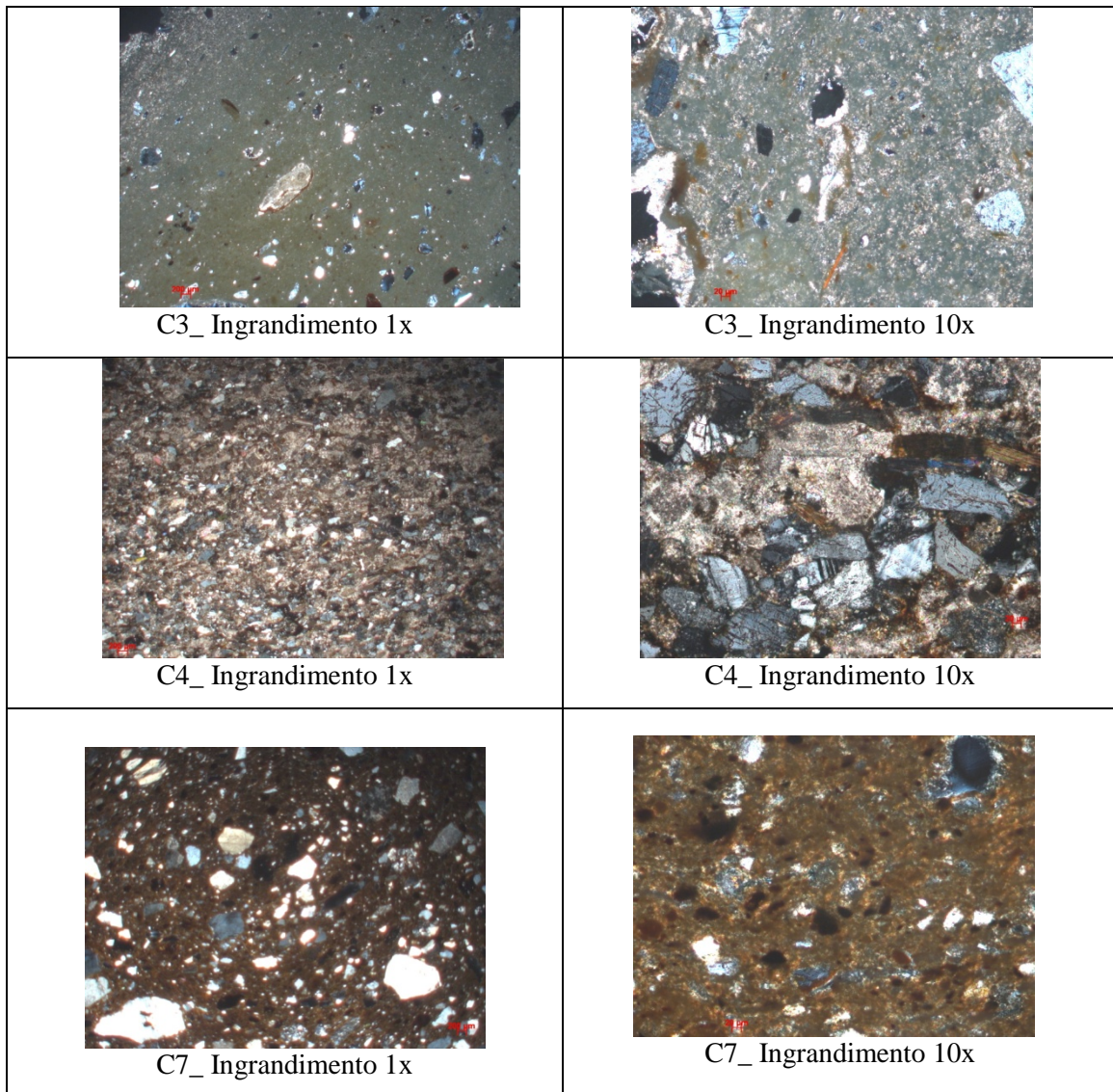


Figura 3.23. Immagini al microscopio ottico, a diversi ingrandimenti, dei campioni più rappresentativi; in questo caso campione C3, C4 e C7.

3.2. – *Analisi AFM*

Nelle figure 3.24 sono mostrate le immagini AFM di ciascun campione. Come si nota i campioni mostrano tutti la stessa struttura nanometrica composta da grani di materiale distribuiti in maniera random sulla superficie. In tab. 11 è indicata la rugosità di ciascun reperto ottenuta dall'analisi delle immagini AFM come indicato nel capitolo secondo. Come si nota la rugosità varia al variare del reperto e dipende dal sito di estrazione, reperti estratti da siti meno esposti al calpestio presentano una rugosità minore (C3-C5-C7), in particolare si nota che la rugosità più bassa è quella del C7

estratto dall'altare, zona meno soggetta delle altre a usura ed inoltre costituito da materiale diverso (laterizio).

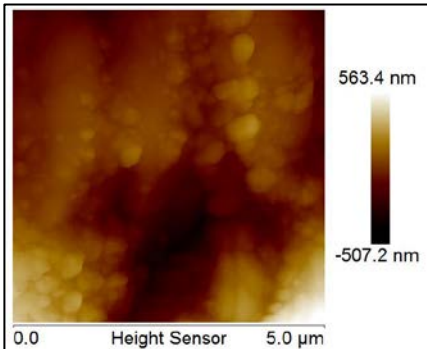
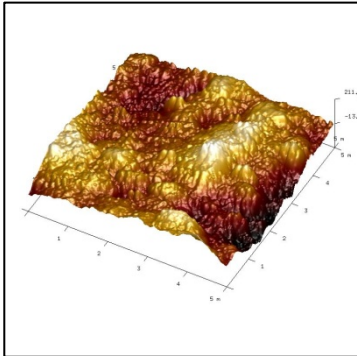
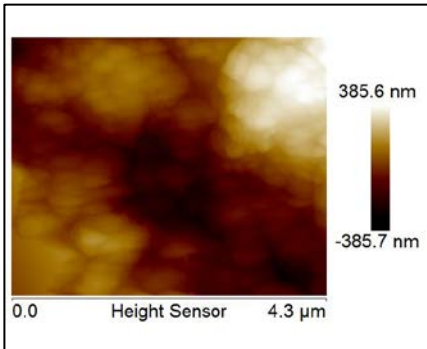
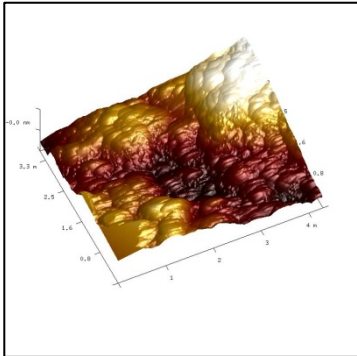
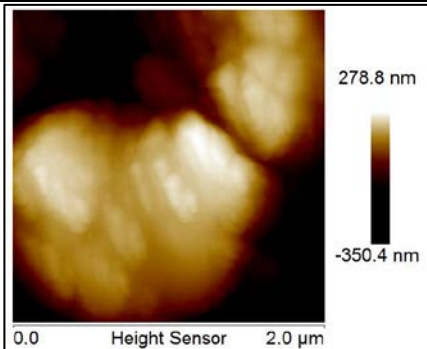
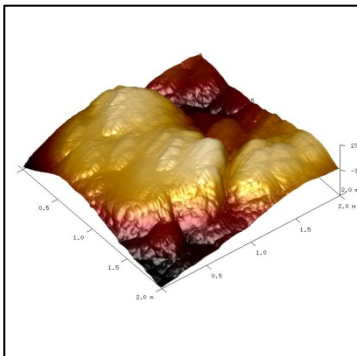
Campione	Immagine 2D	Immagine 3D
C3		
C4		
C7		

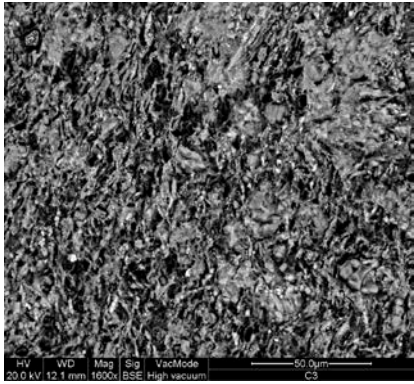
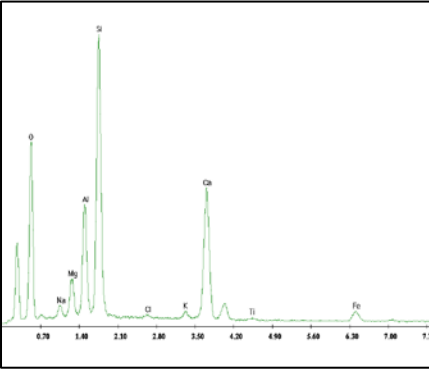
Figura 3. 24. Immagini AFM in 2D e in 3D.

Campione	Rugosità (nm)
C1	89
C2	166
C3	61
C4	129
C5	52
C6	87
C7	16
C8	96

Tabella 3.11. Analisi della Rugosità, per ciascun campione, ottenuta mediante AFM.

3.3. – Microanalisi chimica e morfologica tramite SEM-EDX

Anche nelle immagini SEM la struttura dei reperti è identica e le analisi EDX mostrano la stessa composizione elementare per tutti i campioni (fig.3.25). I principali elementi rilevati sulla superficie del campione sono il Carbonio, il Silicio, l'Ossigeno ed il Calcio, sono inoltre presenti tracce di Fluoro, Sodio, Magnesio, Alluminio, Cloro, Potassio, Cromo e Ferro.

Campione n°	Immagine SEM	Spettro EDX
C3		

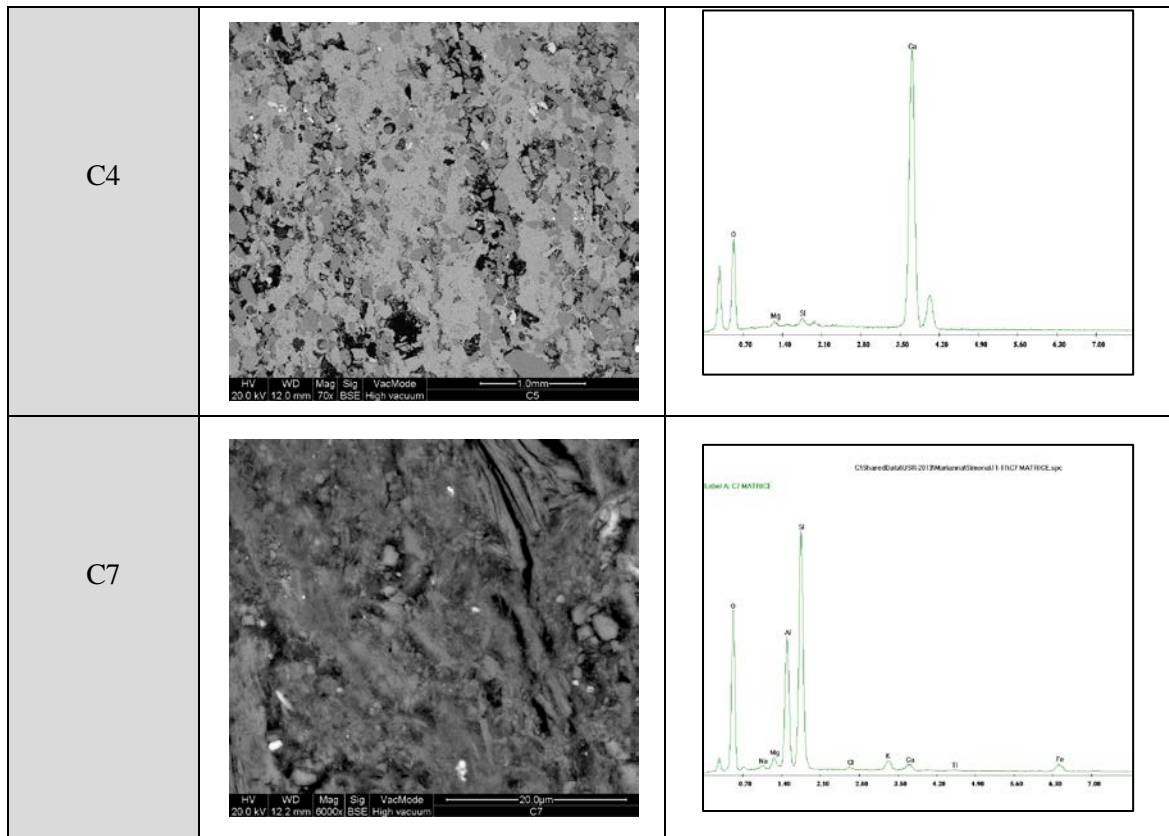


Figura 3.25. Immagini e spettri ottenuti mediante SEM-EDX dei campioni più rappresentativi (C3, C4, C7)

3.4. - Analisi chimica XRF

I risultati dell'analisi XRF, indicati in fig.3.26 confermano i risultati già ottenuti con la tecnica EDX, confermando la presenza degli stessi elementi anche in strati più profondi dei reperti. Indica inoltre la presenza di Zinco che si ritiene quindi essere presente solo negli strati interni e non in superficie.

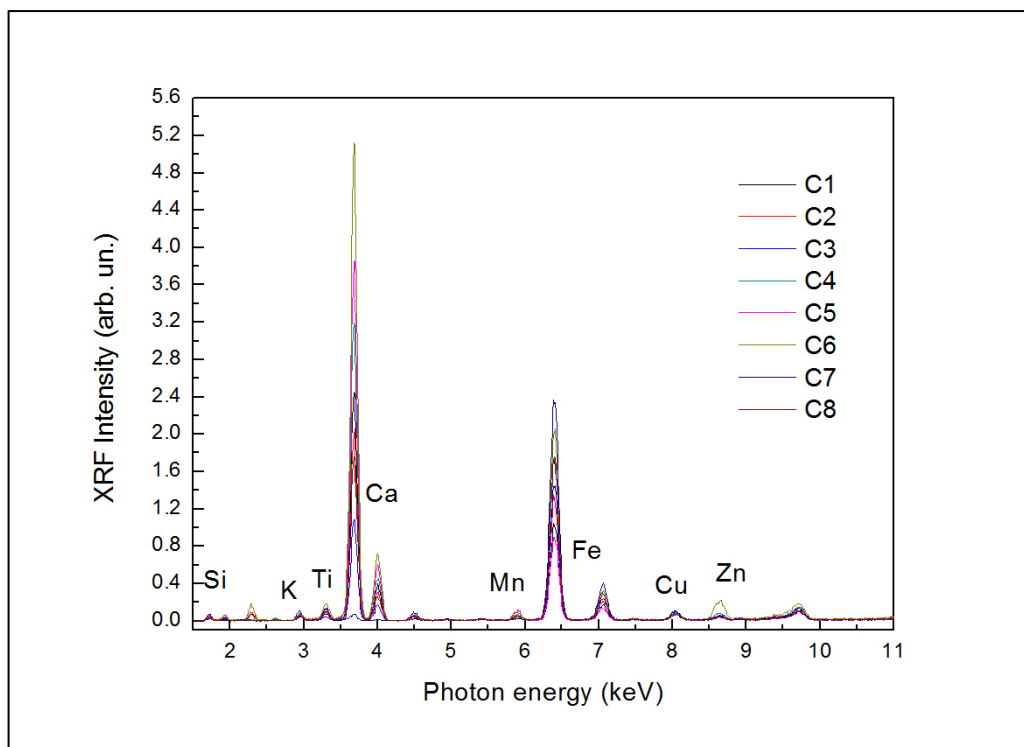


Figura 3.26. Spettro XRF per ciascun campione.

3.5. – Analisi XPS

L'analisi XPS, come detto nel capitolo secondo, ha una sensibilità minore rispetto alle tecniche XRF ed EDX e consente di analizzare solo gli strati superficiali del materiale (circa i primi 9 nm). Essa quindi non consente di visualizzare tutti gli elementi rilevati con le tecniche di EDX ed XRF (molti di questi saranno quindi a percentuali inferiori allo 0.1%, percentuale minima rilevabile dalla tecnica) o semplicemente si troveranno in strati inferiori. L'XPS tuttavia consente di individuare elementi quali il carbonio e l'ossigeno non visibili con l'XRF, di valutare la percentuale esatta di tutti gli elementi presenti a quantità superiori allo 0.1% e soprattutto di valutare gli stati di ossidazione chimica dei vari elementi.

La fig.3.27 mostra gli spettri XPS di tutti i reperti nell'intero range di energie di legame analizzato (40-1000 eV). Come si nota in tutti i campioni sono presenti come elementi principali C, O, Si e Ca, mentre sono debolmente visibili tracce di Al, Cu, Mn, Cr e Fe.

Le tabelle 3.12-3.13 mostra la percentuale degli elementi principali rilevabili con l'XPS (gli elementi in tracce mostrano percentuali rilevabili nel limite dell'errore percentuale e quindi sono da ritenersi inferiori o uguali allo 0.1%).

La riga C1s risulta essere per tutti gli elementi sovrapposizione di due righe una centrata a circa 284 eV ed indicante la presenza di legami C-C e l'altra a circa 287 eV corrispondente alla presenza di legami C-O [<http://srdata.nist.gov/xps/>]. La riga del Si 2p e del Ca 2p sono centrate rispettivamente sui valori di circa 103 eV e 351 eV su tutti i reperti, caratteristiche di stati legati SiO₂ e Ca-O (indicando la possibilità sia della presenza di stati ossidati di Ca che di molecole di CaCO₃). Questi risultati sono confermati dalla posizione della riga O1s che, sempre su tutti i reperti, è centrata a circa 531 eV caratteristica di stati in cui gli atomi di ossigeno sono legati ad altri materiali.

Percentuale degli elementi (%)								
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
Si	64.2	5.4	4.9	4.3	6.0	55.9	25.0	8.4
C	32.0	87.0	89.6	88.1	86.5	39.7	68.6	85.1
O	3.5	7.2	5.6	7.2	6.8	4.3	5.7	6.3
Ca	0.3	0.4	<0.1	0.5	0.7	0.1	0.7	0.1

Posizione righe XPS (eV)								
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
Si 2p	103.6	103.2	103.8	102.7	102.9	102.5	103.1	103.9
C 1s	284.2	284.8	283.4	284.1	284.8	284.2	283.8	283.9
O 1s	531.6	531.9	530.8	531.1	531.7	531.0	530.7	531.8
Ca 2p	350.9	349.1		351.5	350.1	349.2	351.3	348.2

Tabelle 3.12-3.13. Analisi chimica mediante XPS. Percentuale degli elementi e posizione delle righe.

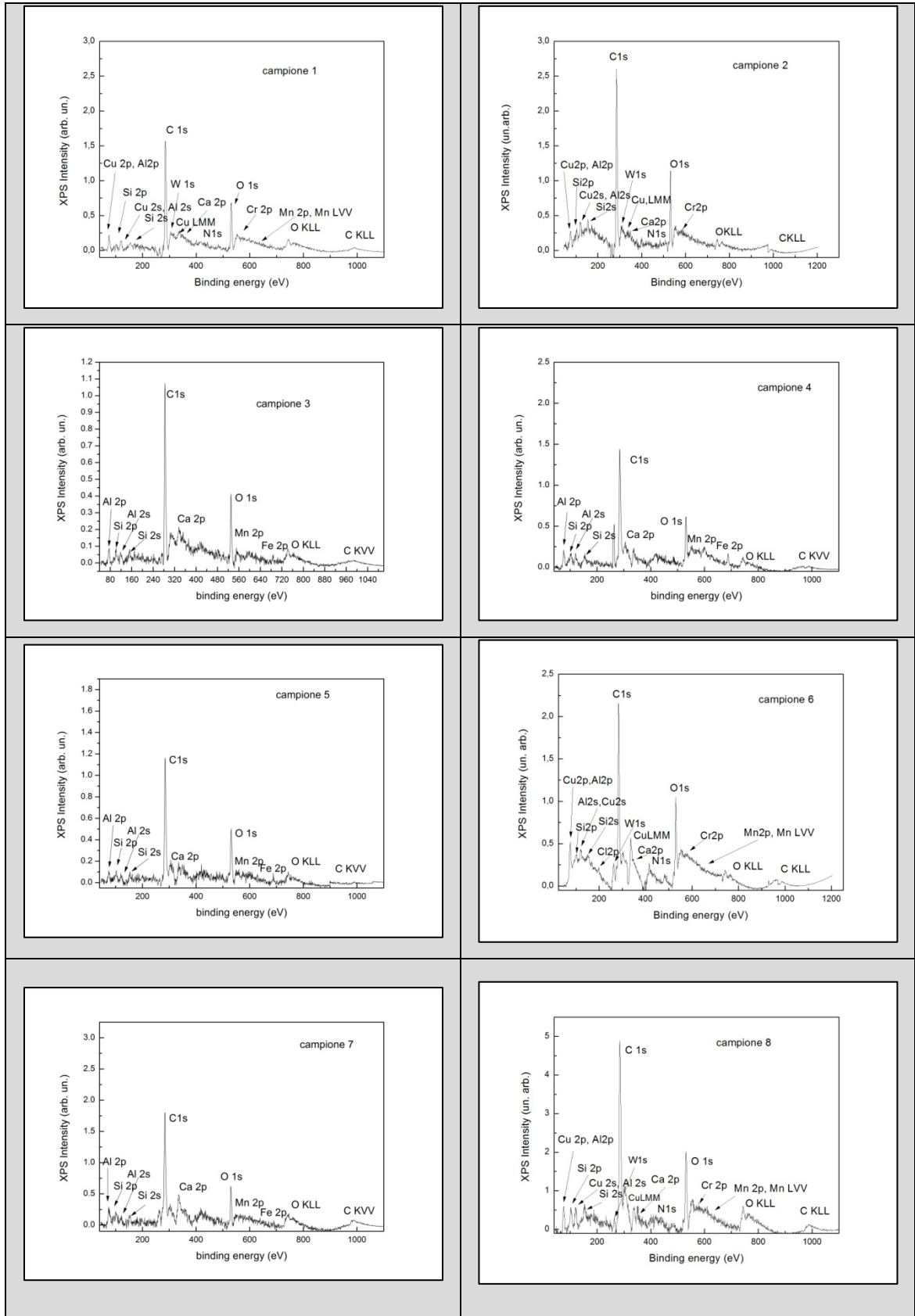


Figura 3.27. Spettri XPS per ciascun reperto

3.6. – Analisi di PL

Le analisi degli spettri PL, mostrate in fig. 3.28 per tutti i campioni, indicano che solo i reperti C1 e C4 danno un segnale apprezzabile di luminescenza. I due segnali, se normalizzati come visibile in fig.3.29, sono identici e questo indica che gli elementi legati all'emissione di luminescenza sono identici nei due campioni. L'analisi gaussiana degli spettri (fig.3.30) mostra che l'intensità di PL è sovrapposizione di due strutture a circa 560 e 610 nm, entrambe tipiche del SiO_2 e in particolare legati alla presenza di impurezze di Mn [<http://www.csiro.au/luminescence/default.aspx>] (riconfermando i risultati delle analisi chimiche che mostrano la presenza di tracce di Mn in tutti i tipi di spettroscopia).

Questi risultati indicano chiaramente che i reperti C1 e C4 presentano in superficie (l'analisi di fotoluminescenza investe solo i primi micron di superficie) una quantità di SiO_2 e Mn superiore rispetto a quella degli altri reperti, suggerendo che tutti gli altri reperti sono ricoperti da una patina superficiale di carbonati più spessa.

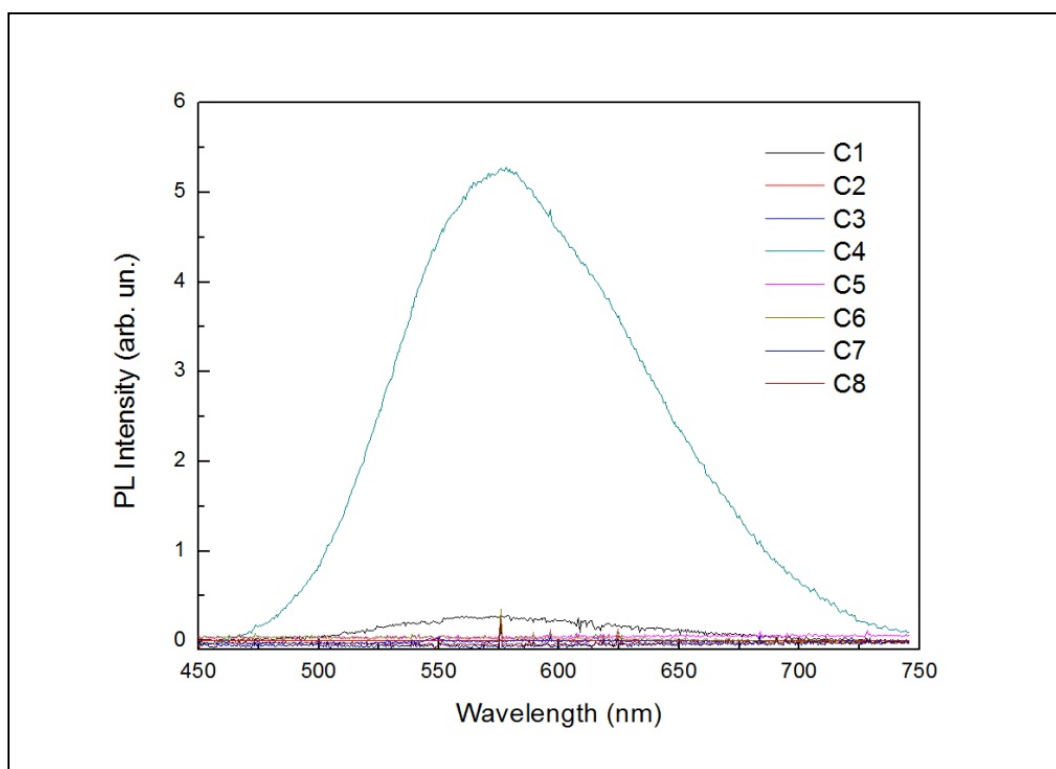


Figura 3.28. Segnale di PL per tutti i campioni

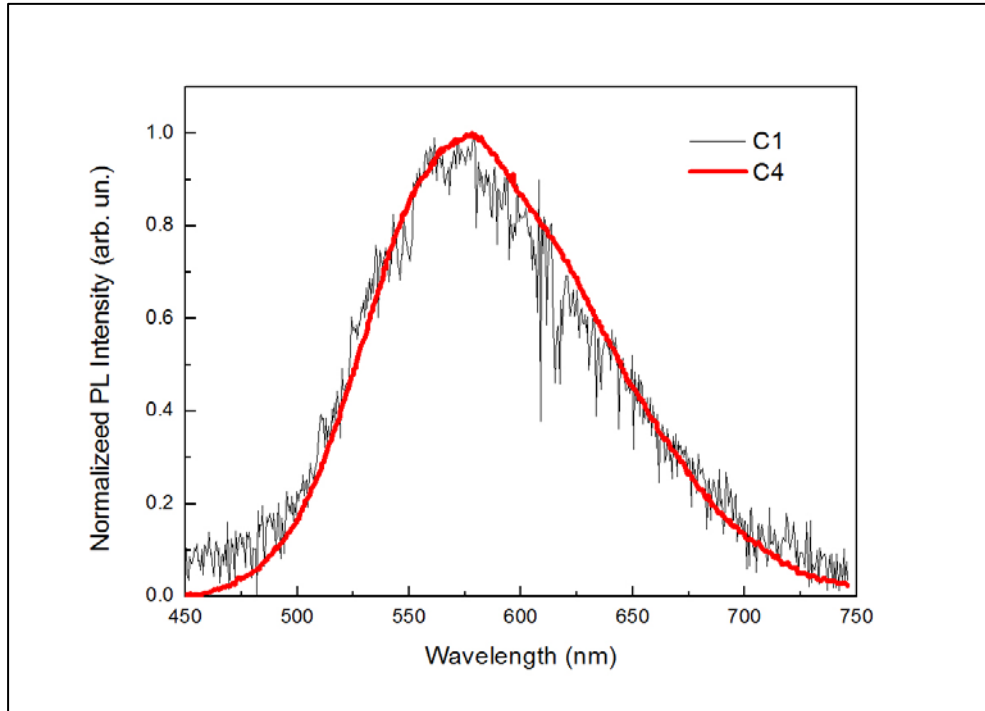


Figura 3.29. Confronto tra i segnali di PL normalizzati dei reperti C1 e C4

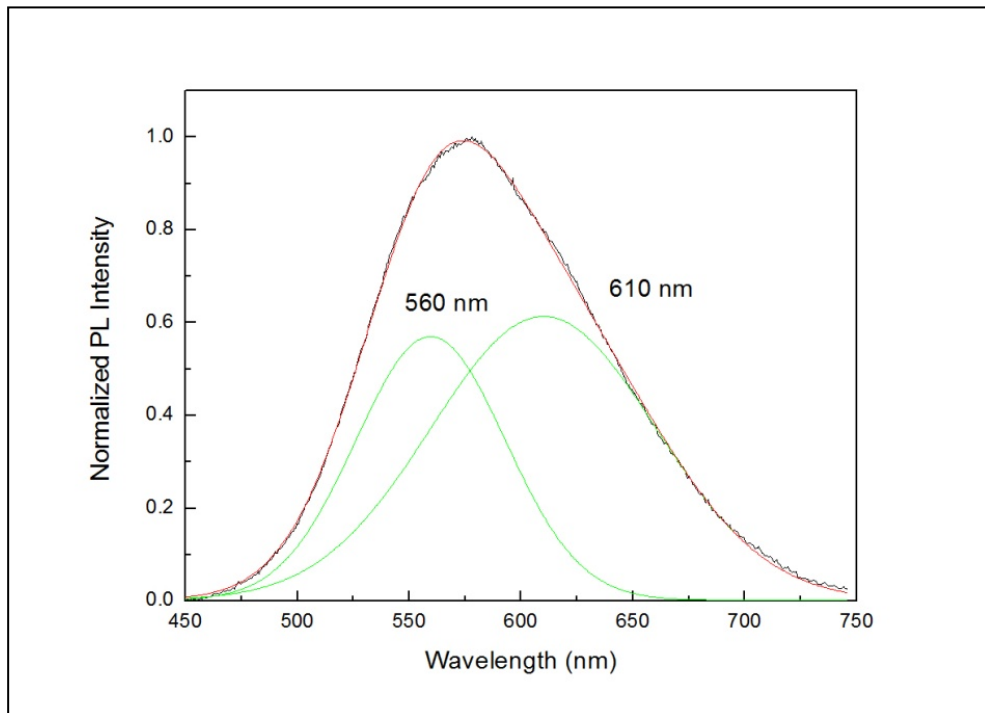


Figura 3.30. Analisi gaussiana degli spettri

3.7. – *Analisi per la Datazione con TL*

L'analisi in termoluminescenza mostra su tutti i campioni l'assenza di un segnale di termoluminescenza naturale che possa consentirne il processo di datazione. Inoltre la rigenerazione delle trappole effettuata dopo il riscaldamento a 450 °C con radiazione beta (ancora secondo le metodologie del protocollo SAR) non mostra la presenza del picco a 110 °C caratteristico dei quarzi ed essenziale per il processo di datazione per TL. I risultati dell'analisi sono mostrati in fig.3.31, dove lo spettro di rigenerazione ottenuto sul campione C4 (come esempio per tutti i campioni analizzati in questo lavoro) è confrontato con gli spettri di rigenerazione ottenuti da un campione ceramico databile al Neolitico [Sirianni, F. 2010/2011]. I risultati dell'analisi in TL confermano quindi i risultati dell'analisi petrografica che indica che tutti i campioni, eccetto il C7, non sono laterizi, bensì calcareniti, e perciò non possono essere datati per TL in quanto non hanno subito un processo di cottura.

Inoltre, l'assenza di segnale naturale di TL nel reperto C7 può essere spiegato con l'elevato tasso di umidità del sito di Sotterra e individuata anche nel reperto C7 dall'analisi petrografica (come precedentemente indicato); è infatti noto che elevati livelli di umidità nella ceramica inficiano notevolmente il processo di datazione. L'acqua presente nei pori della ceramica assorbe parte della radiazione naturale presente nel sito per cui diminuisce la dose ricevuta dai grani: pertanto l'acqua diminuisce l'intensità di TL per unità di massa fino a non renderla rilevabile se l'esposizione è stata eccessivamente prolungata nel tempo [Furetta, C. et al, 2007]. Si ricorda che il sito di Sotterra è ipogeo ed è stato rinvenuto solo nel 1874 quindi i possibili allagamenti ed esposizione ad umidità avvenuti a partire dal Medioevo non sono quantificabili.

I risultati di questa analisi indicano l'assenza di quarzo in tutti i reperti analizzati (relativi al pavimento) confermando i risultati dell'analisi petrografica.

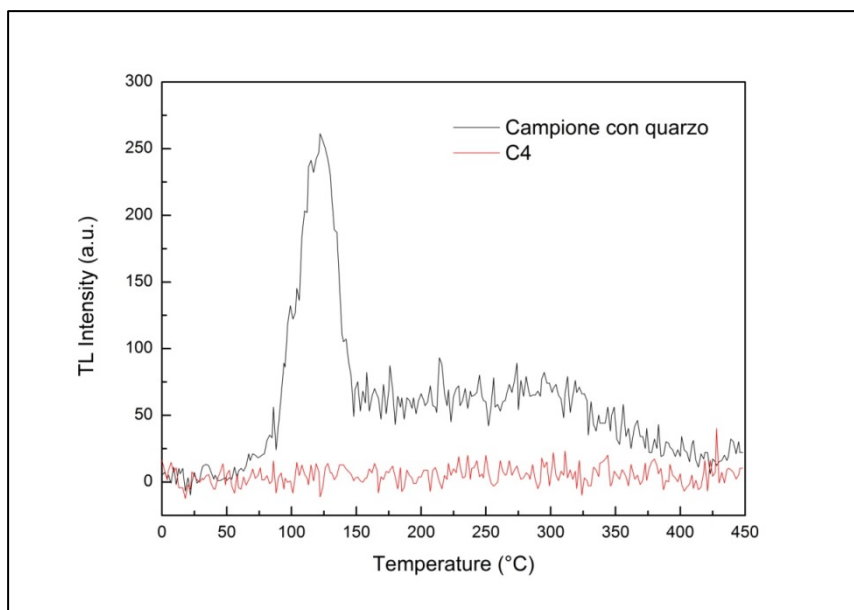


Figura 3.31. Confronto tra lo spettro di rigenerazione del reperto C4 e quello di un reperto ceramico del neolitico

3.8. – Conclusioni sui pavimenti di Sotterra

Le analisi chimiche, petrografiche e morfologiche su tutti i reperti indicano che tutta la pavimentazione della Chiesa e la Struttura dell'altare hanno la stessa morfologia e composizione chimica e sono tutti riconducibili allo stesso materiale. Ad eccezione del C7, laterizio fortemente attaccato e danneggiato dall'umidità, sono tutti materiali lapidei naturali non sottoposti a processi di cottura.

All'analisi AFM e SEM i campioni mostrano, infatti, tutti la stessa struttura costituita da grani di materiale, dalle dimensioni delle centinaia di nanometri, distribuiti in maniera random sulla superficie. La rugosità, invece, varia al variare del reperto e dipende dalla sito di estrazione, reperti estratti da siti meno esposti al calpestio presentano una rugosità minore (C3 – C5 – C7), in particolare si nota che la rugosità più bassa è quella del C7 estratto dall'altare, zona meno soggetta delle altre a usura.

Tutte le analisi chimiche effettuate (EDX, XRF ed XPS) indicano che i principali elementi rilevati sulla superficie sono il Carbonio, il Silicio, l'Ossigeno ed il Calcio, sono inoltre presenti tracce di Fluoro, Sodio, Magnesio, Alluminio, Cloro, Potassio,

Cromo e Ferro. Il calcio si presenta nella forma legata Ca-O (visibile dai dati XPS), indicanti la presenza di carbonati e/o stati ossidati sulla superficie dei materiali.

Le analisi ottiche in fotoluminescenza indicano la presenza, solo sui reperti C4 e C1, dell'emissione tipica delle impurezze di Mn in bulk di SiO₂ confermando così i risultati dell'analisi chimica ed indicando la presenza di spesse patine inquinanti organiche sui reperti più esposti al logorio (le patine inquinanti infatti non consentono ai fotoni di raggiungere gli stati più interni della superficie e quindi di ottenere emissione di fotoluminescenza).

Le analisi condotte per termoluminescenza indicano l'assenza in tutti i reperti sia di emissione naturale di TL sia del picco del quarzo nei reperti rigenerati. Questo se da un lato conferma l'analisi petrografica della struttura tipica della marna dei reperti dall'altro dà informazioni specifiche sulla tecnica costruttiva utilizzata nella realizzazione della chiesa. L'assenza di Termoluminescenza Naturale e di Quarzi, e quindi l'impossibilità di datare per TL, indica chiaramente che i materiali lapidei non sono stati sottoposti a processi di cottura.

RISULTATI E DISCUSSIONI SUI REPERTI OSSEI

Le analisi di datazione con la tecnica del radiocarbonio sono state effettuate su tre campioni di materiale osseo di origine umana provenienti dal giacimento archeologico dove è ubicata la *Chiesa dei Santissimi Quaranta Martiri*, situata all'interno del complesso termale chiamato *Terme di Caronte*, sito nel comune di Lamezia Terme (Cz). Le analisi sono state eseguite in collaborazione con il "Laboratorio de Datación por Radiocarbonio de la Universitat de Barcelona" ed i materiali sono stati identificati con le sigle seguenti (in parentesi sono indicate le sigle attribuite, per ogni campione, dal Laboratorio di Datazione) che indicano le unità funerarie e corrispondenti all'individuo da datare:

CAR_T1 (UBAR-1252)

CAR_T5 (UBAR-1253)

CAR_T13 (UBAR-1254)

1. – Le Ossa di Caronte

I materiali arrivati in laboratorio si presentavano nel seguente modo (Fig.4.1):

CAR_T1

- 9 frammenti di ossi piani di dimensione massima compresa tra 58 e 90 mm
- frammenti di osso sacro di dimensione 99x102 mm
- 2 frammenti di vertebra di 51 e 70 mm di longitudine
- 2 frammenti di costole di 46 e 69 mm di longitudine
- 4 frammenti indeterminati di diafisi, conservano tutto il loro perimetro, longitudine compresa tra 40 e 47 mm

Il materiale presentava terra attaccata alle superfici.

CAR_T5

- tibia sinistra integra di 311 mm di longitudine
- ulna destra integra di 198 mm di longitudine
- 2 costole di 174 e 176 mm di longitudine
- frammento di costola di 126 mm di longitudine
- 10 frammenti di vertebre di longitudine compresa tra 50 e 68 mm
- frammento di osso sacro di dimensioni 100x120 mm
- frammento di scapola destra di dimensioni 110x120 mm

Il materiale si mostrava in apparenza pulito.

CAR_13

- frammenti multipli indeterminati di diafisi che conservano tutto il loro perimetro, di longitudine compresa tra 21 e 72 mm
- metà della epifisi prossimale del femore con parte della sua diafisi, frammentata per il piano che passa per la metà della testa del femore.
Longitudine: 61 mm.

Il materiale presentava terra attaccata alla superficie e nell'interno dei canali midollari dei frammenti di diafisi.

La quantità di materiale per ogni campione, risultata sufficiente per le analisi, viene indicata nella seconda colonna della Tabella 4.1.



CAR_T1



CAR_T5



CAR_T13

Figura 4.1. Immagini dei campioni provenienti dalle Tombe T1, T5 e T13.

1.1. – Trattamento del materiale

I materiali oggetto di datazione con il radiocarbonio si sottopongono ad un trattamento con doppia finalità. La prima finalità è eliminare la contaminazione causata durante il periodo in situ del materiale nel sottosuolo dovuta a composti estranei alla sua natura, prodotti da materiali di età differente precedenti al mezzo esterno, così come l'eliminazione della contaminazione dovuta alla manipolazione posteriore alla esumazione del materiale. La seconda finalità è recuperare con la maggiore integrità possibile la frazione chimica più rappresentativa dell'età del materiale datato. Nel caso del materiale osseo, dato che il collagene non è suscettibile all'interscambio di carbonio con il mezzo esterno, questa componente è la frazione chimica dell'osso più adeguata alla datazione. In conseguenza, la finalità del trattamento del materiale osseo è eliminare, il più possibile, il materiale estraneo che accompagna l'osso e porre il materiale osseo pulito ad un trattamento chimico che ha per obiettivo l'estrazione di collagene e il suo recupero in un grado di purezza tanto elevato quanto sia possibile.

Le superfici dei pezzi e dei frammenti ossei vengono spazzolati con una spazzola metallica per eliminare la terra e la patina che la copre. Tanto la diafisi intera come i frammenti di diafisi che conservano tutto il loro perimetro si fratturano longitudinalmente per accedere al canale midollare e facilitare l'osservazione e l'eliminazione della terra e altri elementi estranei che possono stare nel suo interno; le superfici interne dei canali midollari si puliscono anche con la spazzola (fig.4.2a). Finalmente, il materiale pulito si macina ad una granulometria inferiore a 250 μm (fig.4.2b). La quantità di materiale pulito e macinato ottenuto di ogni campione viene indicato nella terza colonna della Tabella 4.1.

Dal materiale macinato si estrae il collagene in forma di gelatina (fig. 4.2c e 4.2d); la quantità di gelatina recuperata ed il suo rendimento si indicano nella colonna quarta e quinta, rispettivamente della Tabella 1. La gelatina si sottopone all'analisi elementare di C e N con la finalità di valutare la relazione C/N^1 , il cui valore viene mostrato nella sesta colonna della Tabella 1.

¹ Relazione C/N: rapporto, valutato sul collagene estratto, per discriminare la bontà del materiale raccolto.



Figura 4.1. Fasi di preparazione del materiale per l'ottenimento della gelatina: (a) pulitura superficiale mediante bisturi; (b) macinazione e riduzione in polvere con l'uso di un mulino; (c) rotovaporatore per l'essiccamento della gelatina; (d) gelatina ottenuta

Campione	Materiale originale (g)	Materiale pulito e polverizzato (g)	Gelatina estratta (g)	Rendimento in gelatina (%)	Relazione C/N
CAR_T1	405,0	352,7	15,3	4,3	3,09
CAR_T5	369,8	348,2	44,2	12,7	3,03
CAR_T13	429,9	364,2	15,6	4,3	3,11

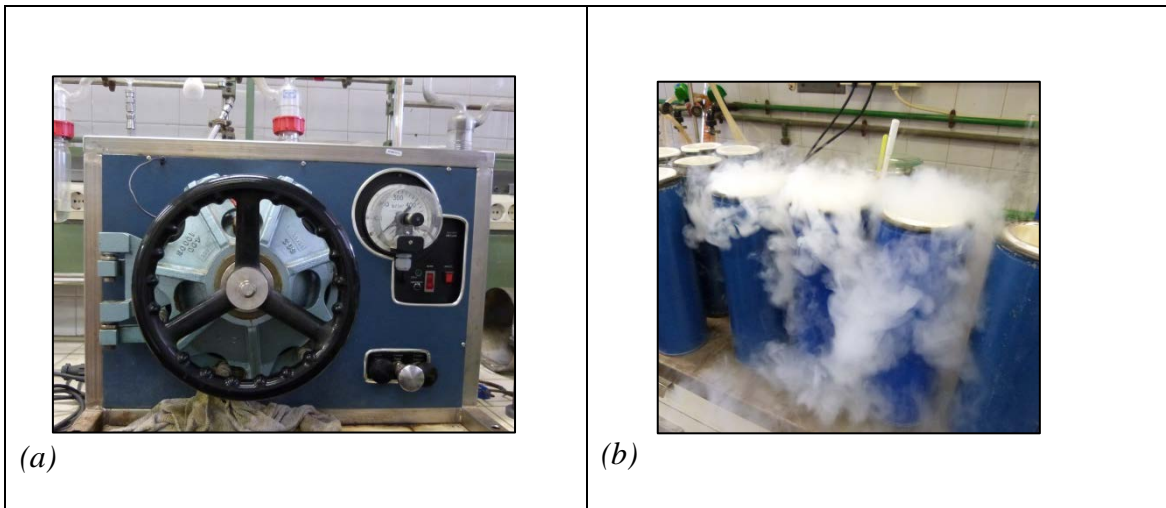
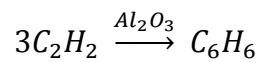
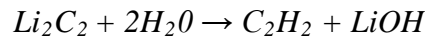
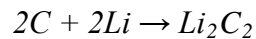
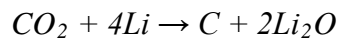
Tabella 4.1. Tabella dei materiali

1.2. – Preparazione per la misura dell'attività. Sintesi del Benzene

Premesso che non è possibile effettuare direttamente la misura radiometrica del contenuto di ^{14}C nella gelatina ottenuta dall'osso, questa si trasforma in un composto

chimico adeguato che permette di realizzare la misura dell'attività per scintillazione liquida. In seguito si esporrà il procedimento che conduce alla preparazione del benzene, composto chimico che permette l'analisi radiometrica (Fig.4.3).

Con la quantità adeguata della gelatina, ottenuta per ogni campione con il procedimento esplicito, si effettua una combustione in una pompa a bassa pressione di ossigeno. Il diossido di carbonio risultante dalla combustione, opportunamente purificato e secco, si lascia per due settimane a riposo in modo che si produca il decadimento radioattivo del ^{222}Rn che potrebbe accompagnarlo. Trascorso il tempo, si misura l'abbondanza isotopica del ^{13}C con la spettroscopia di massa per un piccolo campione di diossido di carbonio. Successivamente, il diossido di carbonio restante si riduce con litio metallico a carburo di litio, questo si idrolizza in acetilene con acqua a basso contenuto di trizio e, finalmente, l'acetilene si trimerizza cataliticamente in benzene [*Mestres, J. et al., 1991*].



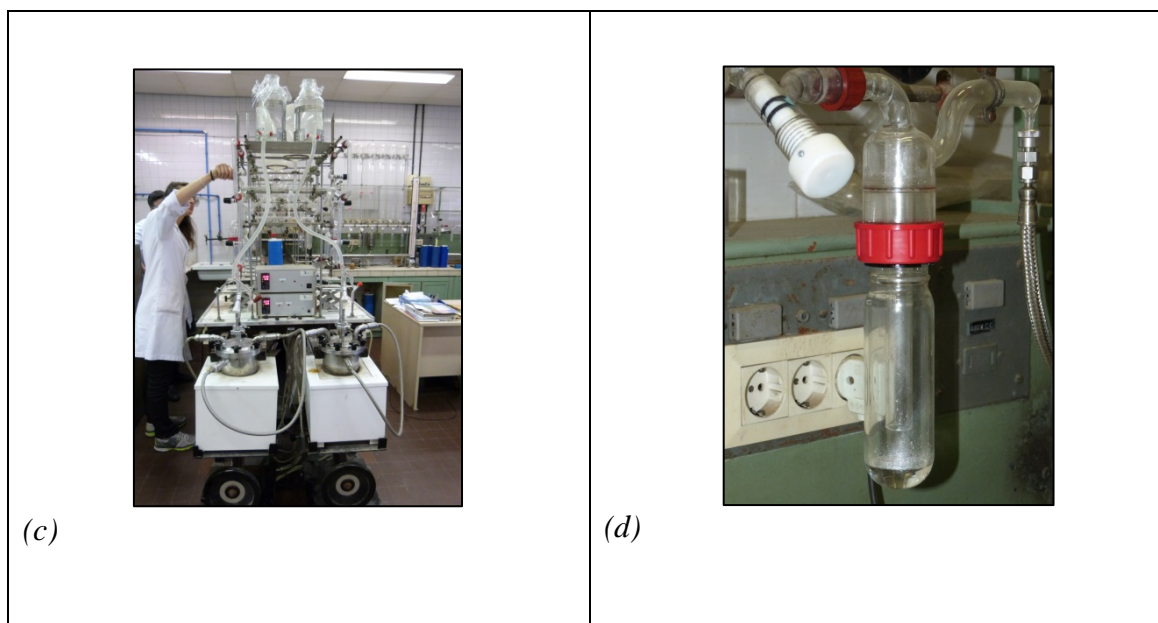


Figura 4.2. Fasi di preparazione per la sintesi del Benzene: (a) apparato per la combustione della gelatina; (b) azoto liquido per ottenere il C secco; (c) idrolisi dell'Acetilene; (d) Benzene ottenuto.

1.3. – Misure radiometriche

Con lo scopo di misurare la radioattività del benzene, prodotto dalla sintesi descritta, che contiene il carbonio presente nel reperto oggetto della datazione, si prepara, in una boccetta di vetro dal basso contenuto in potassio, la soluzione per la misura dell'attività pesando con esattezza 5,000 ml del benzene prodotto, con una tolleranza di 0,005 ml; alla soluzione si aggiunge contemporaneamente una quantità adeguata degli scintillatori Bu-PBD e Bis-MSB, in forma solida, precedentemente pesati.

Come sostanza standard per la misura dell'attività iniziale si utilizza l'*Acido Ossalico II*, fornito dal *National Institute of Standards and Technology* (USA), il quale si ossida a diossido di carbonio con una soluzione di permanganato potassico e successivamente si trasforma in benzene in modo uguale a quello dei campioni. La preparazione della soluzione per la misura dell'attività iniziale si realizza allo stesso modo a quello dai campioni.

Il valore di fondo associato ad ogni boccetta si determina attraverso la misura di due *bianchi* di riferimento preparati in maniera identica a quella dei campioni, ma utilizzando benzene inattivo per la soluzione di misura.

Il campione, i due standard per l'attività iniziale e i due bianchi di riferimento per la misura del fondo vengono analizzati in 82,5 ore per ognuno, divise in intervalli di 50 minuti in un contatore di scintillazione liquida LKB-Wallac 1217 Rackbeta. L'efficienza della misura si determina per ogni intervallo attraverso una curva di calibrazione dell'efficienza in funzione dell'estinzione, precedentemente stabilita con standard di attività simili ai campioni e preparati nello stesso laboratorio [Mestres, J.S. et al, 1991].

1.4. – Risultati e discussioni sulle misure

I risultati della misura dell'abbondanza isotopica de ^{13}C ($\delta^{13}\text{C}$), i risultati del conteggio e la misura della radioattività, unitamente con la sua incertezza espressa in forma di una deviazione tipica, vengono presentati in Tabella 4.2. Si può osservare che i valori medi dell'abbondanza isotopica del ^{13}C , che per la frazione del collagene delle ossa è tra -18 e -22‰ [Stuiver & Polach, 1977], sono normali per i materiali studiati.

Campione	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	Quantità di Benzene misurato (cpm)	Tasso di conteggio (cpm)	Fondo (cpm)	Tasso netto di conteggio (cpm)	Efficienza di conteggio (%)	Tasso di conteggio normalizzato al benzene Campione, A_{SN} (cpm/g)	Tasso di conteggio normalizzato al benzene Standard, A_{ON} (cpm/g)
CAR_T1	-19,244	4,3973	33,433±0,083	2,961±0,042	30,471±0,093	72,890±0,013	9,398±0,029	10,667±0,026
CAR_T5	-18,413	4,3975	36,544±0,086	2,954±0,042	33,591±0,096	72,799±0,052	10,354±0,030	10,667±0,026
CAR_T13	-19,283	4,3962	32,186±0,081	2,938±0,042	29,248±0,091	72,867±0,026	9,026±0,028	10,667±0,026

Tabella 4.2. Risultati delle misure radiometriche

Il calcolo della data radiocarbonica si basa sui risultati sperimentali mostrati in Tabella 4.2 e risponde all'equazione seguente:

$$R = \frac{T_{1/2}}{\ln 2} \times \ln \frac{A_{0N}}{A_{SN}} \quad T_{1/2} = 5568 \text{ anni} \quad (35)$$

Dove A_{0N} rappresenta l'attività iniziale e A_{SN} rappresenta l'attività residuale nel materiale datato, corretta per il frazionamento isotopico del ^{14}C ad un valore di riferimento della relazione isotopica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ espresso per $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$.

L'applicazione dell'equazione precedente ai risultati della misura radiometrica della frazione cellulosa permette di calcolare la data radiocarbonica. Il risultato della datazione (BP) della data radiocarbonica e il codice, assegnato dal Laboratorio, si indicano di seguito:

- Chiesa dei Santissimi Quaranta Martiri -		
CAR_T1	UBAR-1252	1020 ± 30 BP
CAR_T5	UBAR-1253	240 ± 30 BP
CAR_T13	UBAR-1254	1345 ± 30 BP

Tabella 4.3. Risultati datazione radiocarbonica

Nonostante il collagene delle ossa non sia suscettibile all'interscambio di carbonio con il mezzo esterno, è possibile l'inserimento e l'acquisizione di questo attraverso la sua combinazione chimica con gli acidi umici del suolo per formare composti umici-proteici. Gli acidi umici, chimicamente combinati con il collagene, non si possono separare da questo attraverso i mezzi chimici utilizzati per estrarre il collagene e si introducono nella gelatina prodotta dall'estrazione del collagene. Premesso che, gli acidi umici del suolo, possono essere di formazione posteriore a quella delle ossa, l'effetto della sua presenza nella gelatina derivata dal collagene sarebbe un ringiovanimento della sua data radiocarbonica sperimentale e, conseguentemente, una diminuzione dell'esattezza della stessa. La probabilità dell'inserimento, nel collagene osseo, degli acidi umici del suolo, aumenta con il grado di deterioramento delle ossa, le quali si manifestano con un basso contenuto di collagene. Dato che il contenuto di collagene del primo e del terzo campione (CAR_T1 e CAR_T5) è basso (vedere la quinta colonna della tabella 4.1), con la finalità di studiare la possibilità di inserimento

degli acidi umici nel collagene analizzato, si è determinata la relazione C/N attraverso le analisi elementali della gelatina risultante dall'estrazione del collagene dei tre campioni. Per il collagene proveniente da ossa fossili ben conservate la relazione C/N deve essere inferiore al valore 3,6 [De Niro, 1985]. La sesta colonna della Tabella 1 mostra che il valore sperimentale della relazione C/N riferita ai materiali datati non supera il valore critico, cosa che dimostra l'assenza dei composti umici-proteici nel collagene impiegato per la datazione e fornisce la maggiore sicurezza nell'esattezza delle date radiocarboniche ottenute.

1.5. – Calibrazione delle date radiocarboniche

La datazione con Radiocarbonio si basa su un'ipotesi fondamentale che è la supposizione che il contenuto specifico del ^{14}C presente nei materiali soggetti a datazione si è mantenuto costante nel trascorrere del tempo. Questa ipotesi non è totalmente esatta, ma vi è stata una fluttuazione del contenuto specifico di ^{14}C nel trascorrere del tempo, di conseguenza, le date calcolate sulla base di tale ipotesi hanno un carattere convenzionale, dato che si presentano deviazioni rispetto alle date espresse nella scala cronologica solare chiamata scala cronologica radiocarbonica. La trasformazione di una data radiocarbonica in una data espressa in scala cronologica solare si chiama Calibrazione. Misurando la data radiocarbonica degli anelli di accrescimento degli alberi di età conosciuta attraverso la dendrocronologia, è stata stabilita una curva, che attualmente raggiunge gli ultimi 12550 anni [Reimer. P.J. et al., 2009], che relaziona, appunto, la data radiocarbonica convenzionale con la data espressa in scala cronologica solare. Detta curva, chiamata curva di calibrazione, non è uniforme e non stabilisce una relazione biunivoca tra la scala cronologica radiocarbonica e la scala cronologica solare, ma per ogni data radiocarbonica può corrispondere più di una data solare.

A causa del carattere non lineare e della complessità della curva di calibrazione, la distribuzione di probabilità della vera data calibrata intorno alla data calibrata sperimentale non è regolare, come è anche il caso della distribuzione di probabilità della vera data radiocarbonica intorno alla data radiocarbonica sperimentale. La distribuzione di probabilità della vera data calibrata è una distribuzione di probabilità asimmetrica e

complessa che può presentare distinti modi al cui intorno si definisce uno o vari intervalli di probabilità, la cui somma è uguale ad una probabilità del 68,3% (calibrazione a 1σ) oppure del 95,4% (calibrazione a 2σ) [Stuiver & Reimer, 1993]. Si scelgono tali valori di probabilità per analogia con la distribuzione di probabilità della data radiocarbonica e corrispondono alla probabilità che la vera data radiocarbonica cada in un intervallo di tempo che centrato nella data radiocarbonica sperimentale abbia una mezza ampiezza equivalente a una o due volte la deviazione tipica.

La tabella 4.4 mostra il risultato della calibrazione applicato alla data radiocarbonica studiata, di seguito viene indicato il significato delle colonne:

- Colonna A: riferimento identificativo del campione e codice della data radiocarbonica assegnata dal Laboratorio, rispettivamente;
- Colonna B: data radiocarbonica con la sua incertezza espressa come deviazione tipica;
- Colonna C: date calibrate (cal d.C.) sperimentali corrispondenti alla intersezione della data radiocarbonica sperimentale con la curva di calibrazione. Corrispondono alle mode massime della distribuzione di probabilità della data calibrata e rappresentano le date con maggiore probabilità di quelle che sono le vere date calibrate, cosa che, tuttavia, non significa che debbano essere le vere date calibrate;
- Colonna D: intervalli della vera data calibrata centrati nelle mode della distribuzione di probabilità della vera data calibrata corrispondenti ad una probabilità totale del 68,3% (1σ) e probabilità associata ad ogni intervallo, rispettivamente.
- Colonna E: Intervalli della vera data calibrata centrati nelle mode della distribuzione di probabilità della vera data calibrata corrispondenti ad una probabilità totale del 95,4% (2σ) e probabilità associata ad ogni intervallo, rispettivamente.

A	B	C	D		E	
CAR_T1 (UBAR-1252)	1020 ±30 BP	cal dC 1019	cal dC 990–1027	68,3%	cal dC 903– 914	1,7%
					cal dC 969–1046	86,3%
					cal dC 1090–1121	6,0%
					cal dC 1139–1149	1,4%
CAR_T5 (UBAR-1253)	240 30 BP	cal dC 1655	cal dC 1644–1668	44,5%	cal dC 1527–1555	4,9%
			cal dC 1782–1797	22,9%	cal dC 1633–1681	52,8%
			cal dC 1949	0,9%	cal dC 1738–1752	1,6%
					cal dC 1762–1802	30,4%
					cal dC 1937	5,7%
			CAR_T13 (UBAR-1254)	1345 30 BP	cal dC 664	cal dC 650–686
cal dC 743–768	11,4%					

Tabella 4.4. Calibrazione delle date radiocarboniche

Come informazioni complementari, le figure 1A, 1B e 1C rappresentano la porzione della curva di calibrazione corrispondente alle differenti date radiocarboniche dei materiali datati; le sezioni della curva di calibrazione mostrano le loro forme e incidenze nelle regioni cronologiche particolari e illustrano il calcolo della data calibrata sperimentale come l'intersezione della data radiocarbonica sperimentale con la curva.

Le figure 2A, 2B e 2C mostrano la distribuzione della probabilità della vera data calibrata e, in particolare, la figura 2C permette di apprezzare gli intervalli con maggiore probabilità indicati nelle colonne D ed E della Tabella 4.4.

Infine, le figure 3A, 3B e 3C mostrano la curva di probabilità accumulata che permette di calcolare la probabilità che la vera data calibrata si trovi in un determinato intervallo di tempo come la differenza tra le ordinate corrispondenti agli estremi dell'intervallo. A modo di esempio la figura 3B mostra il calcolo della probabilità che la vera data calibrata corrispondente alla data radiocarbonica UBAR-1253 si trovi in un intervallo di tempo 1640-1680 d.C. che è del 50,3%, mentre che la probabilità che si trovi in un intervallo di tempo più ampio 1740-1800 d.C. è solo del 32%.

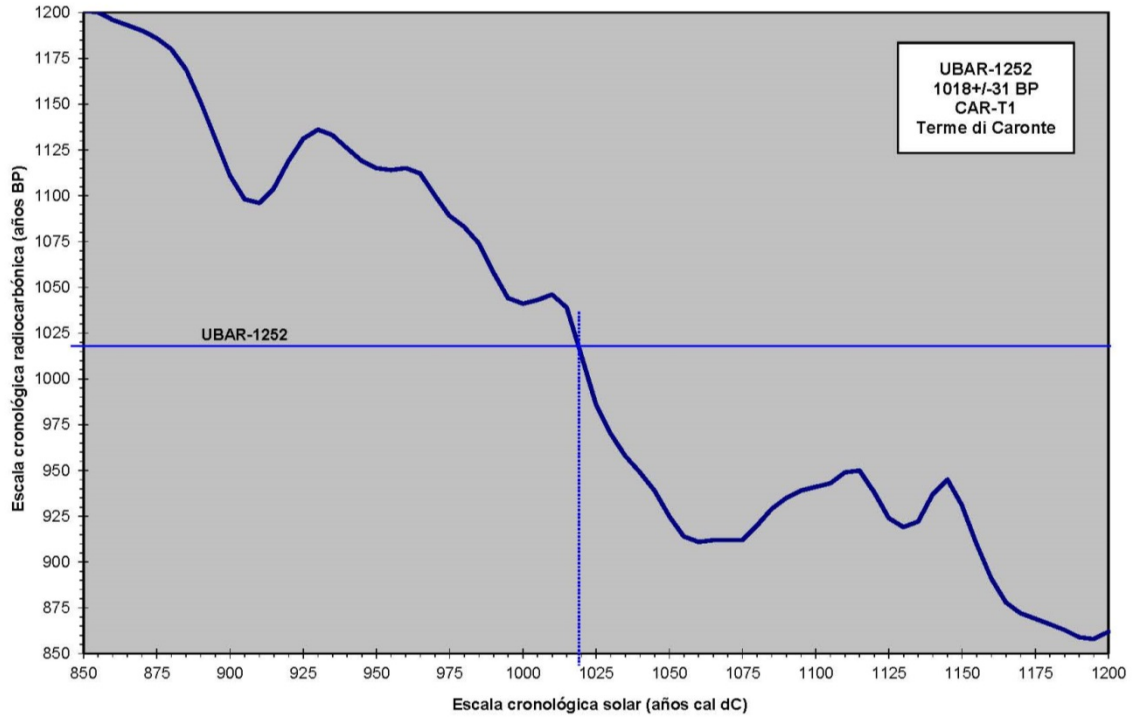


Figura 1A

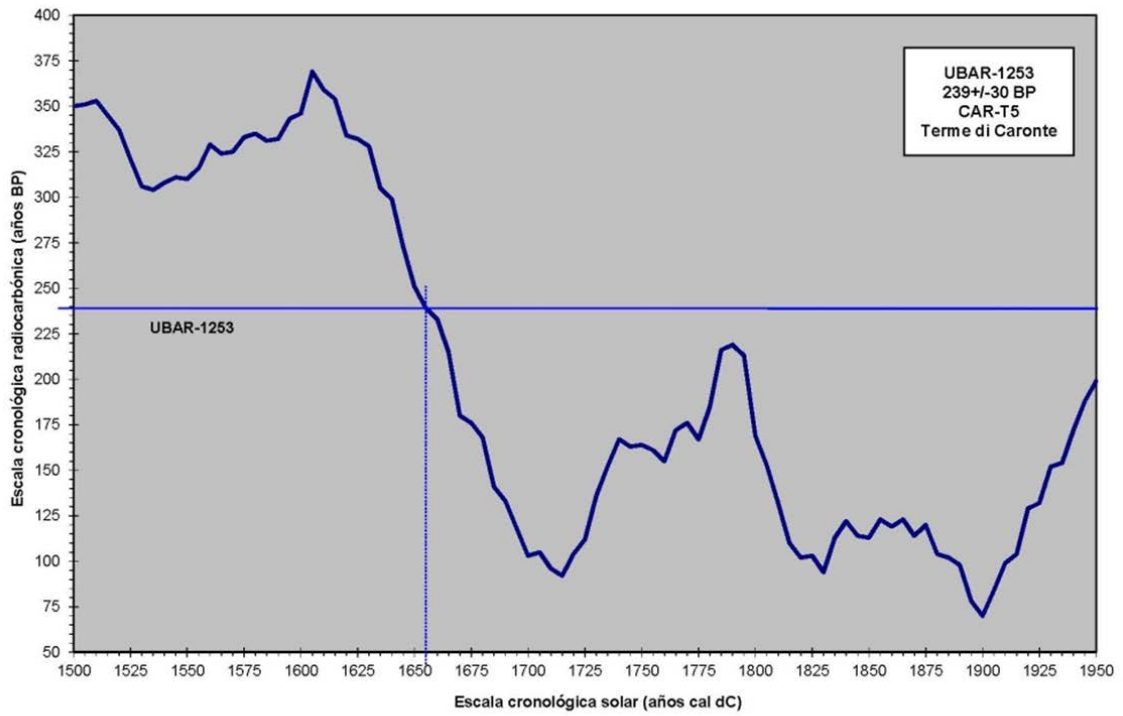


Figura 1B

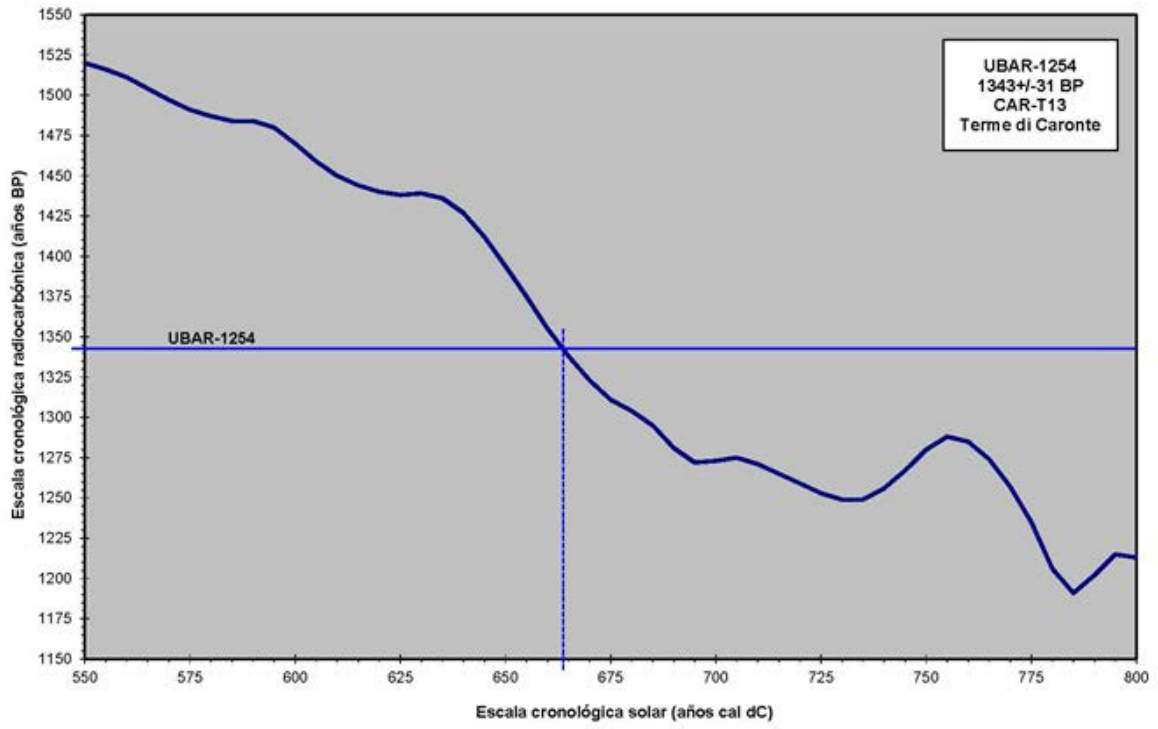


Figura 1C

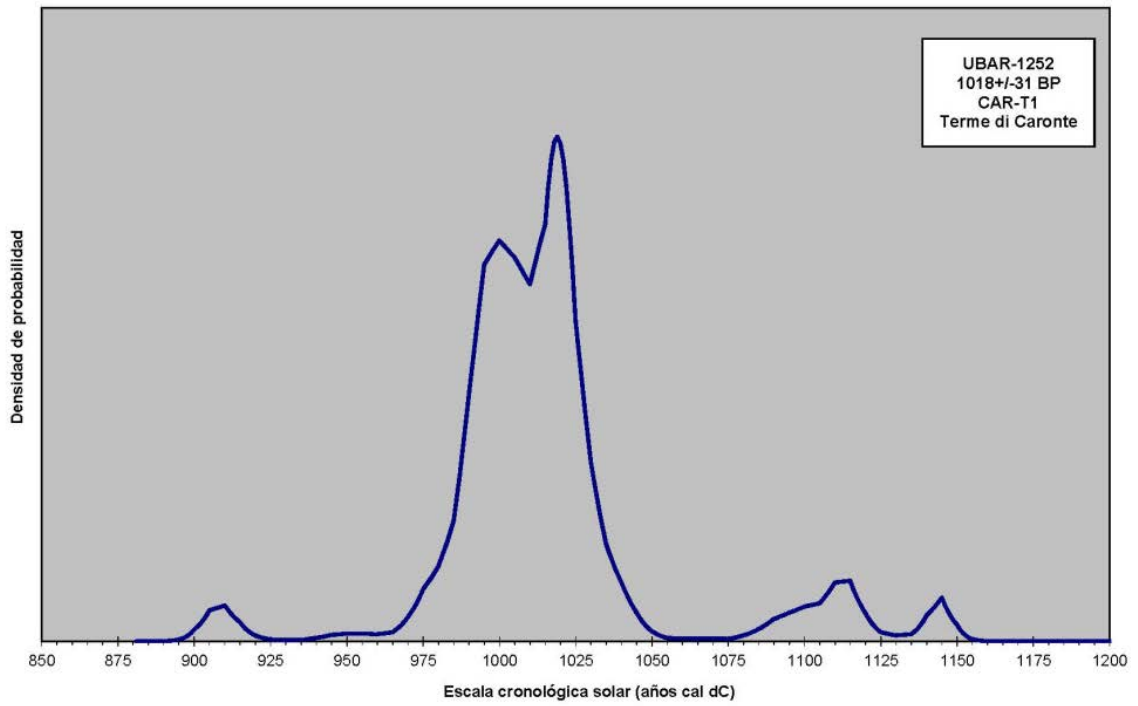


Figura 2A

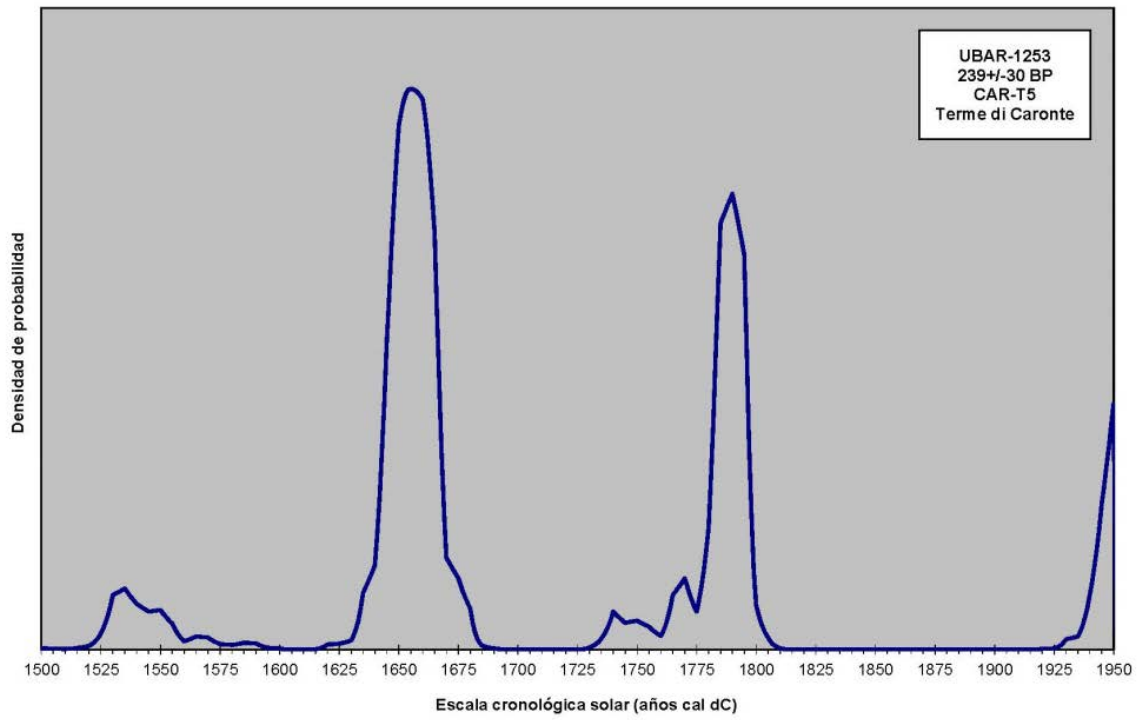


Figura 2B

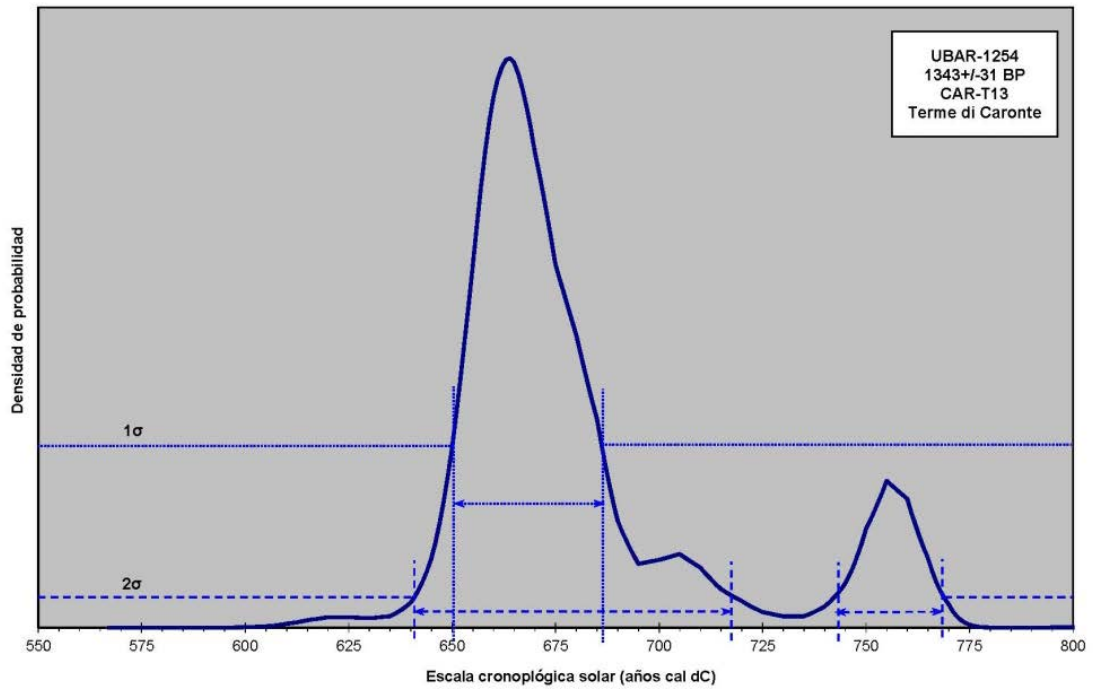


Figura 2C

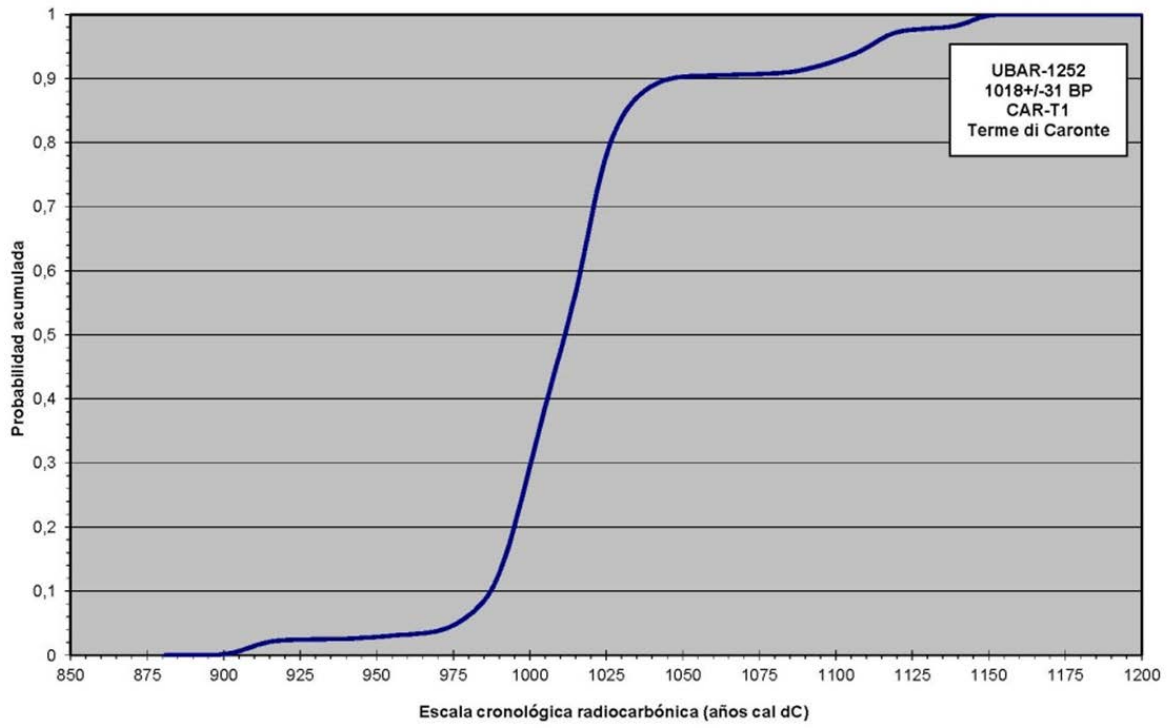


Figura 3A

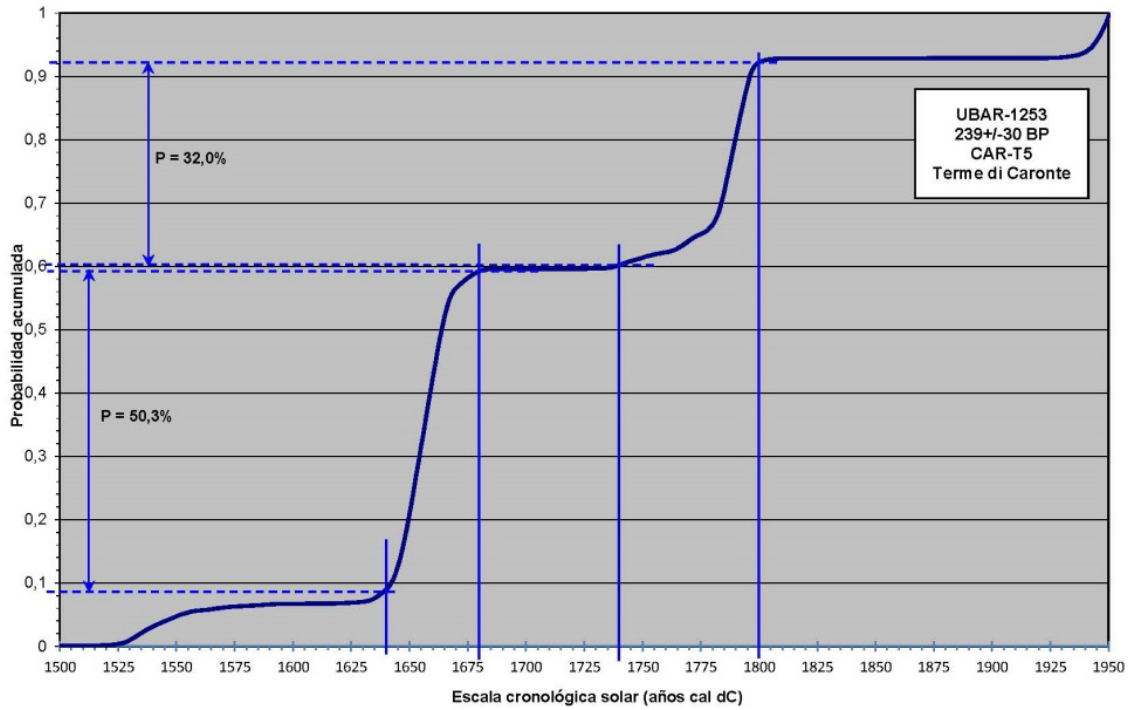


Figura 3B

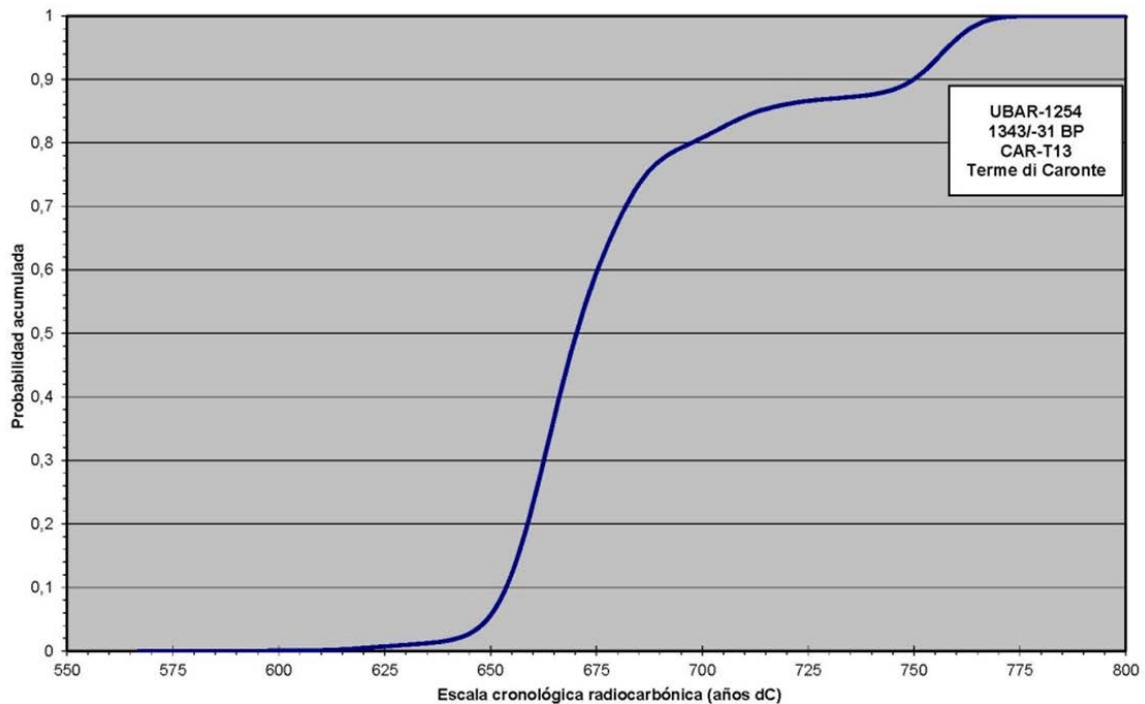


Figura 3C

1.6. – Conclusioni sui risultati delle analisi

Le figure 1A, 1B e 1C permettono di spiegare il motivo per il quale, allo scopo della buona precisione delle date radiocarboniche sperimentali, l'intervallo di tempo che contiene la vera data calibrata con una certa probabilità è molto ampio (vedi colonna D ed E della tabella 4.4). La discrepanza è dovuta al fatto che l'intersezione della prima e seconda data radiocarbonica sperimentali con la curva di calibrazione si verifica nel mezzo di una zona della curva con inversioni multiple della pendenza che producono l'appiattimento della stessa; l'intersezione della terza data radiocarbonica sperimentale ha luogo in un punto seguito da una zona che presenta inversioni multiple della pendenza con il conseguente appiattimento.

L'effetto della calibrazione della data radiocarbonica in tali zone cronologiche implica la comparsa di diverse zone temporali con una probabilità maggiore per l'approssimazione dei massimi o dei minimi della curva di calibrazione alle date radiocarboniche sperimentali. Come conseguenza di queste circostanze, la vera data

calibrata può trovarsi in una estesa zona temporale corrispondente all'appiattimento della curva e si manifesta come un'ampia distribuzione di probabilità con un carattere marcatamente multimodale (vedere le figure 2A, 2B e 2C). L'ampiezza notevole della distribuzione di probabilità spiega anche che qualsiasi intervallo di tempo possibile della vera data calibrata basato su evidenze archeologiche o storiche mostra una probabilità poco elevata, come già detto l'intervallo può rappresentare solo una piccola frazione dentro un ampio intervallo di tempo incluso per tutta la distribuzione di probabilità.

Per sua propria natura la datazione per radiocarbonio data la formazione dei materiali e non gli avvenimenti archeologici che parteciparono a tali materiali. La data radiocarbonica sperimentale misurata è un'approssimazione ad una data fisica [Mestres, J.S. 2000, 2003, 2008] che nel caso della datazione delle ossa si riferisce ad un momento appena anteriore alla morte dell'individuo [Geyh, M.A., 2001] dal quale provengono le ossa, se questi era adulto. In nessun caso, tuttavia, la data fisica si riferisce alla data archeologica che si pretende conoscere, se per questa si intende la semplice deposizione delle ossa nel livello archeologico o struttura funeraria o l'elaborazione della struttura funeraria. Perché la data fisica corrisponda alla data archeologica così intesa, il materiale deve soddisfare il requisito di rappresentatività che include il compimento delle condizioni di associazione e di sincronia [Mestres, J.S. 2000].

La datazione mediante il ^{14}C ha permesso di dare un contributo alla ricostruzione stratigrafica del sito archeologico di provenienza relativo ai campioni trattati. Il sito archeologico della Chiesa dei SS. Quaranta Martiri alle Terme di Caronte, Lamezia Terme, presentava delle problematiche relative alla ricostruzione temporale delle Unità Stratigrafiche nelle quali sono state rinvenute le tombe. Esse sono state scelte per le analisi di datazione per risolvere tali problematiche.

In particolare la datazione ha permesso di ottenere una data radiocarbonica calibrata e di collocare in un periodo con maggiore probabilità (95%) ognuna delle tre tombe analizzate, rispettivamente: Tomba CAR_T1: 969 d.C. – 1046 d.C.; Tomba CAR_T5: 1633 d.C. – 1681 d.C.; Tomba CAR_T13: 641 d.C. – 717 d.C..

LASER ABLATION: TECNICA SPERIMENTALE PER LA PULITURA

L'ultima parte del lavoro di Tesi è stata dedicata alle principali tecniche di restauro utilizzate per laterizi e reperti lapidei, e su come queste possano influenzare i reperti trattati, soprattutto con riferimento a tecniche utilizzate per strutture in grandi dimensioni come murature e pavimentazioni.

Come già detto nei capitoli precedenti, sono state sperimentate tecniche di restauro (classiche e/o sperimentali) al fine di selezionare quella meno invasiva ed effettuabile direttamente in situ sia per siti archeologici normalmente esposti all'aria sia per quelli sommersi (rientrando così nei progetti PON COMAS).

In quest'ottica diventa fondamentale l'individuazione delle possibili influenze che i processi di restauro possono avere sulla eventuale datazione per termoluminescenza dei materiali al fine di fornire al restauratore informazioni utili sulla corretta procedura da utilizzare nelle fasi di restauro-datazione-diagnostica [Barberio M., et al. 2013; Barone P., et al. 2013].

Prima tecnica di pulitura è quella della Laser Ablation, tecnica sperimentale sui Beni Culturali, della quale, in questo studio, verranno mostrati i risultati sull'influenza della pulitura su provini posti in aria e in acqua, e come questa possa influenzare la datazione TL. Inoltre verrà messa a confronto con la già nota tecnica di micro-sabbatura. Le tecniche sono state discusse nel capitolo I, qui si mostreranno nel dettaglio gli apparati sperimentali ed i risultati raggiunti.

1. - Apparati strumentali

1.1. – Apparato di Laser Ablation - LA

L'ablazione laser è stata effettuata in aria ed in acqua alloggiando i reperti in opportuni porta campioni e ponendoli (in aria o in un becker contenente acqua marina)

davanti alla prima armonica (1064 nm) di un laser ND:YAG (Quanta-Giant Series 710), con una potenza di circa 550 mJ/pulse e una frequenza di 20 HZ ed una larghezza dello spot del fascio laser sulla superficie del target di metallo di 4-5 mm. Ciascuna ablazione [Barone P., et al. 2013; Stranges F., et al. 2013; S.E., Black Editor, *Laser Ablation*, 2011], è stata condotta con un tempo di irradiazione di 30 minuti.

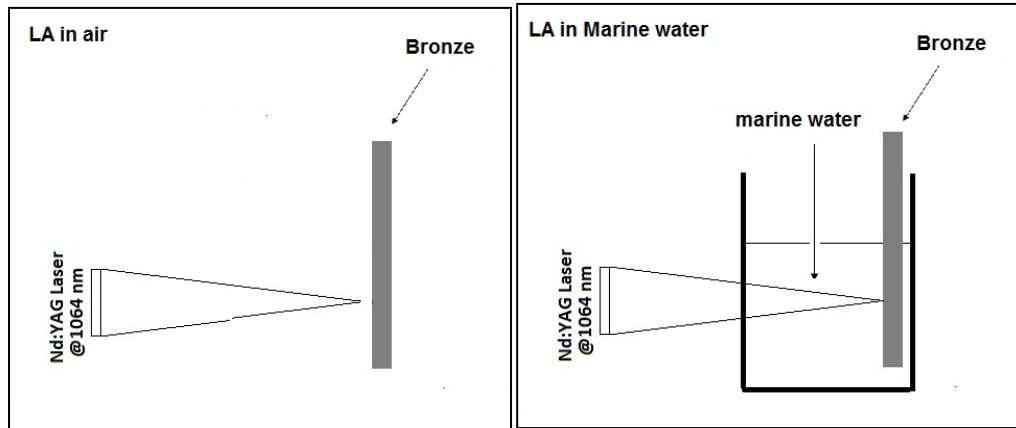


Figura 5.1. Schema apparato per ablazione laser in aria ed in acqua

1.2. – Apparato strumentale di Microsabbatura

La micro-sabbatura è stata effettuata con una micro sabbatrice su cui possono essere montati ugelli con diametro dalle poche decine di micron fino a 0.8 mm e con pressione di esercizio da 2 a 6 bar. L’operazione di micro-sabbatura viene effettuata localmente con una “pistola” ad ugelli micrometrici. I dettagli sono descritti nel capitolo quarto.



Figure 5.2. Apparato strumentale di Microsabbatura (a sinistra) e Pulitura della facciata del Duomo di Milano mediante micro-sabbatura (a destra).

2. – Risultati ottenuti per la pulitura

2.1. – Risultati con LA

La pulizia per LA è stata effettuata sia sui reperti C1 e C8 provenienti dalla *Chiesa di Sotterra* (quelli disponibili in maggiore quantità e con area superficiale maggiore a disposizione per la laser ablation) sia sul carosello ceramico CER proveniente da Cerzeto. Il reperto C1 è stato ablatato in acqua mentre i reperti C8 e CER sono stati ablati in aria.

Su tutti i reperti sono state effettuate, dopo la laser ablation, le stesse analisi chimiche effettuate prima dell'ablazione (XPS, XRF e PL) e inoltre è stata monitorata la temperatura degli strati interni da cui viene estratto il campione da sottoporre ad analisi di datazione in modo da studiare i possibili riscaldamenti subiti e l'eventuale svuotamento delle trappole.

I risultati delle analisi chimiche mostrano, come visibile dalle variazioni delle percentuali degli elementi in superficie (ottenute dall'analisi XPS) nella fig.5.3 per i reperti di Sotterra, che la tecnica di ablazione laser in acqua è molto più efficace di quella in aria. Infatti, relativamente al reperto di Sotterra, la percentuale di carbonio aumenta sul campione ablatato in aria indicando una fase di carbonizzazione del materiale dovuta all'assorbimento di CO₂ dall'atmosfera. Sul campione ablatato in acqua invece si osserva un aumento delle percentuali di Si e Ca (elementi costituenti la ceramica) ed una diminuzione di carbonio e ossigeno (elementi appartenenti alle patine organiche superficiali). Questi risultati sono anche confermati dall'analisi visiva diretta dei campioni che mostrano un annerimento superficiale del campione ablatato in aria.

Le analisi XRF (fig.5.4) mostrano sui campioni un aumento nell'intensità di tutti gli elementi costituenti indicando l'efficacia della tecnica di ablazione nella rimozione delle patine. Solo la quantità di Si resta invariata come da aspettarsi dall'elemento costituente la matrice del reperto.

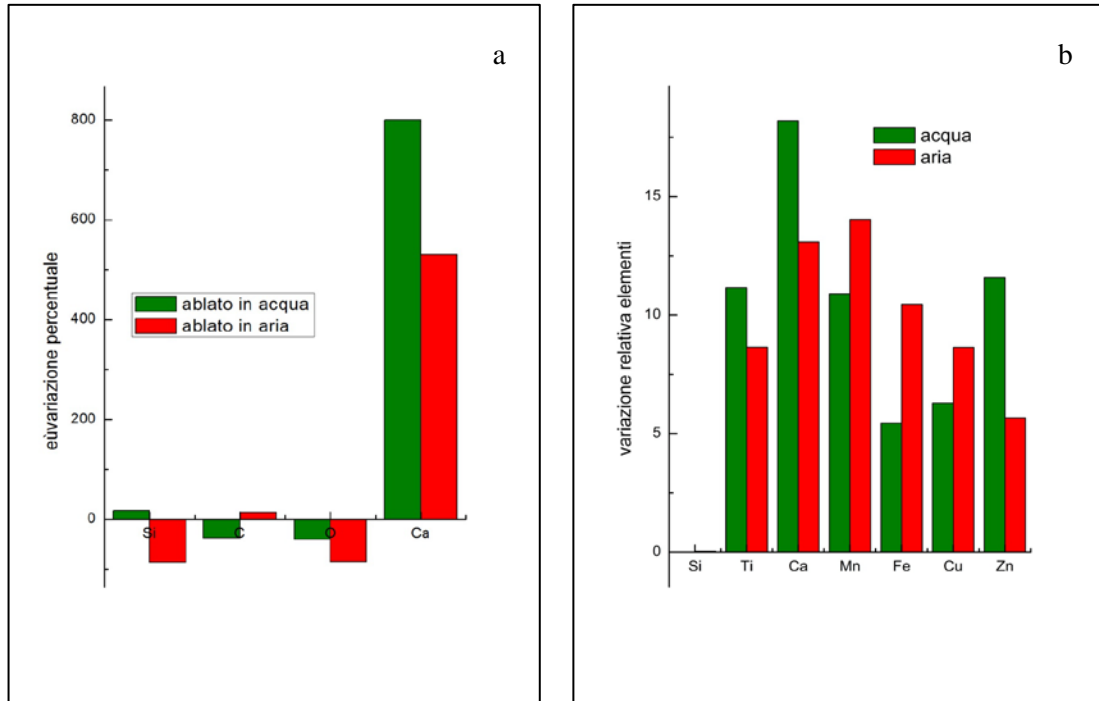


Figura 5.3. Variazione percentuale degli elementi dopo LA mediante XPS (42a) e XRF (42b) sui reperti di Sotterra.

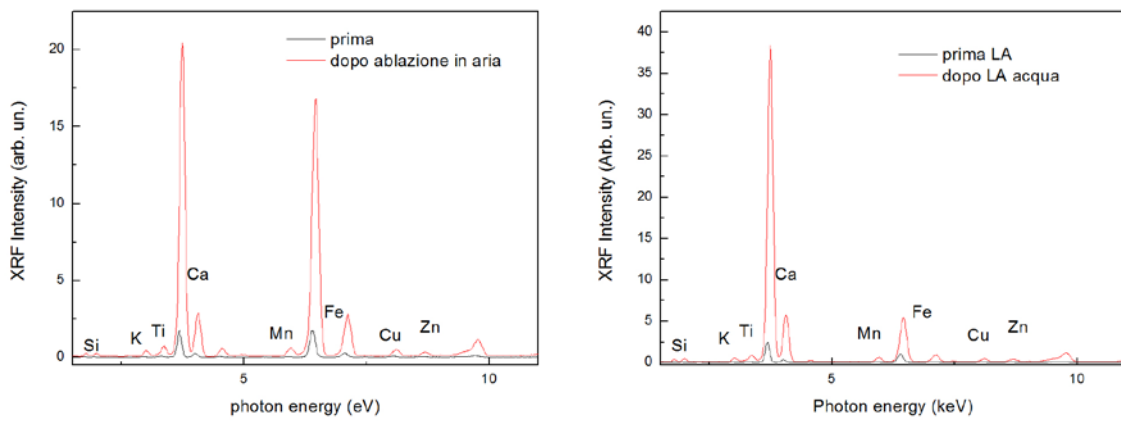


Figura 5.4 – Analisi XRF. A sinistra: sul reperto C1 dopo LA in aria; a destra: sul reperto C8 dopo LA in acqua

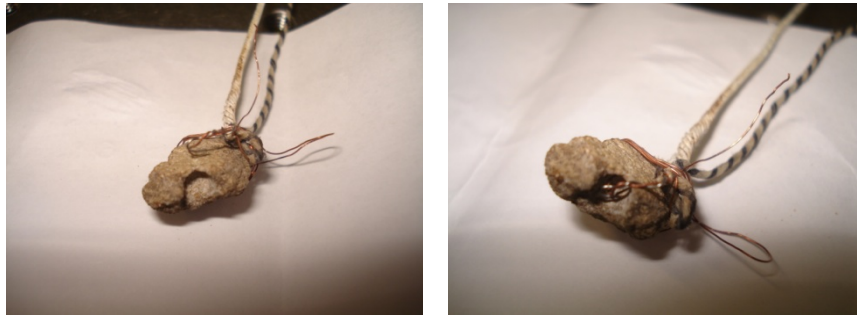


Figura 5.5 - Termocoppia di tipo J installata nella cavità di recupero del materiale per TL

L'influenza dell'ablazione laser sull'intensità naturale di TL è stata verificata attraverso la misura della temperatura di campioni in materiale ceramico durante l'intera irradiazione con il fascio laser. La temperatura è stata misurata con l'ausilio di una termocoppia di tipo J installata nella cavità di recupero del materiale per termoluminescenza (fig.5.5) e collegata ad un misuratore Keithley controllato via remote. Come si nota dalla fig.5.6 la temperatura del campione sale durante i primi minuti di ablazione raggiungendo un valore di saturazione che resta invariato nel corso dell'ablazione stessa. La temperatura raggiunta è di circa 110 °C durante ablazione in aria e 40 °C durante ablazione in acqua, questi valori di temperatura sono ben lontani da quelli di svuotamento delle trappole metastabili che, come indicato nel paragrafo che illustra la tecnica di datazione per TL, sono a partire dai 270°C.

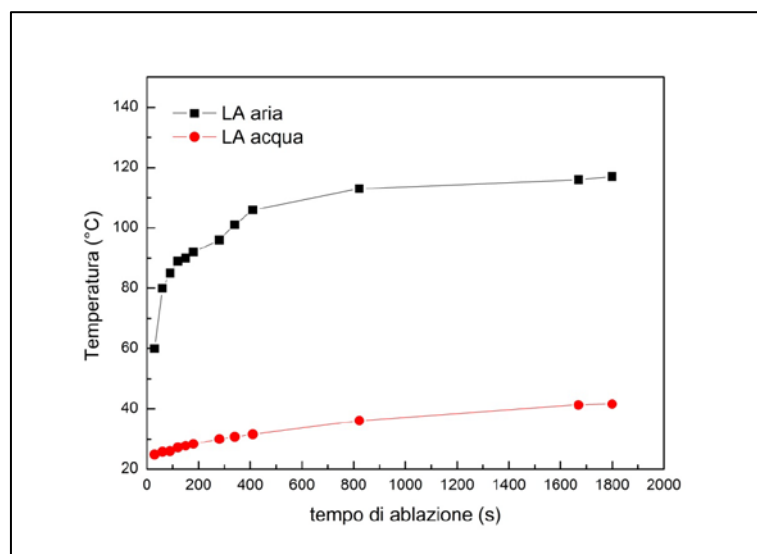


Figure 5.6. Monitoraggio della temperatura durante l'intero processo di LA

2.2. – Risultati di Micro-sabbatura

Una delle principali tecniche utilizzate nelle fasi di pulitura di reperti archeologici lapidei è quella della micro-sabbatura. È stata effettuata la procedura di micro-sabbatura sul campione C6 di Sotterra utilizzando grani di sabbia quarzifica dalle dimensioni delle centinaia di micron iniettati sul campione ad una pressione di circa 3 bar per un tempo di 10 secondi.

La pulizia, come si nota dalle immagini del campione in fig.5.7 dove sono confrontati il campione prima e dopo la micro-sabbatura, rimuove completamente le patine superficiali ma crea delle fratture sulla superficie del campione come documentato anche in diversi lavori di letteratura [Rescic S., et al., 2013].



Figura 5.7. Reperto C6 prima e dopo la tecnica di micro-sabbatura

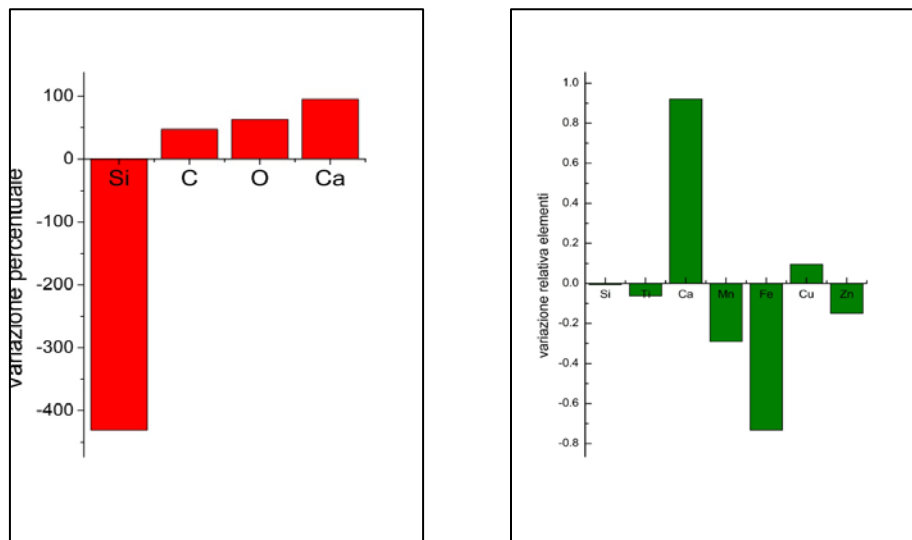


Figura 5.8. Variazione percentuale degli elementi dopo micro-sabbatura mediante XPS e XRF

I risultati delle analisi chimiche mostrano, come visibile dalla notevole diminuzione del Si (ottenute dall'analisi XPS) nella fig.5.8, che la tecnica di micro-sabbiatura non solo elimina la patina superficiale ma porta via parte del campione. La presenza degli elementi individuati probabilmente è dovuta al fatto che lo strato a cui si è giunti è ricco in questi elementi.

Le analisi XRF effettuate prima e dopo le fasi di pulizia del reperto C6 mostrano che, diversamente da quanto avviene per la pulizia in LA, non tutti gli elementi costituenti il reperto aumentano la propria concentrazione dopo la pulizia, ma solo il Cu ed il Ca (fig.5.8), lasciando ipotizzare la rimozione non solo delle patine ma anche di strati di reperto contenenti le tracce di diversi elementi.

I risultati ottenuti dalle analisi XRF ed XPS su entrambe le tecniche di pulitura mostrano chiaramente la maggiore efficacia della tecnica della laser ablation rispetto a quella della micro-sabbiatura. Con la LA, infatti, si rimuovono semplicemente le patine organiche superficiali senza alterare la composizione chimica del reperto, creare danneggiamenti macro e microscopici alla superficie del materiale e senza innalzare la temperatura a livelli tali da impedire i processi di datazione per TL. La tecnica non è stata testata su altri reperti visto i risultati parzialmente distruttivi sul reperto C6 di Sotterra.

CONCLUSIONI

Il lavoro di ricerca condotto ha permesso di risolvere problematiche relative alla datazione di reperti di diversa natura, dando delle risposte alle domande poste dagli archeologi o dagli Enti pubblici e ha, inoltre, dimostrato attraverso degli esempi pratici applicati ai reperti trattati, di come sia necessario un approccio interdisciplinare tra le diverse discipline scientifiche applicate alla diagnostica dei Beni Culturali.

In più, mediante l'esperienza di formazione all'estero presso *l'Ecole Normale Supérieure de Paris* ed il *Laboratori de Datació de la Facultat de Química, Universitat de Barcelona* è stato possibile ottenere competenze ed effettuare misure di Datazione non effettuabili presso questa Università.

Il lavoro effettuato ha consentito di applicare le tecniche spettroscopiche sui reperti trattati per la diagnosi ed il restauro effettuabili sia su superfici più ampie in situ, quindi senza prelievo e/o danneggiamento, sia sui singoli reperti. Inoltre è stata posta particolare attenzione per le tecniche di pulitura applicate sia a siti archeologici posti normalmente in aria e sia a quelli sommersi.

Interessante è stata, per quanto riguarda la tecnica di datazione con Termoluminescenza, l'individuazione dell'influenza delle particolari condizioni dei siti con esposizione prolungata all'acqua e delle tecniche di restauro su esse effettuabili.

Di seguito vengono illustrati i risultati raggiunti per ciascuno dei casi studio che riguardano i reperti:

- Le ossa di Caronte:

La Datazione mediante il ^{14}C ha permesso di dare un contributo alla ricostruzione stratigrafica del sito archeologico di provenienza relativo ai campioni trattati. Il sito archeologico della Chiesa dei SS. Quaranta Martiri alle Terme di Caronte, Lamezia Terme, presentava delle problematiche relative alla ricostruzione temporale delle Unità Stratigrafiche nelle quali sono state rinvenute le tombe. Esse sono state scelte per le analisi di datazione per risolvere tali problematiche. Infatti, gli scavi archeologici, condotti nell'ambito di un progetto di valorizzazione e ristrutturazione della parte più antica del complesso termale, hanno permesso di individuare, al di sotto del pavimento della Chiesa, una complessa stratificazione compresa tra VI-VII e XVIII secolo,

evidenziando l'importanza e la continuità del culto in questa particolare zona del lametino nei secoli. In particolare la datazione ha permesso di ottenere una data radiocarbonica calibrata e di collocare in un periodo con maggiore probabilità (95%) ognuna delle tre tombe analizzate, rispettivamente: Tomba CAR_T1: 969 d.C. – 1046 d.C.; Tomba CAR_T5: 1633 d.C. – 1681 d.C.; Tomba CAR_T13: 641 d.C. – 717 d.C..

- Elementi fittili: I Caroselli

Si può affermare che tutte le misure diagnostiche effettuate, finalizzate alla determinazione della struttura e della composizione dei materiali in oggetto, indicano chiaramente che queste terrecotte sono eleggibili per una analisi in luminescenza in quanto nella loro composizione sono presenti composti che possono dar luogo a buoni segnali di luminescenza indotti da riscaldamento o da stimolazione ottica. Inoltre analisi più particolari come la spettroscopia in CL e XPS fanno rilevare la necessità di adottare procedure di setacciamento e separazione dei materiali prima di sottoporli a luminescenza in modo da isolare i composti più opportuni (quarzi e feldspati, essenzialmente) a fornire sufficiente segnale per la datazione dei reperti.

Si può constatare che la datazione ottenuta per i reperti in esame (150-200 anni) è perfettamente compatibile con la collocazione e l'analisi storico-artistica degli edifici dai quali i reperti provengono. In particolare per il campione CER, la datazione risulta essere posteriore agli anni di costruzione del Santuario che, secondo le fonti storiche, risale al 1730-1748; questo può essere spiegato dal fatto che parte del Santuario venne ricostruito nel 1834 in seguito ad un terremoto del 1783 che lo distrusse parzialmente. Dunque, anche in questo caso la datazione conferma i dati storici e contribuisce, con affermazioni importanti, alla ricostruzione degli eventi.

Inoltre, la procedura basata sulla dose di rigenerazione di una singola aliquota (SAR), ha il vantaggio, rispetto al tradizionale metodo (MAAD), di evitare la standardizzazione alla massa o i problemi di sensibilità e riduce gli sforzi richiesti nella preparazione dei campioni, e dunque si ritiene più affidabile e promettente il protocollo SAR.

In conclusione si può considerare che, data la natura delle materie prime (argille ed inerti), utilizzate per la produzione delle ceramiche, si rende indispensabile l'utilizzo di un approccio mineralogico, petrografico e geochimico allo studio di tali manufatti e, tale approccio, è anche indispensabile per la realizzazione delle misure di datazione mediante le emissioni di luminescenza delle inclusioni cristalline in essi contenuti.

- *Le Ceramiche del Museo Archeologico Lametino*

Le indagini spettroscopiche e chimiche hanno messo in evidenza gli elementi principali presenti nella materia e la forte componente di quarzi necessaria per il segnale di luminescenza, e quindi alla sua datazione.

Questo lavoro rappresenta l'impegno sperimentale per datare i manufatti storici descritti e provenienti dalla Piana di Lamezia Terme. I risultati, ottenuti dal metodo SAR-TL, sono dati attendibili delle età stimate per i campioni neolitici (le definizioni si riferiscono ai differenti siti archeologici nella stessa zona) e medievali, rispettivamente:

Località "Terravecchia": range di età 2700-6500 ± 500-1200 a.C.; Località "Suveretta": 4100 ± 700 B.C.; Località "Romatisi": 5100 ± 400 B.C.;

Abbazia di Sant'Eufemia: 1576 ± 60 A.D.; Castello di Nicastro: 1491 ± 50 A.D.; Sorianello: 1210 ± 75 A.D.

Le conclusioni complessive sono che i risultati delle datazioni sono in accordo con il contesto storico descritto dagli archeologi e con le caratteristiche tipologiche e stilistiche relative ad ogni reperto; sono state necessarie per risolvere alcune problematiche relative alla stratigrafia dei siti ed alla ricostruzione di alcuni eventi relativi ai contesti storici, nonché per una autenticazione effettiva dei reperti. È possibile affermare che, i campioni neolitici, sono in accordo con il periodo storico al quale i frammenti appartengono (*Cultura di Stentinello*), attribuiti dagli archeologi al V millennio a.C.. Una simile conclusione si può trarre per i campioni medievali, per i quali, la datazione ottenuta, è in accordo con i rispettivi contesti storici dell'*Abbazia di Sant'Eufemia*, del *Castello di Nicastro* e di Sorianello.

- *I pavimenti della Chiesa di Sotterra:*

Le analisi chimiche, petrografiche e morfologiche su tutti i reperti indicano che tutta la pavimentazione della Chiesa e la Struttura dell'altare hanno la stessa morfologia e composizione chimica e sono tutti riconducibili allo stesso materiale. Ad eccezione del C7, laterizio fortemente attaccato e danneggiato dall'umidità, sono tutti materiali lapidei naturali non sottoposti a processi di cottura.

All'analisi AFM e SEM i campioni mostrano, infatti tutti la stessa struttura costituita da grani di materiale, dalle dimensioni delle centinaia di nanometri, distribuiti in maniera random sulla superficie. La rugosità, invece, varia al variare del reperto e dipende dalla sito di estrazione. Tutte le analisi chimiche effettuate (EDX, XRF ed XPS) indicano i

principali elementi rilevati sulla superficie. Le analisi ottiche in fotoluminescenza indicano la presenza, solo sui reperti C4 e C1, dell'emissione tipica delle impurezze di Mn in bulk di SiO₂ confermando così i risultati dell'analisi chimica ed indicando la presenza di spesse patine inquinanti organiche sui reperti più esposti al logorio (le patine inquinanti infatti non consentono ai fotoni di raggiungere gli stati più interni della superficie e quindi di ottenere emissione di fotoluminescenza).

Le analisi condotte per termoluminescenza indicano l'assenza in tutti i reperti sia di emissione naturale di TL sia del picco del quarzo nei reperti rigenerati. Questo se da un lato conferma l'analisi petrografica della struttura tipica della marna dei reperti dall'altro dà informazioni specifiche sulla tecnica costruttiva utilizzata nella realizzazione della Chiesa. L'assenza di Termoluminescenza Naturale e di Quarzi, e quindi l'impossibilità di datare per TL, indica chiaramente che i materiali lapidei non sono stati sottoposti a processi di cottura.

Inoltre, l'analisi condotta sulle tecniche di restauro dei materiali lapidei per Ablazione Laser e Microsabbatura indicano la maggiore efficacia del primo processo sia nella rimozione completa delle patine sia nel preservare il reperto stesso. Le analisi chimiche e morfologiche hanno infatti dimostrato che, mentre l'ablazione laser rimuove solo le patine superficiali lasciando inalterata la composizione chimica del materiale lapideo, la micro sabbatura rimuove l'intero strato superficiale del materiale.

Le analisi di datazione condotte su reperti hanno, inoltre, indicato che il processo di Ablazione Laser non influisce sulla datazione per TL, lascia infatti inalterata l'emissione naturale di TL e non riscalda il bulk del reperto a temperature superiori ai 110°C (le temperature necessarie per alterare l'emissione di TL sono a partire dai 300°C).

Il naturale prosieguo di questi studi, è la formazione scientifica per lo studio e l'apprendimento dell'innovativo metodo al Radiocarbonio con l'Acceleratore di Massa compatto SSAMS (*Single Stage Accelerator Mass Spectrometry*) che permette un ingombro minore dell'apparato strumentale rispetto a quello in Tandem, e consente di effettuare analisi su piccole quantità di campione (rispetto al LSC, *Liquid Scintillation Counter*, usato in questo studio), e dunque di evitare il danneggiamento o la distruzione del reperto.

BIBLIOGRAFIA

Adamiec, G. & Aitken, M.J. (1998) *Dose-rate conversion factors: update. Ancient TL*, Vol. 16, No. 37-50.

Aitken, M. J. (1974) *Physics and Archaeology*. Second Edition, Clarendon Press, Oxford. Pag.4-5; 85-134.

Aitken, M.J. (1983) *Handbooks for archaeologists. 1, Thermoluminescence dating*, Wagner, G. A, Editeur. Strasbourg.

Aitken, M.J. (1985) *Thermoluminescence Dating*, Academic Press 153, London.

Alessandrini G., Biscontin G., Peruzzi R., (1986) “*La conservazione dei materiali lapidei: diagnosi di degrado e di intervento*”; in Bellini A., *Tecniche della conservazione*, Angeli, Milano, , pp.351-461.

Allibone, T.E. (1970) *The impact of the natural Sciences on Archaeology*, a joint Symposium of the royal society and the British academy. London

Arias P. E. (1988) *Cinquanta anni di ricerche archeologiche sulla Calabria (1937-1987)*. Marra Editore. Rovito (Cs)

Arnold J.R. (1954) *Scintillation Counting of Natural Radiocarbon: I. The Counting Method*. Science, New Series, Vol. 119, No. 3083 pp. 155-157.

Arsalan, E.A. (1965) *Osservazioni sull'impiego e la diffusione delle volte sottili in tubi fittili*, in Bollettino d'Arte V.

Barberio M., Barca D., Barone P., Pingitore V., and Bonanno A. (2011) *Cathode-Luminescence from Extrinsic Impurities in Bundles of Carbon Nanotubes: A Possible Role*, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 11, N° 10, pp. 9196-9201.

Barberio M., Stranges F., Renzelli D., Barone P., Xu F. and Bonanno A.(2013) *Laser Ablation process on ceramic artifacts: study of application to “Caroselli”* *Journal of Physical Science and Application* 3 (4) 224-228.

Barca D., De Francesco A. M. and Crisci G. M. (2007) *Application of Laser Ablation ICP-MS for characterization of obsidian fragments from peri-Tyrrhenian area*. *Journal of Cultural Heritage*, vol.8, 141-150.

Barca D., Belfiore C.M., Crisci G.M., La Russa M.F., Pezzino A., Ruffolo S.A. (2010) *Application of Laser Ablation ICP-MS and traditional techniques to study of black crusts on building stones: new methodological approach*. *Environmental Science and Pollution Research*, 17, pp. 1433-1447.

Barca D., Belfiore C.M., Crisci G.M., La Russa M.F., Pezzino A., Ruffolo S.A. (2011) *A new methodological approach for the chemical characterization of black crusts on*

- building stones: a case study from the Catania city centre (Sicily, Italy). *Journal Analytical Atomic Spectroscopy*, 26, pp. 1000-1011.
- Barone P., Stranges F., Barberio M., Bonanno A., (2013) *Application of laser ablation to cleanness of the corrosion chloride patina formed on bronze surfaces in air and marine water*, Journal of Physical Science and Applications (in press).
- Barone P., Barberio M., Stranges F., Renzelli D., Bonanno A. and Xu F. (2013) *Study of band gap of silver nanoparticles – titanium dioxide nanocomposites*, articolo sottomesso per “Elsevier Editorial System for Vacuum Manuscript Draft”
- Benea, V.; Vandenberghe, D. et al. (2007) *Luminescence dating of neolithic ceramics from lumea nouă, romania*. *Geochronometria* 28, 9-16.
- Bianca M., Catalano S., De Guidi G., Gueli A.M., Monaco C., Ristuccia G.M., Stella G., Tortorici G., Tortorici L., Troja S.O. (2011) *Luminescence chronology of Pleistocene marine terraces of Capo Vaticano peninsula (Calabria, Southern Italy)* *Quaternary International* 232, 114-121.
- Borrelli, L.V. (2003) *Restauro archeologico. Storia e materiali*, Viella.
- Briggs D. And Grant J.T., (2003). *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron spectroscopy*. IM Publications and Surface Spectra Limited.
- Bugini R., Folli L., (1997) *Nozioni di petrografia applicata*, Dispensa ad uso degli studenti della facoltà di architettura, Libreria Clup.
- Calcagnile L., D’Elia M., Quarta G., Vidale M. (2010). *Radiocarbon dating of ancient bronze statues: Preliminary results from the Riace statues*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 268, 1030–1033.
- Cingari, G. (1987) *Storia della Calabria Antica*. Gangemi editore. Bari
- Cingari, G. (1987) *Storia della Calabria Medievale*. Gangemi editore. Bari
- Colombo C., Ricciardela M., Barron V., Torrent J.,Violante A. (1999). *Osservazioni micro morfologiche di ossidi ed idrossidi di alluminio mediante microscopia di forza atomica*. Atti del XVII Convegno Naz. Società Italiana Chimica Agraria, Portoferraio. 29 Settembre - 1 Ottobre, 241-247.
- Conard N. J. & Bolus M. (2003). *Radiocarbon dating the appearance of modern humans and timing of cultural innovations in Europe: new results and new challenges*. *Journal of Human Evolution* 44, 331–371.
- Crisci, G.M. (1997) *Some characteristics of specific constructive ceramic element in Magna Greece*, IV International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, pp. 183-193, Rodi (Grecia).

- Cuomo di Caprio N., (2007) *Ceramica in Archeologia 2. Antiche tecniche di lavorazione e moderni metodi di indagine*, L'Erma di Bretschneider, Roma.
- Dalena P.(2007). *Medioevo rupestre. Strutture insediative nella Calabria settentrionale*, Bari, Adda Editore, pp.56.
- D'Anna A. (2003) *La céramique : la poterie du néolithique aux temps modernes*. Paris. Errance,
- Délibrias G., *Le Carbone 14. Cap.XV*, Laboratoire mixte CNRS-CEA, Gif-sur-Yvette, France.
- De Niro, M.J. (1985) *Post-mortem preservation and alteration of in vivo bone collagen isotope ratios in relation to palaeodietary reconstruction*. Nature 317, pp. 806-809.
- De Sensi Sestito G. (1999) *L'Abbazia dei Santi Quaranta di Neókastron e il percorso antico tra il Bagni e il Savuto*, in De Sensi Sestito G. (ed.), *Terina e il Lametino nel contesto dell'Italia antica, Tra l'Amato e il Savuto*, Tomo I, Soveria Mannelli, pp. 149-178.
- De Sensi Sestito G. (2008) *La Calabria tirrenica nell'Antichità : nuovi documenti e problematiche storiche*. Atti del convegno, Rende 23-25 novembre 2000. 1 vol. (XVIII-713 p.). Rubbettino, Soveria Mannelli
- Devoto G. (1985) *Geologia applicata all'archeologia*. NIS, Roma, pag.193-201
- Di Gangi G., Lebole C. (1998). *Anfore Keay LII ed altri materiali ceramici da contesti di scavo della Calabria centro-meridionale (V-VIII secolo)*, in Saguì L. (ed.), *Ceramica in Italia: VI-VII secolo*, Atti del convegno in onore di John W. Hayes (Roma, 11-13 maggio 1995), vol. II, Firenze, pp. 761-768.
- Djindjian F. (2011) *Manuel d'archéologie*. Armand Colin, Paris.
- Donato E. (2001) *I mattoni dallo scavo di Santa Maria del Mare*, in Donato E., Raimondo C., *Nota preliminare sull'utilizzo e la produzione di mattoni nella Calabria postclassica. I mattoni dallo scavo del castrum di S. Maria del Mare a Staletti (CZ)*, "MEFRM", 113, 1, Roma, pp. 184-201.
- Donato E. (2002) *Dall'abbazia al castello*, in Spadea R. (ed.) *Guida del museo archeologico Lametino*, Milano, pp. 73-93.
- Donato E. (2004) *Il contributo dell'archeologia degli elevati alla conoscenza dell'incastellamento medievale in Calabria tra l'età normanna e quella sveva: un caso di studio*, "Archeologia Medievale", XXXI, Firenze, pp.497-526.
- Donato E. (2012) *Una bottiglia di vetro dalle fasi altomedievali dalla Chiesa dei SS. Quaranta Martiri in Loc. Caronte a Lamezia Terme* in Atti XV Giornate Nazionali di Studio sul Vetro A.I.H.V. – Collana del Dipartimento di Archeologia e Storia della Arti VII.

- Évin J., Ferdière A., Lambert G.N. et al., (1998). *Les méthodes de datation en laboratoire*, Paris. Éd. Errance.
- Fleming, S.J. (1971) *Thermoluminescent Dating Principles and Application*. Die Naturwissenschaften 58.
- Fleming, S.J. (1973) *The pre-dose technique: a new thermoluminescent dating method*. Archaeometry, 15, 13-30.
- Fleming, S.J. (1979) *Thermoluminescence Techniques in Archaeology*, Oxford University Press, New York.
- Fugazzola Delpino M. A., Pessina A., Tine' V. (2002) *Le ceramiche impresse nel Neolitico Antico. Italia e Mediterraneo*, Studi di Paletnologia I – Collana del Bullettino di Paletnologia Italiana, Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato, Roma.
- Furetta, C. and González Martínez, P.R. (2007) *Termoluminescenza e Datazione*, Bagatto Libri, Roma.
- Fryer B. J., Jackson S. E. and Longrich H. P (1995) *The design, operation and role of the laserablation microprobe coupled with an inductively coupled plasma; mass spectrometer (LAM-ICP-MS) in the earth sciences*. The Canadian Mineralogist, vol.33, 303-312.
- Gasparoli P. (2002). *Le superfici esterne degli edifici: degradi, criteri di progetto, tecniche di manutenzione*, Alinea, Firenze,
- Gattuso, C. (1996) *Il "Carusello": una tecnica costruttiva come costante del versante ionico-calabrese*, Forum Internazionale di Studio 'La città del Mediterraneo', Prima sessione preparatoria, Facoltà di Architettura, Reggio Calabria.
- Gattuso, C., Lanza, S., Panzera, G., Repaci, G., Sabatino, G., Triscari, M. (2000) *"Caroselli": building elements typical of historic building in Calabria (southern Italy). Chemical-physycal and mineralogical-petrographic characterisation and attribution of origin*. Periodico di Mineralogia, vol. LXIX, Roma.
- Gattuso C., Renzelli D., Barone P., Pingitore V. and Oliva A. (2012) *SAR and MAAD TL Dating of "Caroselli" from three sites in Calabria, South Italy*, Mediterranean Arhaeology and Archaeometry, Vol. 12, No 2, pp.43-54.
- Geyh, M.A. (2000): "Experience with Bomb-14C Dating of Human Bones and Fur". Comunicació presentada a 17th International Radiocarbon Conference. Israel, juny 2000.
- Gueli A.M., A.A. 2007-2008, *Lezioni di archeometria*, Facoltà Di Scienze, Università Di Catania.
- Guérin, G. (2006) *Some aspects of phenomenology and kinetics of high temperature thermoluminescence of plagioclase feldspars*. Radiation Measurements 41, 936-941.

- Guérin, G. & Samper, A. (2007) *Aberrant thermoluminescence dates obtained from primary volcanic quartz*. *Radiation Measurements* 42, 1453-1459.
- Hong, D.G.; Kim, M.J; Choi, J.H.; El-Faramawy, N.A; Goksu, H.Y. (2006) *Equivalent dose determination of single aliquot regenerative-dose (SAR) protocol using thermoluminescence on heated quartz*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 243, 174-178.
- Laboratorio “Progetto Restauro”, Facoltà di Architettura *Valle Giulia*, Sapienza Università di Roma.
- Leute, U. (1987) *Archaeometry : An Introduction to Physical Methods in Archaeology and the History of Art*. Weinheim, Federal Republic of Germany, pag. 37.
- Libby W. F. (1955). *Radiocarbon Dating*, 2nd ed., University of Chicago Press, Chicago.
- Liritzis Y., Hackens T. (1986). First South European Conference in Archaeometry, Delphi, European Cultural Center, 9-11 November 1984. Belgium.
- Mejdahl, V. (1979) Thermoluminescence dating: beta-dose attenuation in quartz grains. *Archaeometry* 21, 61-72.
- Mestres, J.S.; J.F. García Y G. Rauret, (1991): The Radiocarbon Laboratory at the University of Barcelona. *Radiocarbon* 31(1), p. 23-34.
- Mestres, J.S., (2000): *La datació per Radiocarboni. Una visió actual a Tribuna d'Arqueologia 1997-1998*, pp. 195-239. Generalitat de Catalunya, Departament de Cultura. Barcelona.
- Mestres, J.S. (2003) *La química i la cronologia: La datació per radiocarboni*. *Revista de la Societat Catalana de Química* 4, pp. 10-25
- Mestres, J.S. (2008) *El temps a la prehistòria i el seu establiment a través de la datació per radiocarboni*, *Cypsela* 17, p. 11-21
- Michael, C.T. & Zacharias, N. (2006) *Equivalent dose estimation in TL dating using a Single Aliquot of polymineral fine grains*. *Radiation Protection Dosimetry* 119, 1-4, 458-461.
- Michels, Joseph W. (1973) *Dating methods in archaeology*. New York. Pag. 189-198
- Miriello D., Alfano I., Miceli C, Ruffolo S.A., Pingitore V., Bloise A., Barca D., Apollaro C., Crisci G.M, Oliva A., Lezzerini M., De Chirico F, Mari N. and Murat C. (2012) *Analysis of marble statues from the San Bruno Church (Serra San Bruno, Southern Italy): provenance and degradation*. *Applied Physics A*, 106, 171–179.

- Murray, A.S. and Roberts, R.G. (1998) *Measurement of the equivalent dose in quartz using a regenerative-dose single-aliquot protocol*, Radiation Measurements 29, 503-515.
- Murray, A.S. & Wintle, A.G. (2000) *Luminescence dating of quartz using an improved single aliquot regenerative-dose protocol*, Radiation Measurements vol.32, 57-73.
- Nakagawa, T., Usuda, H., Hashimoto, T. (2003) *Optically stimulated luminescence (OSL) and thermoluminescence (TL) measurements on red TL (RTL) quartz samples using a new automated OSL/TL measuring system*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry vol. 255, 355-358.
- Nao Yao, Zhong Lin Wang (2005) *Handbook of microscopy for nanotechnology*. Springer e Business.
- Ogilvie R. E. (1970) *Application of the solid state X-ray detector to the study of art objects*. Application of Science in Examination of Works of Art-Boston, 84-87
- Panno, A. M. (2007). *La chiesa ipogea di Sotterra (sec. IX –X)*, Cosenza, Editoriale Progetto 2000.
- Pearce N. J. G., Perkins W. T., Westgate J. A., Gorton M. P., Jackson S. E, Neal C. R. and Chenery S. P. (1997) *A Compilation of New and Published Major and Trace Element Data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 Glass Reference Materials*. Geostandards Newsletter: *The Journal of Geostandards and Geoanalysis* 21, 115-144.
- Pelletier, A. (1985) *L'archéologie et ses méthodes: prospection, fouille, analyse, restauration*. Edition Horvath Roanne/Le Coteau, 267-279
- Prescott, J.R. and Hutton, J.T. (1988) *Cosmic ray and gamma ray dosimetry for TL and ESR. Nuclear tracks radiation measurements*. International Journal of Radiation and Applied Instrumentation D 14 (1/2), 223-227.
- Pingitore, V.; Barberio, M.; Oliva, A.; Noce, N.; Gattuso, C.; Davoli, M. (2008) *A golden drachma from Bruttia: counterfeit money revealed by scanning electron microscopy and cathodoluminescence*. Mediterranean Archaeology and Archaeometry, Vol. 8, No. 2, pp. 31-38.
- Pingitore, V. 2008/09 *Tesi di Dottorato di Ricerca*, Università della Calabria
- Porter D.E., Woldseth (1973) *X-ray energy Spectrometry*. Analytical Chemistry, 604-614.
- Pouli P., Oujja M., Castillejo M. (2012) *Practical issues in laser cleaning of stone and painted artefacts: optimization procedures and side effects*. Appl. Phys. A 106 447.
- Prescott, J.R., Hutton, J.T. (1994) *Cosmic ray contributions to dose-rates for luminescence and ESR dating: large depths and long terms time variations*. Radiation Measurements 23, 497-500.

Purri Rocco (2007) *Elementi di cultura materiale nel Neolitico Lametino, ricerca e sperimentazioni su manufatti del Neolitico di Piana di Curinga*, Calabria Letteraria Editrice, Soveria Mannelli (Cz).

Purri Rocco (2011) *Il Neolitico a Piano di Curinga – Laboratorio di Archeologia sperimentale*, Calabria Letteraria Editrice, Soveria Mannelli (CZ).

Quan Hua (2009) *Radiocarbon: A chronological tool for the recent past*. *Quaternary Geochronology* 4, 378-390.

Raccomandazioni Normal 20/85 e 1/88

Raimondo, C. (1995) *La ceramica comune nel Bruttium nel VI-VII secolo*” a cura di Lucia Saguì in *Ceramica in Italia: VI-VII secolo*. Atti del convegno in onore di John W.Hayes. Roma.

Rauret G., Mestres J.S., Ribera M. and Rajadel P. (1990). *Optimisation of Liquid Scintillation Counting Conditions to Determine Low Activity Levels of Tritium and Radiostrontium in Aqueous Solution*. *Analyst*, vol. 115, pag.1097 – 1101.

Reimer, P.J, M.G.L. Baillie, E. Bard, A. Bayliss, J.W. Beck, P.G. Blackwell, C. Bronk Ramsey, C.E. Buck, G.S. Burr, R.L. Edwards, M. Friederich, P.M. Grootes, T.P. Guilderson, I. Hajdas, T.J. Heaton, A.G. Hogg, K.A. Hughen, K.F. Kaiser, B. Kromer, F.G. McCormac, S.W. Manning, R.W. Reimer, D.A. Richards, J.R. Southon, S. Talamo, C.S.M. Turney, J. Van Der Plicht Y C.E. Weyhenmeyer (2009) *IntCal09 and Marine09 Radiocarbon Age Calibration Curves 0–50,000 Years cal BP*. *Radiocarbon* 51(4), pp. 1111-1150.

Renfrew, C. and Bahn, P. (2008) *Archaeology: theories, methods and practice* (Chapter 8). London: Thames and Hudson (5th edition).

Renzelli, D. (2010) *Implementazione del protocollo S.A.R. per la Luminescenza e Datazione di Caroselli calabresi*, Tesi di Laurea Specialistica, Università della Calabria (Arcavacata), Cosenza.

Renzelli D., Barone P., Pingitore V., Sirianni F., Purri R., Davoli M., Barca D., Oliva A. (2013) *SAR TL Dating of Neolithic and Medieval Ceramics from Lamezia, Calabria (South Italy): a case study* *Mediterranean Archaeology and Archaeometry - International Scientific Journal*, Vol. 13, No 1, pp.277-288.

Rescic S., Tiano P., Fratini F., Manganelli R. (2013). *The micro – sandblasting technique as a new tool for the evaluation of the state of conservation of natural stone and mortar surfaces*. Vol. 17, No. 2, 113-127.

Russo F. (1971). *Origini e sviluppo della città di Paola*, Acerra.

Scarciglia F., Barca D., De Rosa R., Pulice I. (2009) *Application of laser ablation ICP-MS and traditional micromorphological techniques in the study of an Alfisol (Sardinia,*

Italy) in thin sections: Insights into trace element distribution, *Geoderma*, 152, pp. 113-126.

S.E., Black Editor (2011). *Laser Ablation, Effects and applications*, Nova, New York.

Siano S., Agresti J., Cacciari I., Ciofini D., Mascalchi M., Osticioli I. (2012) *Laser cleaning in conservation of stone, metal, and painted artifacts: State of the art and new insights on the use of the Nd:YAG lasers*, *Appl. Phys. A* 106 419.

Simonnet G. & Oria M. (1980). *Les mesures de radioactivité à l'aide des compteurs à scintillateur liquide*, ed. Eyrolles, Paris.

Sirianni, F. 2010/2011. *Tesi di Laurea Magistrale*, Università della Calabria.

Spadea R. (2002) *Museo Archeologico Lametino*, Edizioni ET, Milano;

Stuiver, M.Y. & Polach, H. (1977) *Discussion: Reporting of ¹⁴C Data*. *Radiocarbon* 19(3), p. 358

Stranges, F. 2010/11 *Tesi di Laurea Specialistica*, Università della Calabria.

Stranges F., Barberio M., Barone P., Xu F., Bonanno A., (2013). *Laser ablation of silver artifacts in vacuum: solution to silver tarnishing problem*, *Earth Science and Engineering* (in press).

Tamburin, M. 2008/09. *Tesi di Laurea Le gelatine animali: tecnologia di produzione e caratteristiche igienico-sanitarie*, Università degli Studi di Padova.

Tamers Murry A. (1960). *Carbon-14 Dating with the Liquid Scintillation Counter: Total Synthesis of the Benzene Solvent*. *Science, New Series*, Vol. 132, No. 3428, pp. 668-669.

Taylor R. E. (1987) *Radiocarbon Dating. An Archaeological Perspective*. Academic Press, Inc., London.

Tiné, V. (1999) *Il Neolitico nella Calabria settentrionale* in *Atti del Convegno di studi Tortora*, 18-19 Aprile 1998, a cura di G.F. La Torre e A. Colicelli. Paestum.

Troja, S.O.; Cro, A.; Gueli, A.M.; La Rosa, V.; Mazzoleni, P.; Pezzino, A. And Romeo, M. (1996) *Characterization and thermoluminescence dating of prehistoric pottery sherds from Milena*. *Archaeometry* 38, 1 113-128.

Tucker A. B., Woefli W., Bonani G. and Suter M., (1983). *Earthquake Dating: An Application of Carbon-14 Atom Counting*. *Science, New Series*, Vol. 219, No. 4590, pp. 1320-1321.

Veltri, S. 2012/13 *Tesi di Laurea Specialistica*, Università della Calabria.

Vernocchi F., 2002/03. Tesi di Laurea *Tecnica di datazione con il Carbonio14*, Università degli Studi di Genova.

Veronese, I., Giussani, A. and Goksu, H.Y. (2006) *Limits of thermoluminescence dosimetry using quartz extracted from recent building materials in urban settlements*. Journal of Environmental Radioactivity vol.86, 319-336.

Vicherman J.C., Gilmore I.S. (2009). *Surface Analysis*. The principal Techniques (Second edition). Wiley, 80-82.

Zimmerman, D.W. (1971) *Thermoluminescent dating using fine grains from pottery*. Archaeometry vol.13, 29-52.

<http://www.csiro.au/luminescence/default.aspx> (Luminescence on-line data base)

<http://srdata.nist.gov/xps/> (NIST XPS on-line data base)

<http://srdata.nist.gov/xps/>

<http://www.csiro.au/luminescence/default.aspx>

http://corsi.metid.polimi.it/col/data/servizi/4379/5952/LAPIDEI_2011.pdf

<http://www.lazzatim.net>

<http://www.milanoneicantieridellarte.it/interventi/600-700/600-700-elenco/>

<http://www.expo2015.org/>

APPENDICI



PMC-P-14

LA TERMOLUMINESCENZA PER LA DATAZIONE DI CAROSELLI CALABRESI

Caterina Gattuso¹, Diana Renzelli², Antonino Oliva², Pasquale Barone², Valentino Pingitore²

¹ *Dipartimento di Scienze della Terra, Unical, via P. Bucci, 87036 - Rende, Cosenza, Italy*

² *Laboratorio IIS, Dipartimento di Fisica, Unical, via P. Bucci, 87036 - Rende, Cosenza, Italy*

(caterina.gattuso@unical.it; antonino.oliva@fis.unical.it; pasquale.barone@fis.unical.it; valentino.pingitore@fis.unical.it; diana.renzelli@unical.it)

In Calabria è ancora possibile ritrovare in edifici quali Chiese o palazzetti nobiliari una peculiare tecnica costruttiva che si avvale di elementi fittili cavi, comunemente denominati "Caruselli", che venivano posti nelle volte o anche nei muri per alleggerire il peso e le spinte trasversali dovute a carichi di una certa entità.

In questo lavoro sono stati esaminati tre tipi di caruselli, analoghi in fattura, ma ritrovati in tre siti diversi: la prima tipologia proviene dal Santuario della Madonna del Buonconsiglio nella frazione di S. Giacomo nel Comune di Cerzeto, reperiti durante lavori di ristrutturazione nella cupola sovrastante l'altare centrale; la seconda proviene dalla Chiesa del Pettoruto a Lattarico dove diversi tipi di tali caruselli sono stati ritrovati sia nelle volte che nelle murature; la terza proviene dal Comune di S. Caterina dallo Ionio individuati in una Masseria.

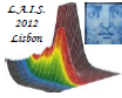
Le indagini diagnostiche rappresentano la fase propedeutica all'intervento di recupero vero e proprio, e ne costituiscono una parte integrante, che accompagna le diverse operazioni nel loro evolversi, verificandone l'efficacia e suggerendo eventualmente nuove soluzioni.

L'apporto della scienza (chimica, fisica, biologia, geologia, informatica, ecc.), nella fase di messa a punto del progetto d'intervento, non si esaurisce con l'analisi dei materiali costitutivi e lo studio delle tecniche di esecuzione dei manufatti. L'analisi di un'opera richiede spesso anche lo svolgimento indagini finalizzate a determinare la datazione, l'autenticazione, l'accertamento dello stato di degrado dell'opera e di eventuali restauri eventualmente avvenuti.

Per fornire un contributo conoscitivo è stata effettuata una indagine per cercare di dare una datazione ai caruselli sopracitati usando la tecnica di Termoluminescenza. L'indagine ha consentito di definire degli intervalli temporali che permettono di inquadrare il periodo di costruzione e quindi anche d'uso e di diffusione di tali elementi costruttivi.

In particolare, lo studio ha permesso di rilevare che per il reperto del Santuario della Madonna del Buonconsiglio si ricava una datazione riferibile al 1860±30, per il reperto della Chiesa del Pettoruto a Lattarico si risale al 1840±30 e per il carosello della masseria presso il Comune di S. Caterina dallo Ionio si ottiene la data del 1824±30.

- Allegato B -



SAR AND MAAD TL DATING OF STRUCTURAL ELEMENTS FROM THREE SITES IN CALABRIA, SOUTH ITALY.

D. RENZELLI, P. BARONE, F. STRANGES, V. PINGITORE AND A. OLIVA

Laboratorio IIS, Dipartimento di Fisica, Università degli Studi della Calabria, via Pietro Bucci, 87036-Arcavacata di Rende, Cosenza, Italy
(fabio.stranges@fis.unical.it; diana.renzelli@unical.it)

In this work three types of "Caroselli" from different sites in Calabria have been studied. The "Carosello" is a structural hollow element made of clay, placed in arches, in domes or even in the walls of buildings such as churches and houses, with the function of relieving vaults and main structures. Diagnostic tests have been conducted on the "Caroselli" in order to determine the presence of luminescent material, the final goal being the age assessment of such artifacts using thermoluminescence (TL) techniques. Of course the historical frame of the buildings, to which "Caroselli" belong, is known from their style and architectural considerations. The scope of our dating is to supply additional information to clarify whether "Caroselli" were used from the very beginning of building construction or employed in subsequent restorations. The dating process has been conducted using two protocols, the Multiple Aliquot Additive Dose (MAAD) and the Single Aliquot Regenerative-dose (SAR), both by applying TL. The correction obtained by the SAR TL method is preferred because it allows a more accurate estimate of the equivalent dose and avoids problems arising from sample sensitivity. The results show that the three "Caroselli" can be respectively dated back to 1844 ± 11 , 1825 ± 40 , 1803 ± 30 A.D.. Such results suggest that for two sites ("Madonna del Buonconsiglio" church and "Torre dello Zuino" colonial house), the "Caroselli", as structural elements, were used since the beginning of the building construction, while for the remaining site ("Pettoruto" church) probably the "Caroselli" were added in a successive restoration of the building, since the historical context of this building belongs to the fourteenth century.

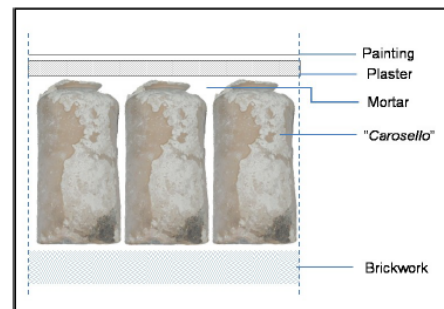
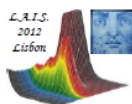


Figure 1: Schematic drawing of a wall cross section showing the spatial allocation of "Caroselli".

- Allegato C -



TL DATING OF NEOLITHIC AND MEDIEVAL CERAMICS FROM LAMEZIA, CALABRIA (SOUTH ITALY).

D. RENZELLI¹, F. SIRIANNI, A. OLIVA¹, P. BARONE¹ AND V. PINGITORE¹

¹Physics Department, University of Calabria, via Pietro Bucci,
87036 - Arcavacata di Rende, Cosenza, Italy
(diana.renzelli@unical.it; pasquale.barone@fis.unical.it)

Abstract

In this work some ceramic fragments from the neolithic period have been studied. We show the measurements conducted on six samples of "Stentinelliane" ceramics found in the area of Acconia, in the "Piana di Curinga" (Lamezia Terme, Cz, South Italy), dating back to the V millenium a.C.. This culture, that begun with the Neolithic civilization, is characterized by the presence of imprinted decorations on the artifacts, which are made on the external surface by fingers or by other instruments (shells, pieces of wood, bones, flint stones, etc.). Such decorations are peculiar of the neolithic culture as studied in the Neolithic archeological sites nearby Syracuse (Sicily). The "Stentinello" culture represents an evolution of these decorative techniques, during the diffusion of the Neolithic in the South Italy.

The samples were analysed by both optically (OSL) and thermal (TL) stimulated luminescence techniques, using the Single Aliquot Regenerative-dose (SAR) protocol. The luminescence signals originate from stable traps filled by the natural radiation during the burial.

The SAR method allows an accurate estimate of this absorbed radiation by measuring the equivalent dose (ED) and avoids problems arising from sample sensitivity (fig.1, example of ED by SAR-TL).

Knowing the radiation dose to year (annual dose rate, DR) to which the sample is exposed, the age can be assessed by the simple equation:

$$\text{Age} = \text{ED (Gy)} / \text{DR (Gy / year)}.$$

The so obtained results provided reliable age estimates for the following samples (the Italian labels refer to different archaeological sites in the same valley): "Torrevecchia", 4000 ± 350 a.C.; "Suveretta", 4900 ± 500 a.C.; "Romatisi", 5300 ± 400 a.C..

Comparing the historical-artistic characterization of the samples with the dating results, it is possible to validate the relevant historical period of pottery fragments, which can be dated back to the V millennium a.C.

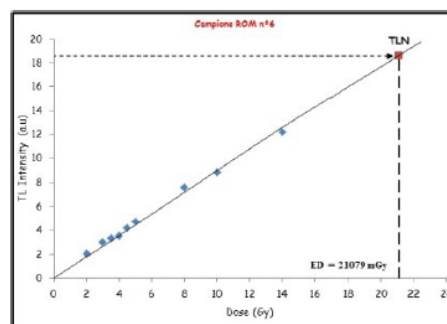


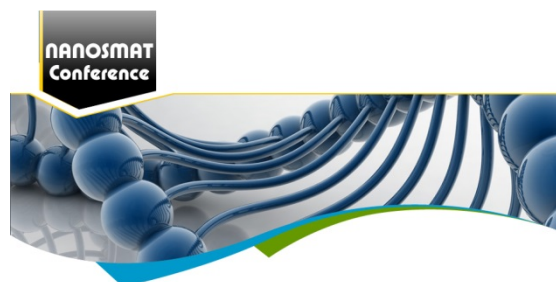
Figure 1: Determination of the Equivalent Dose, based on the Single Aliquot Regenerative-dose (SAR) protocol, using sensitivity corrected TL signals.

References:

- Aitken, M.J. (1985) Thermoluminescence Dating, Academic Press 153, London.
- Benea, V., Vandenberghe, D., Timar, A., Van den Haute, P., Cosma, C., Gligor, M., Florescu, C. (2007) Luminescence dating of neolithic ceramics from lunea nouă, Romania. *Geochronometria* 28, 9-16.
- Furetta, C. and González Martínez, P.R. (2007) *Termoluminescenza e Datazione*, Bagatto Libri, Roma.
- Hong, D.G., Kim, M.J., Choi, J.H., El-Faramawy, N.A., Goksu, H.Y. (2006) Equivalent dose determination of single aliquot regenerative-dose (SAR) protocol using thermoluminescence on heated quartz. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 243, 174-178.
- Murray, A.S. and Roberts, R.G. (1998) Measurement of the equivalent dose in quartz using a regenerative-dose single-aliquot protocol. *Radiation Measurements*, 29, 503-515.
- Murray, A.S. & Wintle, A.G. (2000) Luminescence dating of quartz using an improved single aliquot regenerative-dose protocol. *Radiation Measurements*, 32, 57-73.

- Allegato D -

NANOSMAT



Elsevier Editorial System(tm) for Vacuum
Manuscript Draft

Manuscript Number:

Title: Study of band gap of silver nanoparticles - titanium dioxide nanocomposites

Article Type: VAC: NANOSMAT 2013 SI

Keywords: optical bands; titanium dioxide; Ag nanoparticle; Ag doping.

Corresponding Author: Dr. Pasquale Barone,

Corresponding Author's Institution: University of Calabria

First Author: Pasquale Barone

Order of Authors: Pasquale Barone; Fabio Stranges; Marianna Barberio; Diana Renzelli; Assunta Bonanno; Fang Xu

Abstract: The optical and chemical properties of Ag/TiO₂ nanocomposites were investigated to explore the possibilities of insertion these new materials in Graetzel photoelectrochemical cells. The nanocomposites were obtained doping TiO₂, in both allotropic species anatase and rutile, with silver nanoparticles (grown by laser ablation process). X-ray photoelectron data indicates the absence of Ag-Ti chemical bonds, while measurements of photoluminescence and optical absorbance in UV-Visible range shows a quench in photoluminescence emission of about 50% and an increase in visible absorbance of about 20%. Measurements of optical band gap, obtained by Tauc's equation, indicate a variation of about 1.6 eV.



SAR AND MAAD TL DATING OF "CAROSELLI" FROM THREE SITES IN CALABRIA, SOUTH ITALY

Caterina Gattuso**, Diana Renzelli*, Pasquale Barone*,
Valentino Pingitore*, Antonino Oliva*

*Laboratorio IIS, Dipartimento di Fisica, Università degli Studi della Calabria, via Pietro
Bucci, 87036- Arcavacata di Rende, Cosenza, Italy

** Dipartimento di Scienze della Terra, Università degli Studi della Calabria, via Pietro
Bucci, 87036- Arcavacata di Rende, Cosenza, Italy

Received: 30/7/2011

Accepted: 7/2/2012

Corresponding author:

Diana Renzelli (diana.rnz@hotmail.it; diana.renzelli@unical.it)

ABSTRACT

In this work three types of "Caroselli" from different sites in Calabria have been studied. The "Carosello" is a structural hollow element made of clay, placed in arches, in domes or even in the walls of buildings such as churches and houses, with the function of relieving vaults and main structures. Diagnostic tests have been conducted on the "Caroselli" in order to determine the presence of luminescent material, the final goal being the age assessment of such artifacts using thermoluminescence (TL) techniques. Of course the historical frame of the buildings, to which "Caroselli" belong, is known from their style and architectural considerations. The scope of our dating is to supply additional information to clarify whether "Caroselli" were used from the very beginning of building construction or employed in subsequent restorations. The dating process has been conducted using two protocols, the Multiple Aliquot Additive Dose (MAAD) and the Single Aliquot Regenerative-dose (SAR), both by applying TL. The correction obtained by the SAR TL method is preferred because it allows a more accurate estimate of the equivalent dose and avoids problems arising from sample sensitivity. The results show that the three "Caroselli" can be respectively dated back to 1844 ± 11 , 1825 ± 40 , 1803 ± 30 A.D.. Such results suggest that for two sites ("Madonna del Buonconsiglio" church and "Torre dello Zuino" colonial house), the "Caroselli", as structural elements, were used since the beginning of the building construction, while for the remaining site ("Pettoruto" church) probably the "Caroselli" were added in a successive restoration of the building, since the historical context of this building belongs to the fourteenth century.

KEYWORDS: Thermoluminescence; Equivalent dose; SAR, MAAD, Caroselli.

INTRODUCTION

Dating clay artifacts is an important diagnostic tool towards classifying archaeological findings as well as explaining their historical context. The work of this paper aims to represent a successful conclusion to an interdisciplinary work performed by scientists and technicians in the Departments of Earth Sciences and Physics at the University of Calabria on some peculiar structural elements, termed as "*Caroselli*", which are made of clay. The "*Carosello*" is a structural hollow element made of clay, placed in arches, in domes, or even in the walls of buildings such as churches and houses, with the function of relieving vaults and main structures. In particular the scope of our dating is to supply additional information in order to clarify whether "*Caroselli*" were used from the very beginning of the construction or employed in a subsequent restoration.

Clay is a sedimentary rock, petrographically defined as clastic pelitic rock, obtained by the fragmentation and decomposition of feldspathic rocks in very small particles. It has a variable composition and can be divided into primary and secondary clay according to the formation process. Despite their variable composition, clays always show minerals such as quartz, feldspars, calcium carbonate, iron oxides and hydroxides and other minor components as well as organic substances and various random materials (Cuomo di Caprio, 1985).

Thermoluminescence is a technique that allows us to date pottery or terracotta in general, since their crystalline components, such as quartz or feldspars, are provided with intense luminescence signals (Murray, and Wintle, 2000). Some crystals like those included in ceramics, when heated, are able to emit light in a manner proportional to the dose of ionizing radiation accumulated over time by the crystals themselves. Since their formation the clay components accumulate

a "geological dose" that they lose when heated at a temperature sufficient to empty all the electron traps. Once the object is deposited or is used, it begins again to accumulate a certain amount of absorbed dose ("archaeological dose") due to the natural radiation coming from the ceramic itself (U, Th, K40) and from the surrounding environment. The subsequent heating to high temperatures in the laboratory, results in the release of the light corresponding to the dose accumulated over time. By reading the light emitted, it is possible to calculate the time elapsed since the original heating in the oven, according to the well known equation age (Aitken, 1985; Murray, and Wintle, 2000; Murray, and Roberts, 1998; Furetta, and González Martínez, 2007, Liritzis et al 1994, 2002) expressed in years:

$$\text{Age} = \text{Paleodose (Gy)} / \text{Dose Year (Gy / year)}.$$

In the following paragraphs we describe all the research phases specifying the methodological criteria, in particular this work represents the first application of the SAR/TL protocol to terracotta elements from Calabria. As successively reported, we used both SAR and MAAD methods by applying TL which give satisfactory agreement, but in our conclusions we use the results obtained by the SAR TL method because it allows a more accurate estimate of the Equivalent Dose (ED) and highlights problems arising from sample sensitivity thus enabling proper correction.

SAMPLING AND HISTORICAL BACKGROUND

In the historic centers of many towns of Calabria we can still find examples of traditional buildings made with peculiar materials and unique manufacturing technologies. In this work we studied some specific, characteristic components used to make particular structures, which are

produced from clay handworks. They have a cylindrical shape (see Figs.1-2) and are empty inside in order to render them very



Figure 1: Picture showing the typical structural element termed "Carosello".



Figure 2: This picture clearly illustrates the use of "Caroselli" as structural element in the wall structure.

light in weight; the so-called "Caroselli".

The juxtaposition of such elements gives origin to simple or complex construction systems such as arches, domes, floors and partitions, and these peculiar construction methods appear in modest domestic contexts, as well as in important historical-architectural buildings both in civil and religious contexts. Moreover, the structures containing "Caroselli" showed numerous advantages such as protection against earthquakes, thermal excursion, humidity

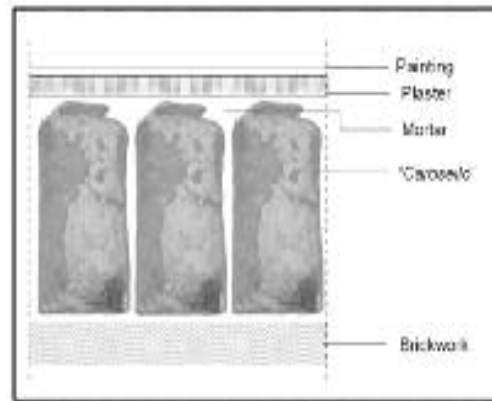


Figure 3: Schematic drawing of a wall cross section showing the spatial allocation of "Caroselli".

or accidental fires, in addition to their good grip to mortar plaster. A picture along with a schematic sketch showing the usual allocation of "Caroselli" in a building are presented in figs. 2, 3 respectively. Such elements are employed as "fillers" to lighten the structure and it can be seen that they are "shielded" by an external wall on one side and by a thick plaster layer, being also embedded in cement mortar.

In historic buildings the use of "Tubuli" is known, similar to "Caroselli", concatenated to each other, that gave rise to architectonic structures of considerable size. Their use has been known since the Byzantine time, when also different artifacts, like amphorae and jars, were employed with the same purpose of lightening the structures [Gattuso, C.(1996); Crisci, G.M. (1997); Arsalan, E.A. (1965)].

The "Caroselli" look like a hollow cylindrical body, closed at one end. The top face has a convex shape and is characterized by the presence of a hole that is often located along the sides, which has a small diameter of about 0.5 cm. There is a large variety in size and shape of such artifacts, so that short and flat "Caroselli" or long and slender ones can be found. On the external surfaces we can often observe manual work traces, due to finger pressure of the craftsman in order to allow a better

adhesion to the cement mortar. Moreover, it must be pointed out that the presence of the hole had a very precise function: during the annealing process in the oven, the hole allows an easier circulation of air, avoiding its thermal expansion due to heat; the thermal expansion can cause damage or deformation, and, on the other hand, the passage of hot air inside the carousel, allows a more uniform annealing (Gattuso, et al. 2000; Rutigliano, 1996).

The samples used for the present analysis have different sizes and weights: the cylindrical body height ranges between 14 to 19 cm and from 9.5 to 12 cm in diameter; the side average thickness is 6 mm, while the weight (obviously depending on size, shape, working process and type of clay used) ranges from a minimum of 550g to a maximum of 950g.

Such clay elements have been used in different geographical areas, in particular in southern Italian regions (Puglia, Molise, Abruzzo and Calabria), and they are named or termed by different names (“Pigniatelli”, “Caccavelle”, “Caroselli” and “Bubbole”).

Specifically in Calabria various kinds of “Caroselli” have been found and classified,

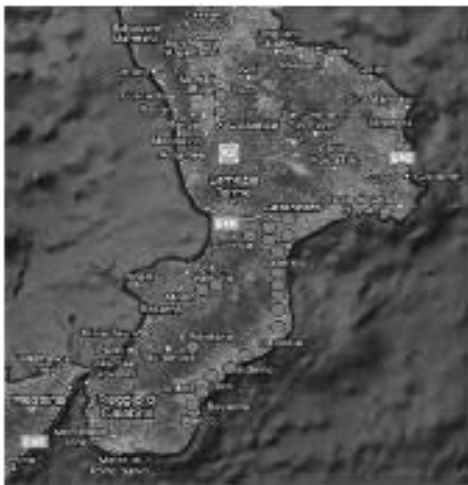


Figure 4: Map of Calabria displaying the geographical distribution of towns and villages where “Caroselli” were recovered.

mainly along the ionic coast of the region (Fig.4).

The “Caroselli” objects of this study come from three different sites in Calabria: the Sanctuary of “Madonna del Buonconsiglio” in San Giacomo di Cerzeto, Cosenza province (the samples referring to this building will be termed as CER here after); the Church of “Pettoruto” in Lattarico, Cosenza province (termed as LAT hereafter); and the Colonial “Torre dello Zuino” in Santa Caterina dello Ionio, Catanzaro province (termed as SCI hereafter).

The Sanctuary of the “Madonna del Buonconsiglio” is located in San Giacomo, an area which belongs to the town of Cerzeto, a small village in the inner part of the Cosenza province. The Church of “Madonna del Buon Consiglio” was built between 1730 and 1748 in memory of the venue in Italy of a “Madonna del Buon Consiglio” painting (April, 25 1468), a painting coming from Albany after the Turkish invasion of 1468. Since March 15, 2002 the church has been promoted to diocesan Sanctuary of “Madonna del Buon Consiglio” under the care of the brotherhood “Maria SS.ma del Buon Consiglio”. Numerous were the alterations made over the centuries and during one of the recent interventions in 1996, on the occasion of the dome removal above the main altar, it was possible to preserve and then to study some of the “Caroselli” which escaped the destruction.

The “Pettoruto” Church, located in the town of Lattarico within the Cosenza province, belongs to the XIV century. Even if only the monument ruins are remaining today, after a recent earthquake at the beginning of the twentieth century, it is possible to recover “Caroselli” in various part of the building. It is important to note that, besides the aforementioned earthquake, this building was completely destroyed by another earthquake in 1783 and rebuilt in 1834.

The Colonial farm, named “Torre dello Zuino”, is situated in the town of Santa Caterina within the Catanzaro province. The farm belongs to a complex of several

separated buildings, some of which are stables and mills located in peripheral zones, while the other buildings are situated around a courtyard fenced by high walls. The farm house is located on the north side of the courtyard unfortunately in an advanced state of neglect and degradation. The "Caroselli" have been found in the arches, in the walls and elsewhere in the building.

INSTRUMENTATION AND ANALYSIS

The diagnostic plan includes a first phase for the cognitive context in which the "Caroselli" were found and then a physical-chemical characterization of constituents followed by thermoluminescence analysis to date the artifact using the Single Aliquot Regenerative-dose (SAR protocol). Preparatory diagnostic tests have been conducted on the samples to achieve a sufficient knowledge about the materials which are the basic constituents of terracotta (Renzelli, 2010).

Surveys were conducted using a Scanning Electron Microscope (SEM) equipped with chemical microanalysis probe (SEM-EDS) to highlight the morphological characteristics of the samples and the chemical characterization of inorganic components. Our SEM has a spatial resolution of about $1\mu\text{m}^2$ and it has been modified (Pingitore, et al 2008) to combine usual SEM investigations with Cathode-Luminescence (CL) analysis on the same surface. Moreover, XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) analysis, performed on the samples, allowed to determine not only the chemical composition, but also the nature of bonds involved, through the analysis of the photoelectronic peak positions (Chemical Shift). Finally the dating has been obtained via thermoluminescence measurements using a TL reader from Risø, by applying the SAR protocol and comparing it with traditional methods (MAAD). For the

artificial doses we use a beta source characterized by a dose rate of 0.1 Gy/sec. In this context we have considered as Annual Dose a value of 2.7 ± 0.02 mGy/year. This value is a mean of the annual dose rate data reported in (Troja, et al. 1996), which has been used to analyze some findings from Sicilia, a region that is geographically near our archaeological area. Generally we used a heating rate of 5 °C/s up to a temperature of 450 °C and the samples were irradiated with seven regeneration doses.

SAMPLE PREPARATION

Sample preparation took place in condition of darkness with the aid of a single soft red light (> 600 nm). We have chosen the quartz inclusion technique, since with this method we obtain grains of larger size which can then be submitted to acid solution to eliminate surface carbonates. The preparation consisted of the following sequential steps. The first stage of preparation involved sampling (using a low speed drill) in the sample bulk, in order to avoid external contamination (such as sources of light mostly, heat or radiation to which the sample surfaces may have been exposed after the discovery). To select grains of the same size, the powder has been sieved using sieves with meshes between 63 and 125 microns. The second step involved a chemical treatment with 10% HCl to eliminate any carbonates present. Then we applied treatment with 30% H_2O_2 , which is necessary to eliminate organic material. The so obtained different crystalline fractions were separated by using a heavy liquid solution. The quartz grains were then extracted, dried and used for the dating process. These grains were fixed with silicone oil on stainless steel discs of 9.7 mm in diameter and then loaded on the spectrometer.

It is known in literature that the conventional regeneration procedure

produces changes in sensitivity of the quartz grains during repeated TL measurements (Nakagawa, et al 2003; Przegietka, et al 2005), so that one must take

into account these changes in sensitivity in order to get a reliable estimate of the equivalent dose. In this work the modified SAR protocol has been adopted, where the

Step	Sequence		label
1	NTL 450°C, 5°C/s		NTL
2	Irrβ 1Gy + TL	Test dose	Test NTL
3	Irrβ 2Gy + TL	First regenerative dose	First TL 2Gy
4	Irrβ 1Gy + TL	Test dose	Test TL 2Gy
5	Irrβ 3Gy + TL		TL 3Gy
6	Irrβ 1Gy + TL	Test dose	Test TL 3Gy
7	Irrβ 3.5Gy + TL		TL 3.5Gy
8	Irrβ 1Gy + TL	Test dose	Test TL 3.5Gy
9	Irrβ 4Gy + TL		TL 4Gy
10	Irrβ 1Gy + TL	Test dose	Test TL 4Gy
11	Irrβ 4.5Gy + TL		TL 4.5Gy
12	Irrβ 1Gy + TL	Test dose	Test TL 4.5Gy
13	Irrβ 5Gy + TL		TL 5Gy
14	Irrβ 1Gy + TL	Test dose	Test TL 5Gy
15	Irrβ 2Gy + TL	Last regenerative dose	Last TL 2Gy
16	Irrβ 1Gy + TL	Test dose	Test TL 2Gy

Table 1: Sequence illustrating the procedure for S.A.R. measurements adopted in this study. Refer to this table to identify the measurement labels.

thermal treatment is excluded with respect to the original SAR protocol (Hong, et al 2006). The sequence of measurements is summarized in Table 1, the identification labels used throughout the text and figures are also reported for each measure.

RESULTS AND DISCUSSION

The luminescence signal in quartz crystals, related to the Equivalent Dose (ED) in the age equation, can be released from traps by both thermal stimulation (Thermo Luminescence, TL) or Optically Stimulated Luminescence (OSL).

Regarding the determination of the

Equivalent Dose, the traditional method involves normalization procedures due to various irradiation rates or to difference in sample masses, or to sample sensitivity problems which render such methods more complicated and time consuming. Instead the procedure based on a Single Aliquot Regenerative-dose (SAR) has the advantage, over the traditional methods (MAAD), of avoiding standardization or sensitivity problems and reduces the effort required in sample preparation.

The SAR protocol was extensively discussed by Murray and Wintle (Murray, and Wintle, 2000) who proposed a modified

regeneration method with respect to the conventional one. The conventional regeneration procedure has the advantage of being simpler and easier; however, bleaching and heat treatments carried out repeatedly in laboratory produce changes in the sensitivity of the luminescence signal characteristic of the sample. Initially, the SAR protocol, using optical stimulation, was applied mainly for dating sediments, the field that has inspired the development of the technique. Subsequently in literature the SAR protocol has been applied to the case of quartz by TL measurements and the results on the equivalent dose have been compared with those measured by the OSL technique giving satisfactory results and

similar accuracies (Hong, et al 2006). In our work we decided to use the protocol proposed by Hong et al.

In this work we performed several measurements for each sample using and comparing both methods, the SAR-TL and the Multiple Aliquot Additive Dose protocols (MAAD). Additional applications of comparison between Additive Dose and Single Aliquot techniques can be found in other works (Tso, et al 1994; Michael, et al 2006). The determined equivalent doses are reported in Tables 2 (SAR protocol) and 3 (MAAD protocol). The value of the equivalent dose is the mean value over all the measurements for which the sensitivity correction has been successful. We just

SAR Protocol

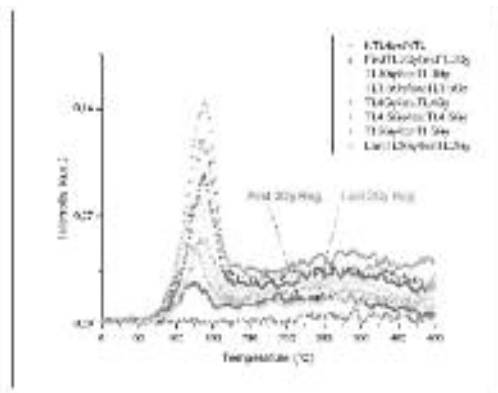
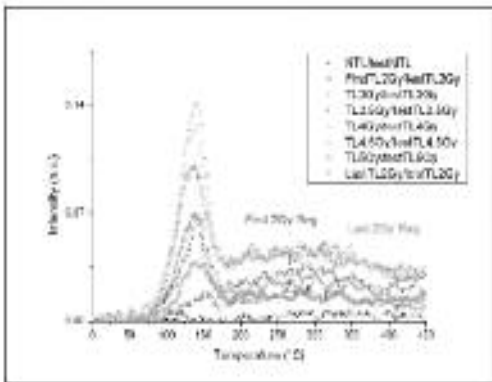
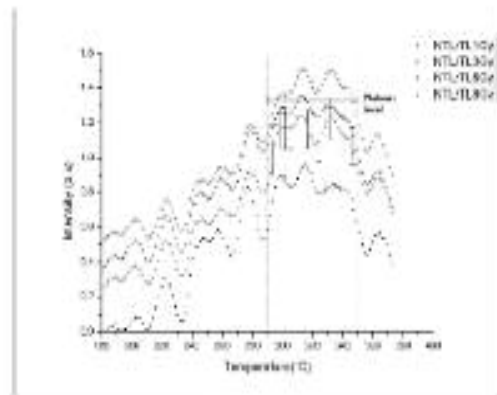
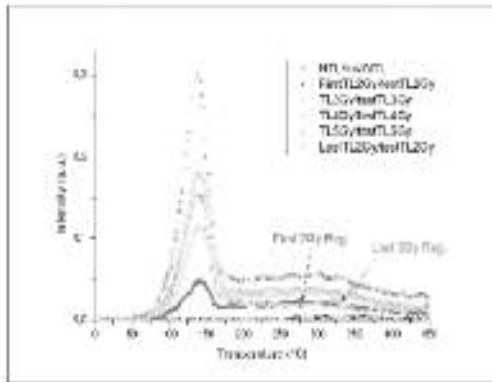
Sample	Mean ED (Gy)	Annual Dose (Gy/year)	Years ago	Age
CER	0.45±0.03	0.0027	166±11	1844±11 A.D.
LAT	0.5±0.1	0.0027	185±40	1825±40 A.D.
SCI	0.56±0.08	0.0027	207±30	1803±30 A.D.

Table 2: Equivalent Dose values as obtained using TL data based on the S.A.R. protocol.

MAAD Protocol

Sample	$P(\text{Gy}) = \text{ED} + 1$	Annual Dose (Gy/year)	Years ago	Age
CER	-	-	-	-
LAT	0.7±0.2	0.0027	262±75	1748±75 A.D.
SCI	0.7±0.1	0.0027	262±37	1748±37 A.D.

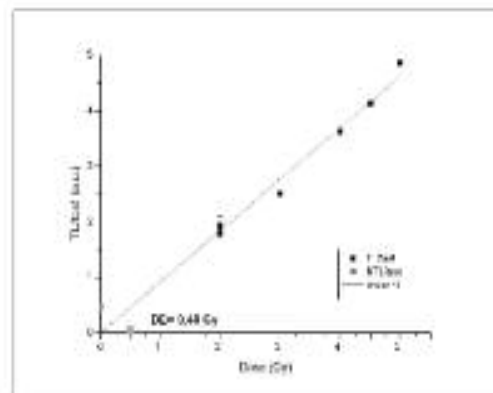
Table 3: Equivalent Dose values as obtained using TL data based on the AD protocol.



Figures 5a, 5b, 5c: Examples of Glow Curves for the CER (fig.5a), LAT (fig.5b), SCI (fig.5c) samples respectively with correction for sensitivity as described in the text. The TL response to regenerative doses First 2Gy and Last 2Gy is almost the same, indicating that the correction is successful.

mention that, as reported in Table. 3, for the sample labeled CER, the AD protocol was unsuccessful because of sensitivity

Figure 6: Example of plateau test.



Figures 7: Determination of the Equivalent Dose, based on the Single Aliquot Regenerative-dose (SAR) protocol, using sensitivity corrected TL signals from quartz in SCI sample. The experimental points are fitted by a linear function. Note that at 2Gy the two experimental points, representing the success of sensitivity corrections, coincide.

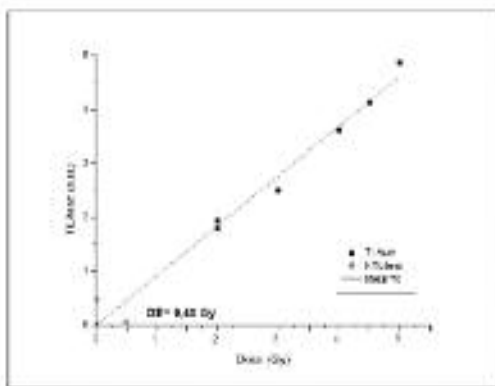
problems, probably because the quartz quality of this sample is different from that contained in the other samples. It can be seen that we obtain a good agreement between the two used protocols within the estimated errors.

In Fig. 5 we report examples of TL glow curves corrected by using the sensitivity correction procedure described by Hong, et al. (2006). The correction for sensitivity changes was made by monitoring the luminescence response of the sample to a subsequent test dose of 1 Gy, given to the sample after measuring the natural dose and

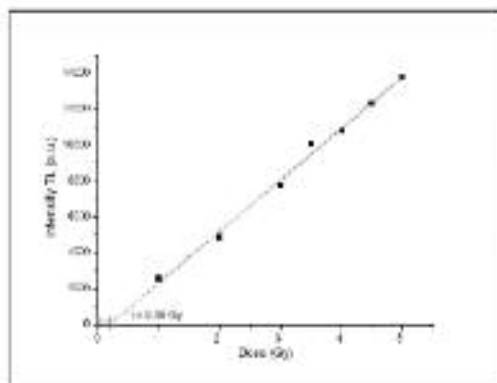
after each regeneration step, as resumed in Table 1. For both, the natural dose and the subsequent regeneration dose, the correction procedure consists in normalizing each measurement to the intensity of the relative test dose. Because the first regeneration dose equals the last regeneration dose, the TL intensities for these two regeneration doses should be identical if the correction is successful. As shown in Fig. 5 the TL responses for the first and the last regeneration doses are indistinguishable.

Based on the result of the plateau test, all the glow curves have been integrated in the temperature range 290–350 °C. An example of plateau test is reported in Fig. 6.

Fig. 7 shows an example (sample SCI) of the sensitivity-corrected TL signal versus



Figures 8: Determination of the Equivalent Dose, based on the MAAD protocol, using data from sample LAT.



Figures 9: Typical examples of supra linearity correction to the Equivalent Dose in the case of sample SCI. The correction, labeled by "I", has been extrapolated to "0" intensity.

radiation dose. The data of the growth curve, corrected for sensitivity, were fitted by a linear function. The equivalent dose was calculated from the growth curve extracting its value at the corrected NTL (Natural Thermoluminescence).

The equivalent doses determined for each sample are listed in Table 2 where we report only mean values over the measurements for which the sensitivity correction was successful. For some samples, even if extracted from a single "Carosello", the sensitivity correction was not successful. We can attribute such failure to the non homogeneity of "Caroselli" as handmade artifacts, since they are used as "filler" to lighten the building structure and so their manufacture is very rough without attention to clay selection and refinement. To determine the equivalent dose, a comparative study has been carried out between the TL measurements obtained using the SAR protocol and those obtained by the MAAD method (Furetta, and González Martínez, 2007; Duller 1992). The results for the ED obtained by the MAAD method are shown in Fig. 8 (sample LAT).

Concerning the CER sample no satisfactory results for MAAD have been obtained. Plotting the so obtained intensities as a function of the given dose, we get a linear behavior from which we calculate the equivalent dose. The natural TL intensity is then extrapolated in correspondence to zero given dose. Supralinearity corrections have been considered only for the samples for which the MAAD method has been satisfactory (samples SCI and LAT). The magnitude of this correction is reported in Fig. 9 (sample SCI), where we show the TL intensity as a function of the added dose. The obtained corrections are included in Tab. 3.

It was evident from the beginning of this work that we are faced with a TL signal which is low since the artifacts are presumed to be very recent. But the aim of our work is to state if the "Caroselli", as

structural elements, had been employed from the beginning of the three constructions or if they are much more recent than the buildings and so employed in a subsequent restoration.

From our results reported in tables 2-3, we can see that the obtained signal is as low as expected (below 1 Gy) and the associated error can be estimated between 7 and 28%. So the age of the artifacts is recent and from our results we can argue that this age ranges between 160 and 260 years before the present day. This result is perfectly compatible with the location and the historical background of two buildings, the church of "*Madonna del Buonconsiglio*" and the colonial house of "*Torre dello Zuino*". While the dating of "*Caroselli*" belonging to the third site ("*Pettoruto*" church) is evidently more recent than the historical collocation of the building.

CONCLUSIONS

This work represents the first use of the TL for dating Caroselli artifacts from Calabria. The values obtained by measuring the equivalent doses by both SAR and MAAD methods by applying TL give satisfactory agreement and similar results (Tables 2,3). However, the correction obtained by the SAR TL method is preferred because it allows a more accurate estimate of the ED and avoids problems arising from

sample sensitivity, which, in this way are highlighted and corrected. From our results, even if applied to very recent artifacts, we can presume that, in the case of "*Madonna del Buonconsiglio*" and "*Torre dello Zuino*", the "*Caroselli*" are contemporary to the age of the buildings and so it is possible to suggest that such structural elements were used since the beginning of the building construction. In the case of "*Pettoruto*" church, our dating suggests that the "*Caroselli*", as structural elements, have been added in a successive restoration of the building, since the historical context says that this building belongs to the fourteenth century. In fact it is known that this church was completely destroyed by an earthquake in 1783 and rebuilt in 1834: this historical event is consistent with our results and supports our suggestion about the use of "*Caroselli*" in a subsequent restoration.

ACKNOWLEDGEMENTS:

This article is co-financed with support from the European Commission, European Social Fund and the Region of Calabria. The author is solely responsible for this article and the European Commission and the Region of Calabria decline any responsibility for any use which may be made of the information contained therein.

REFERENCES

- Aitken, M.J. (1985) *Thermoluminescence Dating*, Academic Press 153, London.
- Arsalan, E.A. (1965) Osservazioni sull'impiego e la diffusione delle volte sottili in tubi fittili, in *Bollettino d'Arte V*.
- Benea, V., Vandenberghe, D., Timar, A., Van den Haute, P., Cosma, C., Gligor, M., Florescu, C. (2007) Luminescence dating of neolithic ceramics from lunea nouă, Romania. *Geochronometria* 28, 9-16.
- Crisci, G.M. (1997) Some characteristics of specific constructive ceramic element in Magna Greece, IV International Symposium on the Conservation of Monuments in the *Mediterranean Basin*, pp. 183-193, Rodi (Grecia).
- Cuomo di Caprio, N. (1985) *La Ceramica in Archeologia. Antiche tecniche di lavorazione e moderni metodi di indagine*. "L'Erma" di Bretschneider, Roma.

- Duller, G.A.T. (1992) *Luminescence chronology of raised marine terraces, south-west North Island, New Zealand*. Institute of Earth Studies, University of Wales, Aberystwyth.
- Fleming, S.J. (1971) Thermoluminescent Dating Principles and Application. *Die Naturwissenschaften* 58.
- Fleming, S.J. (1973) The pre-dose technique: a new thermoluminescent dating method. *Archaeometry*, 15, 13-30.
- Fleming, S.J. (1979) *Thermoluminescence Techniques in Archaeology*, Oxford University Press, New York.
- Furetta, C. & González Martínez, P.R. (2007) *Termoluminescenza e Datazione*, Bagatto Libri, Roma.
- Gattuso, C. (1996) Il "Carusello": una tecnica costruttiva come costante del versante ionicocalabrese, *Forum Internazionale di Studio 'La città del Mediterraneo', Prima sessione preparatoria*, Facoltà di Architettura, Reggio Calabria.
- Gattuso, C., Lanza, S., Panzera, G., Repaci, G., Sabatino, G., Triscari, M. (2000) "Caroselli": building elements typical of historic building in Calabria (southern Italy). Chemical-physical and mineralogical-petrographic characterisation and attribution of origin. *Periodico di Mineralogia*, vol. LXIX, Roma.
- Guérin, G. (2006) Some aspects of phenomenology and kinetics of high temperature thermoluminescence of plagioclase feldspars. *Radiation Measurements* 41, 936-941.
- Guérin, G. & Samper, A. (2007) Aberrant thermoluminescence dates obtained from primary volcanic quartz. *Radiation Measurements* 42, 1453-1459.
- Hong, D.G., Kim, M.J., Choi, J.H., El-Faramawy, N.A., Goksu, H.Y. (2006) Equivalent dose determination of single aliquot regenerative-dose (SAR) protocol using thermoluminescence on heated quartz. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* vol. 243, 174-178.
- Jacobs, Z., Roberts, R.G., Galbraith, R.F., Deacon, H.J., Grün, R., Mackay, A., Mitchell, P., Vogelsang, R. and Wadley L. (2008) Ages for the Middle Stone Age of Southern Africa: Implications for Human Behavior and Dispersal. *Science* 322, 733.
- Kaul, D.K. (2008). 110°C Thermoluminescence Glow peak of Quartz. A brief review. *Journal of Physics* Vol.71, N.6, 1209-1229.
- Li, S. & Miao, J. (2001) Effects of light exposure on the TL dating of pottery. *Science in China* Vol. 44, N.11.
- Liritzis I., Galloway R.B. and Theocaris P. (1994) Thermoluminescence dating of ceramics revisited: Optical stimulated luminescence of quartz single aliquot with green light emitting diodes. *J. Radiat. Nucl. Chem. Letters*, 188 (3), 189-198.
- Liritzis I., Galloway R.B., Hong, D and Kyparissi-Apostolika N. (2002) OSL dating of three prehistoric ceramics from Theopetra cave, Greece: a case study. *Mediterranean Archaeology & Archaeometry*, No 2, Vol. 2, 35-43.
- Michael, C.T. & Zacharias, N. (2006) Equivalent dose estimation in TL dating using a Single Aliquot of polymineral fine grains. *Radiation Protection Dosimetry* 119, 1-4, 458-461.
- Moreno, M.A. & Quintanilla, M.T. (1979) Comparative Thermoluminescence results using two different instrumentations. *Revista Mexicana de Física* 26, 115-131.
- Murray, A.S. and Roberts, R.G. (1998) Measurement of the equivalent dose in quartz using a regenerative-dose single-aliquot protocol, *Radiation Measurements* 29, 503-515.
- Murray, A.S. & Wintle, A.G. (2000) Luminescence dating of quartz using an improved single aliquot regenerative-dose protocol, *Radiation Measurements* vol.32, 57-73.
- Nakagawa, T., Usuda, H., Hashimoto, T. (2003) Optically stimulated luminescence (OSL)

- and thermoluminescence (TL) measurements on red TL (RTL) quartz samples using a new automated OSL/TL measuring system. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* vol. 255, 355-358.
- Pingitore, V., Barberio, M., Oliva, A., Noce, N., Gattuso, C. and Davoli, M. (2008) A golden drachma from Bruttia: counterfeit money revealed by scanning electron microscopy and cathodoluminescence. *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, Vol. 8, No. 2, pp. 31-38.
- Przegietka, K. R., Richter, D., Chruscinska, A., Oczkowski, H. L., Lankauf, K. R., Szmanda, J., Luc, M. and Chudziak, W. (2005) Quartz Luminescence Applied in Palaeoenvironmental Reconstruction of a Dune, *Physica Scripta* Vol. T118, 257-260.
- Renzelli, D. (2010) *Implementazione del protocollo S.A.R. per la Luminescenza e Datazione di Caroselli calabresi*, Thesis, Università della Calabria (Arcavacata), Cosenza.
- Rutigliano, G. (1996) *Le bolle nella costruzione delle volte. Costruire in Laterizio*, 50-51.
- Troja, S.O., Cro, A., Gueli, A.M., La Rosa, V., Mazzoleni, P., Pezzino, A. and Romeo, M. (1996) Characterization and thermoluminescence dating of prehistoric pottery sherds from Milena. *Archaeometry* vol.38, 1 113-128.
- Tso, M.N.W. & Li, S.H. (1994) Equivalent dose estimation for pottery by single disc regeneration method. *Radiation Measurement* vol.23, 2-3, 451-454.
- Veronese, I., Giussani, A. and Goksu, H.Y. (2006) Limits of thermoluminescence dosimetry using quartz extracted from recent building materials in urban settlements. *Journal of Environmental Radioactivity* vol.86, 319-336.
- Wang, W., Xia, J. and Zhou, Z. (2006). Thermoluminescence dating of the ancient Chinese porcelain using a regression method of saturation exponential in pre-dose technique. *Technological Science* Vol.49, N.2, 194-209.
- Zimmerman, D.W. (1971) Thermoluminescent dating using fine grains from pottery. *Archaeometry* vol.13, 29-52.
- Zimmerman, J. (1971) The radiation-induced increase of thermoluminescence sensitivity of fired quartz. *Journal of Physics C: Solid Physics* vol.4, 3277-3291.



SAR TL DATING OF NEOLITHIC AND MEDIEVAL CERAMICS FROM LAMEZIA, CALABRIA (SOUTH ITALY): A CASE STUDY

Renzelli Diana *, **Barone Pasquale ***, **Pingitore Valentino ***, **Sirianni Federica,**
Purri Rocco**, **Davoli Mariano*****, **Barca Donatella *****, **Oliva Antonino***

**Physics Department, University of Calabria, via Pietro Bucci,
87036 - Arcavacata di Rende, Cosenza, Italy*

***Associazione per la ricerca e la valorizzazione storica e archeologica, Lamezia Terme (CZ), Italy*

**** BEST Department, University of Calabria, via Pietro Bucci,
87036 - Arcavacata di Rende, Cosenza, Italy*

Received: 17/11/2012

Accepted: 20/2/2013

Corresponding author: Diana Renzelli (diana.renzelli@unical.it)

ABSTRACT

In this work some ceramic fragments from the neolithic and medieval period have been studied by Thermoluminescence (TL). Six samples of "Stentinello" ceramics found in the area of Acconia, in the "Piana di Curinga" (Lamezia Terme, Cz, South Italy) dating back to the VI-IV millenium B.C. and four samples of *Nicastro Castle and St. Eufemia Abbey* (Lamezia Terme, Cz, South Italy) dating back to the 1500 A.D. The samples were analysed by TL using the Single Aliquot Regenerative (SAR) dose protocol.

The so obtained results provided reliable age estimates for the following samples (the Italian labels refer to different archaeological sites in the same valley): Neolithic samples: "Terravecchia", age range $2700-6500 \pm 500-1200$ B.C.; "Suveretta", 4100 ± 700 B.C.; "Romatisi", 5100 ± 400 B.C.. Medieval samples: *Nicastro Castle*, 1690 ± 60 A.D. ; *St. Eufemia Abbey* 1600 ± 50 A.D..

The dating results are consistent with the typological characterization of the samples and in agreement with the historical period to which the fragments are supposed to belong.

KEYWORDS: Thermoluminescence, Equivalent dose, SAR protocol, Neolithic period, Medieval period.

INTRODUCTION

To classify and explain the historical context of archaeological artifacts when observation of the morphological and stylistic characteristics are uncertain, the Thermoluminescence (TL) dating of clay artifacts is used

Clay is a natural material. It comes from sedimentary rocks and debris of variable mineralogical composition, always formed by clay minerals and non-clay minerals, which consist of quartz, feldspar, calcium carbonates, oxides and hydroxides of iron and other minors as well as in organic matter and various random materials (Cuomo di Caprio, 2007).

TL is a technique that allows us to date pottery or terracotta in general, since their crystalline components, such as quartz or feldspars, are provided with intense luminescence signals (Aitken, M.J.,1985). Some crystals, like for example the quartz included in ceramics, when heated, are able to emit light in a manner proportional to the dose of ionizing radiation accumulated over time by the crystals themselves. Since their formation the clay components accumulate a "Geological dose" that they lose when heated at a temperature sufficient to empty all the electron traps. Once the object is deposited or is used, it begins again to accumulate a certain amount of absorbed dose ("Equivalent dose" or "Archaeological dose" or *Paleodose*) due to the natural radiation coming from the ceramic itself (U, Th, K-40) and from the surrounding environmental gamma rays plus cosmic radiation. The subsequent heating to high temperatures in the laboratory, results in the release of the light corresponding to the dose accumulated over time. By reading the light emitted, it is possible to calculate the time elapsed since the original heating in the oven, according to the well known equation age (Aitken, 1985; Furetta and González Martínez, 2007) expressed in years:

$$\text{Age} = \text{Paleodose (Gy)} / \text{Dose Year (Gy / year)}$$

Where, the "Dose Year" is the annual natural radiation. Here we describe the research phases and the methodological criteria of TL dating of ceramics. The Neolithic and Medieval artifacts (see Figs. 1 and 2) are dated by a SAR protocol (Single Aliquot Regenerative-dose), and the obtained results will be compared with the historical data, to confirm the authenticity and classify the findings.

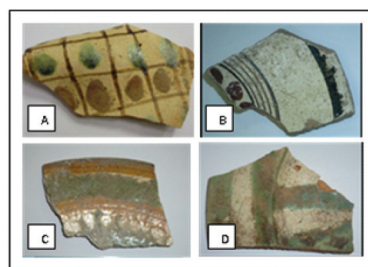


Figure 1. Medieval Samples: Sample CAST n°6 (A), found in *Nicastro Castle* and ABB n°7 (B), 8 (C) and 9 (D) found in *St. Mary of St. Eufemia Abbey, Lamezia Terme (Cz)*.

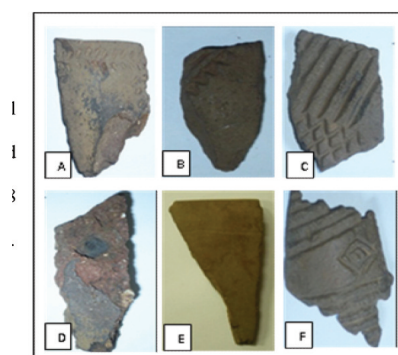


Figure 2. Neolithic Samples: found in different areas such as: *Terravecchia* (Samples TERn°1 (A), 2 (B), 3 (C) and 4 (E)); *Suveretta* (Sample SUVn°5 (D)); *Romatisi district* (Sample ROMn°6 (F)), *Curinga (Cz)*.

We used the SAR TL method because it allows a more accurate estimate of the Paleodose (Equivalent Dose, *ED*) and a proper correction to problems arising from sample sensitivity (Gattuso et al, 2012; Murray and Roberts, 1998). Normally, in

addition to TL, we use also the OSL methods to compare the results of the two techniques. In this particular case we use only the TL technique because we don't know exactly the history of the samples regarding their exposition to light.

SAMPLING AND HISTORICAL BACKGROUND

The «*Museo Archeologico Lametino*» is into the monumental complex of San Domenico, Lamezia (Catanzaro).

The exposure is divided in three different sections:

- Prehistory: Lamezia Valley (*Casella di Maida, Acconia, San Pietro Lametino*);
- Classical period;
- Middle Age: *Nicastro Castle, St. Eufemia Abbey*.

In the Prehistory section there are the most ancient tools used by Paleolithic hunters which lived in the region. Furthermore we can find also artifacts that prove the presence of Neolithic farmers in the Lamezia Plain (*Casella di Maida, Acconia, S. Pietro Lametino*), since 7500 years ago.

Neolithic Samples are found in different places in Curinga (CZ) such as: *Terravecchia* (the samples are termed as TER n°1, 2, 3 and 4 hereafter); *Suveretta* (the sample is termed as SUV n°5 hereafter); *Romatisi* district (the sample is termed as ROM n°6 hereafter).

The Neolithic findings (Fig. 2) are all impressed ceramics and, in the first analysis, they have a dark brown mixture and a kind of clay which more or less purified.

The six samples (Fig. 2) of "Stentinello" ceramics have been found in the area of *Acconia*, in the "*Piana di Curinga*" (Lamezia Terme, Cz, South Italy) (see, Fig. 3A), dating back to the V millenium B.C.. This culture begun with the Neolithic civilization, and it is characterized by the presence of imprinted decorations on the artifacts, which are hand-made on the external surface or by other instruments (shells,

pieces of wood, bones, flint stones, etc.). Such decorations are peculiar of the neolithic culture as studied in the Neolithic archeological sites nearby Syracuse (Sicily). The "*Stentinello*" culture represents an evolution of these decorative techniques, during the diffusion of the Neolithic in the Southern Italy (Purri, 2007; Purri, 2011).

The Medieval section, is dedicated to the *Nicastro Castle* (Fig. 3B) and the findings of the *St. Mary of St. Eufemia Abbey* (Fig.3C) have been found during the archaeological excavations, run by the Archaeological Superintendence of Calabria since 1993. In particular the Medieval Samples are: sample CAST n°6, found in the *Nicastro Castle* and samples ABB n°7, 8 and 9 found in the *St. Mary of St. Eufemia Abbey*, Lamezia Terme (Cz) (Fig. 4).



Figure 3. (A) Area of *Acconia*, in the "*Piana di Curinga*" (Lamezia Terme, Cz, South Italy); (B) *Nicastro Castle*; (C) *St. Mary of St. Eufemia Abbey*

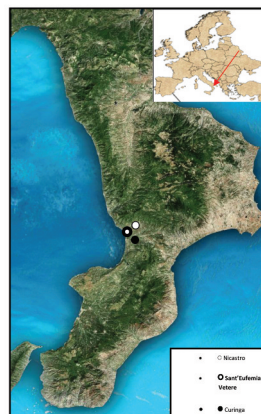


Figure 4. Map of Calabria region (Italy) and archaeological location on the map.

The mediaeval findings are polychrome glazed pottery and glazed pottery on white background, they have a mixture that mostly consists of purified clay, the color varies from light beige to pink. They are samples of fragments of different kinds of pottery.

The *Nicastro Castle*, built in Norman (1130-1189) probably on the site of a Byzantine fort, was an emblem, together with the *St. Eufemia Abbey* of the political and economic power of this period. The same architectural structure of the castle gives the opportunity to observe the different historical phases that modified its appearance. From the second half of the XVI century begins the slow decline of the castle, the earthquake of 1638 damaged it considerably. Later used as a prison, it was finally abandoned after the earthquake of 1783.

The *St. Mary of St. Eufemia Abbey* is located in the municipality of Lamezia Terme (Catanzaro), in the village of *St. Eufemia Vetere* in place *Terravecchia*. One of the first ecclesiastical foundations established officially by the Normans in Calabria has been the *St. Eufemia Abbey*, refounded on an earlier Byzantine monastery between 1062 and 1065 by *Roberto il Guiscardo* as an Abbey of the Latin rite (Cingari, 1987; Arias, 1988).

In the 1638 a devastating earthquake that struck the whole of Calabria, causing many victims, upsets the urban and rural area of Lamezia, the Abbey was destroyed, never rebuilt and the Knights were limited to build a small church for the few survivors.

INSTRUMENTATION AND ANALYSIS

The diagnostic plan includes a first phase for the cognitive context of the findings and then the Thermoluminescence analysis to date the artifact using the Single Aliquot Regenerative-dose (SAR protocol).

The dating has been obtained via

thermoluminescence measurements using a TL reader from Risø, by applying the SAR protocol. For the artificial doses we use a beta source (^{90}Sr) characterized by a dose rate of 0.1 Gy/sec. Generally we used a heating rate of 5 °C/s up to a temperature of 450 °C and the samples were irradiated with seven or ten regeneration doses.

The essential components of the Risø TL/OSL reader (model TL/OSL-DA-20) are:

- light detection system
- luminescence stimulation system (thermal and optical)
- irradiation source

The standard PMT in the Risø TL/OSL reader is a bialkali EMI 9235QB PMT, which has maximum detection efficiency between 200 and 400 nm, making it suitable for detection of luminescence from both quartz and feldspar. The Risø TL/OSL reader used with the following detection filter: Hoya U-340 (7.5 mm thick, diameter $\varnothing = 45$ mm).

It is known in literature that the conventional regeneration procedure produces changes in sensitivity of the quartz grains during repeated TL measurements (Nakagawa, 2003; Przegietka et al, 2005), so that one must take into account these changes in sensitivity in order to get a reliable estimate of the equivalent dose. In this work the modified SAR protocol has been adopted, where the thermal treatment is excluded with respect to the original SAR protocol (Hong, et al., 2006; Barrandon, 2001). The sequence of measurements is summarized in Table 1, the identification labels used throughout the text and figures are also reported for each measure.

The Annual Dose (AD) has been determined by measuring the natural radiation coming from the ceramic itself due to their content in radioactive elements (U, Th, K-40), adding then gamma and cosmic radiation from the surrounding. As reported in Table 2, data on radioactive content of K, Th and U are obtained by Laser Ablation-Inductively Coupled

Table 1: Sequence illustrating an example of the procedure for S.A.R. measurements adopted in this study.

Step	Sequence		label
1	NTL 450°C, 5°C/s		NTL
2	Irrβ 16y + TL	Test dose	Test NTL
3	Irrβ 26y + TL	First Regenerative Dose	First TL 26y
4	Irrβ 16y + TL	Test dose	Test TL 26y
...
x	Irrβ x 6y + TL	"x" Regenerative Dose	Test TL x 6y
...	Irrβ 16y + TL	Test dose	Test TL x 6y
...
...	Irrβ 26y + TL	Last Regenerative Dose	Last TL 26y
...	Irrβ 16y + TL	Test dose	Test TL 26y

Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) and converted to infinite matrix dose using the conversion factors by Adamiec and Aitken (Adamiec, & Aitken, 1998) [NB: most recent re-evaluation data (Liritzis et al., 2012) show a few % differences but within the total age error bars]. Contributions from cosmic rays were included using the equations given by Prescott and Hutton (Prescott and Hutton, 1988, 1994). The contribute of cosmic rays is in agreement with that obtained by Bianca et al. (Bianca M., et al., 2011) for the same geographical area. The natural annual dose rate AD has been corrected by the following factors: 1) using, for the moisture rate (W), the water content attenuation factor given by Zimmerman (Zimmerman, 1971) and the size attenuation factors of Mejdahl (i.e. 1.25 for beta and 1.14 for gamma contributions) (Mejdahl., 1979); 2) using an attenuation factor of 0.90 for beta contribution except in the case of Rb for which a factor of 0.75 has been used to account for lower penetration (Adamiec & Aitken, 1998); 3) finally a value of 20% for the escape of radon, in the case of the U-238 series, has been included (Aitken, 1985).

The LA-ICP-MS analyses, to determine the natural radiation, were carried out using an ElanDRCe instrument (Perkin Elmer/SCIEX), connected to a New Wave UP213 solid-state Nd-YAG laser probe (213 nm). Samples were ablated by a laser beam in a cell and the ablated material was then flushed in a continuous flow of an argon and helium mixture to the ICP system, where it was atomized and ionized for quantification in the mass spectrometer (Barca D. et al., 2010).

In our work, ablation was performed with spots of 80 μm with a constant laser repetition rate of 10 Hz and fluence of $\sim 20 \text{ J/cm}^2$. All procedures for data acquisition were those routinely used (Scarciglia., et al., 2009; Barca., et al., 2011; Miriello et al., 2012; Barberio et al., 2011). The external calibration of LA-ICP-MS was performed using the NIST612-50 ppm and NIST610-500 ppm glass reference materials (Fryer et al., 1995), internal standardization to correct instrumental instability and drift was achieved with SiO_2 concentrations (Pearce, et al., 1997) from SEM-EDX analyses. Accuracy was evaluated on BCR 2G glass reference material and the resulting element concentrations were compared with reference values from literature (Gao et al., 2002; Barca et al., 2007). The relative difference from reference values was always better than 10%.

SAMPLE PREPARATION

Sample preparation took place in condition of darkness with the aid of a single soft red light ($> 600 \text{ nm}$). We have chosen the *Quartz inclusion* technique, since with this method we obtain grains of larger size which can then be submitted to acid solution to eliminate surface carbonates (Fleming, 1979; Leute, 1987).

The first step of preparation involved sampling (using a low speed drill) in the sample bulk, in order to avoid external contamination, such as, sources of light

Table 2. Equivalent Dose and TL dating of the samples as obtained using TL data based on the S.A.R. protocol. The label "n°" indicates the number of measurements for which the sensitivity correction has been successful; "r" indicates the Linear Correlation Coefficient.

Sample	ED (Gy)	n°	r	Th (ppm)	U (ppm)	K (%)	Rb (ppm)	W (%)	D _b (mGy/a)	D _{ycosm} (mGy/a)	AD (mGy/a)	Age (a)	TL Dating Samples	Place of discovery	Site Historical Dating	
Middle Age	n° 7	1,6 ± 0,2	1	0,98	5,8 ± 0,2	2,2 ± 0,1	1,9 ± 0,4	508 ± 9	0,4	1,9 ± 0,3	1,1 ± 0,1	3,0 ± 0,3	533 ± 85	1480 ± 90 A.D.	Sant'Eufemia Abbey	In 1062 founded; 1638 destroyed
	ABB n° 8	1,4 ± 0,1	3	0,99	10,5 ± 0,3	3,4 ± 0,1	1,6 ± 0,3	307 ± 5	0,8	1,9 ± 0,2	1,4 ± 0,1	3,2 ± 0,2	438 ± 42	1570 ± 40 A.D.		
	n° 9	1,2 ± 0,1	7	0,98	15,4 ± 0,5	6,3 ± 0,3	2,2 ± 0,6	378 ± 8	0,5	2,8 ± 0,4	2,0 ± 0,2	4,8 ± 0,4	250 ± 29	1760 ± 30 A.D.		
CAST	n° 6	1,2 ± 0,2	3	0,98	10,9 ± 0,3	2,2 ± 0,1	2,3 ± 0,1	298 ± 5	0,5	2,2 ± 0,1	1,48 ± 0,03	3,7 ± 0,1	324 ± 55	1690 ± 60 A.D.	Nicastro Castle	In XI-XII sec. founded; in 1783 definitively
ROM	n° 6	20 ± 1	9	0,99	13,7 ± 0,4	1,7 ± 0,1	1,4 ± 0,1	219 ± 5	3,9	1,6 ± 0,1	1,35 ± 0,03	2,8 ± 0,1	7143 ± 439	5100 ± 400 B.C.	Curinga Valley - Romatisi Locality	«Impressa» Ceranr Culture - VI-V millennium B.C.
SUV	n° 5	19 ± 2	1	0,99	13,7 ± 0,4	2,2 ± 0,1	1,7 ± 0,1	243 ± 5	5,1	1,9 ± 0,1	1,47 ± 0,03	3,1 ± 0,1	6129 ± 675	4100 ± 700 B.C.	Curinga Valley - Suveretta Locality	"Cultura di Stentinello" - V millennium B.C.
Neolithic	n° 1	19 ± 3	4	0,98	27,6 ± 1,1	5,8 ± 0,3	1,0 ± 0,1	285 ± 10	9,4	2,1 ± 0,1	2,3 ± 0,1	4,0 ± 0,1	4750 ± 759	2700 ± 800 B.C.	Curinga Valley - Terrecchia Locality	"Cultura di Stentinello" - IV millennium B.C.
	n° 2	16 ± 2	1	0,98	9,6 ± 0,6	3,6 ± 0,2	1,1 ± 0,1	222 ± 10	4,3	1,5 ± 0,1	1,26 ± 0,04	2,6 ± 0,1	6154 ± 805	4100 ± 800 B.C.		
	n° 3	14 ± 2	1	0,98	8,9 ± 0,4	2,1 ± 0,1	0,53 ± 0,04	111 ± 4	9,7	0,87 ± 0,03	0,95 ± 0,02	1,65 ± 0,04	8485 ± 1229	6500 ± 1200 B.C.		
	n° 4	12 ± 1	3	0,99	11,1 ± 0,6	2,3 ± 0,1	0,9 ± 0,1	369 ± 16	5,1	1,3 ± 0,1	1,20 ± 0,04	2,3 ± 0,1	5217 ± 490	3200 ± 500 B.C.		

mostly, heat or radiation to which the sample surfaces may have been exposed after the discovery.

Grain size 63-125 μm was sieved and treated with 10% HCl to eliminate any present carbonates and bath with 30% H_2O_2 to eliminate organic material. The so obtained different crystalline fractions were separated by using a heavy liquid solution. The quartz grains were then extracted, dried and used for the dating process. These grains were fixed with silicone oil on stainless steel discs of 9.7 mm in diameter and then loaded on the spectrometer.

RESULTS AND DISCUSSION

The luminescence signal in quartz crystals, related to the Equivalent Dose (ED) in the age equation, can be released from traps by both thermal stimulation (Thermo Luminescence, TL) or Optically Stimulated Luminescence (OSL).

Regarding the determination of the Equivalent Dose, the traditional method involves normalization procedures due to various irradiation rates or to difference in sample masses, or to sample sensitivity problems which render such methods more complicated and time consuming. Instead the procedure based on a Single Aliquot Regenerative-dose (SAR) has the advantage, over the traditional methods (MAAD, Multiple Aliquot Additive Dose), of avoiding standardization or sensitivity problems and reduces the effort required in sample preparation.

The SAR protocol has been discussed by Murray and Wintle (2000) who proposed a modified regeneration method with respect to the conventional one. In our work we decided to use the protocol proposed by Hong et al (Hong et al., 2006; Gattuso et al., 2012) and we performed several measurements for each sample using the SAR-TL protocol (Table 1). The determined Equivalent Doses of the Neolithic and of the Medieval samples are reported in Tables 2

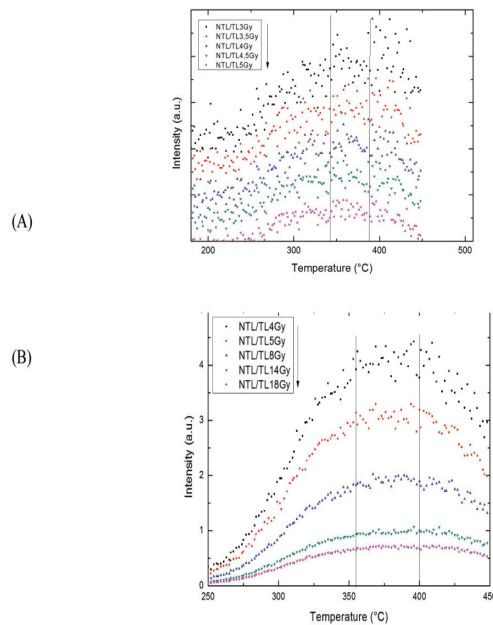


Figure 5. (A) Plateau test of Medieval sample (the graphs have been vertically shifted) and (B) of Neolithic sample.

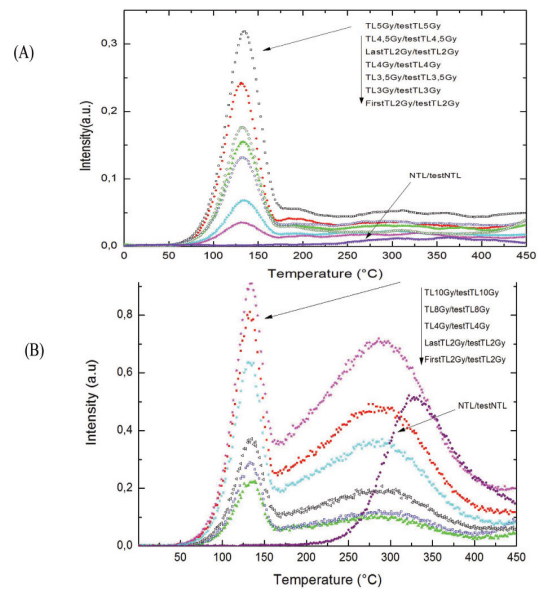


Figure 6. Example of Glow Curves of Medieval sample (A) and Neolithic sample (B) with correction for sensitivity as described in the text. The TL response to the first and the final regenerative doses (labeled “First 2Gy” and “Last 2Gy”) are almost the same, indicating that the correction is successful.

(SAR protocol). The value of the equivalent dose is the mean value over all the measurements for which the sensitivity correction has been successful. The correlation indexes “ r ”, which are rather good, indicate that we don’t have supralinearity problems.

In Fig.6 we report two examples of TL glow curves (sample ABB n° 9 (A) and sample ROM n°6 (B)) corrected by using the sensitivity correction procedure described by Hong, D.G. et al. (2006). The correction for sensitivity changes was made by monitoring the luminescence response of the sample to a subsequent test dose of 1 Gy, given to the sample after measuring the natural dose and after each regeneration step, as resumed in Tab. 1. The correction procedure consists in normalizing each measurement to the intensity of the relative

test dose. Because the first regeneration dose equals the last regeneration dose, the TL intensities for these two regeneration doses should be identical if the correction is successful. As shown in Fig. 6 the TL responses for the first and the last regeneration doses are similar.

Fig. 7 shows examples (ABB n°7, medieval sample (A) and TER n°3, neolithic sample (B)) of the sensitivity-corrected TL signal versus radiation dose. The data of the growth curve, corrected for sensitivity, were fitted by a linear function. The equivalent dose was calculated from the growth curve extracting its value at the corrected NTL (Natural Thermoluminescence).

So, the age of the findings from our results we can argue that this ranges around the V millennium B.C., for the Neolithic, and around 1500 A.D., for the Middle Age.

The results obtained are perfectly compatible with the location and the historical background of the site they come from, the site of *Curinga* for samples of Neolithic, and the *Nicastro Castle* and *St. Eufemia Abbey*, for samples of the Middle Age.

CONCLUSIONS

This work represents the experimental efforts for dating artifacts from Lamezia Terme, Calabria.

The results, obtained by TL-SAR method (as mentioned in the introduction we don’t use here the OSL-SAR protocol), provided reliable age estimates for the following samples (the Italian labels refer to different archaeological sites in the same valley): “*Terravecchia*”, age range $2700-6500 \pm 500-1200$ B.C. (see table 2 for details); “*Suveretta*”, 4100 ± 700 B.C.; “*Romatisi*”, 5100 ± 400 B.C.

Comparing the historical-artistic framework of the samples with the dating results, it is possible to affirm that they are in agreement with the historical period to which the fragments belong, attributed by

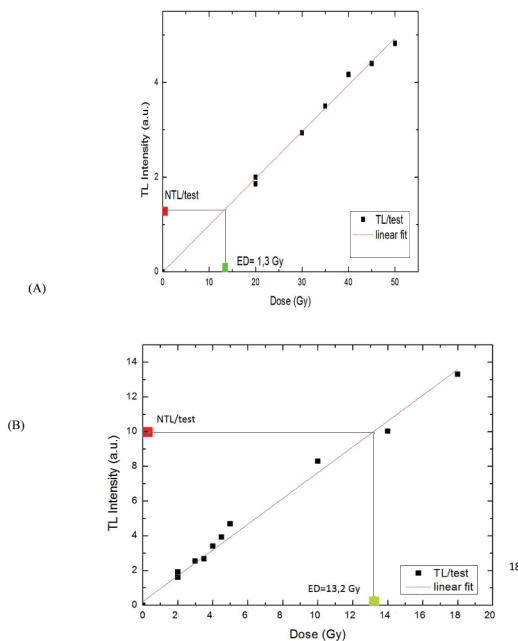


Figure 7. Determination of the Equivalent Dose, ED, of Medieval sample (A) and Neolithic sample (B), based on the Single Aliquot Regenerative-dose (SAR) protocol, using sensitivity corrected TL signals from quartz. The experimental points are fitted by a linear function. Note that at 2Gy the two experimental points, representing the success of sensitivity corrections, coincide.

archaeologists to the V millennium B.C.

A similar conclusion can be drawn for the medieval samples, for which the obtained dating agrees with the respective historical context of *St. Eufemia Abbey and Nicastro Castle*.

The correction obtained by the TL-SAR method allows a more accurate estimate of the ED and avoids problems arising from sample sensitivity, which, by this method are highlighted and thus corrected. The overall conclusion is that the dating results are in agreement with the historical framework described by the archeologists.

ACKNOWLEDGEMENTS

This article is co-financed with support from the European Commission, European Social Fund and the Region of Calabria. This work has been funded from the European project PON01_02140 "COMAS". We acknowledge dr. S. Bonomi, "Soprintendente ai Beni Archeologici della Calabria". Thanks are also due to helpful comments from dr. R. Spadea, "Archeologo responsabile dell'area lametina e catanzarese", and from dr. R. Cicero, archeologist.

REFERENCES

- AA.VV. (1978) Proceedings of the 18th *International Symposium on Archaeometry and Archaeological Prospection*. Bonn, 14-17 March 1978.
- AA.VV. (2009) Abstracts book - 15th *Annual Meeting of the European Association of Archaeologists*, 15-20 September 2009, Riva del Garda, Trento, Italy
- Adamiec, G. & Aitken, M. J. (1998). *Dose-rate conversion factors: update*. *Ancient TL*, Vol. 16, No. 37-50.
- Aitken, M. J. (1974) *Physics and Archaeology*. Second Edition, Clarendon Press, Oxford. Pag.4-5; 85-134.
- Aitken, Martin J. (1983) *Handbooks for archaeologists. 1. , Thermoluminescence dating*, Wagner, G. A, Editeur. Strasbourg : European science foundation, 1983
- Aitken, M.J. (1985) *Thermoluminescence Dating*, Academic Press 153, London.
- Aitken M.J. (1986) Potential for luminescence dating in the Near East. In CNRS International Symposium: *Chronologies du Proche Orient, Chronologies in the Near East : relative and absolute chronologies*, Evin Jacques Oxford, England, 1987
- Allibone, T.E. (1970) *The impact of the natural Sciences on Archaeology, a joint Symposium of the royal society and the British academy*. London
- Arias, P.E. (1988) *Cinquanta anni di ricerche archeologiche sulla Calabria (1937-1987)*. Marra Editore. Rovito (Cs)
- Barberio M., Barca D., Barone P., Pingitore V., and Bonanno A. (2011) Cathode-Luminescence from Extrinsic Impurities in Bundles of Carbon Nanotubes: A Possible Role, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 11, N° 10, pp. 9196-9201.
- Barca D., De Francesco A. M. and Crisci G. M. (2007) *Application of Laser Ablation ICP-MS for characterization of obsidian fragments from peri-Tyrrhenian area*. *Journal of Cultural Heritage*, vol.8, 141-150.
- Barca D., Belfiore C.M., Crisci G.M., La Russa M.F., Pezzino A., Ruffolo S.A. (2010) Application of Laser Ablation ICP-MS and traditional techniques to study of black crusts on building stones: a new methodological approach. *Environmental Science and Pollution Research*, 17, pp. 1433-1447.

- Barca D., Belfiore C.M., Crisci G.M., La Russa M.F., Pezzino A., Ruffolo S.A. (2011) *A new methodological approach for the chemical characterization of black crusts on building stones: a case study from the Catania city centre (Sicily, Italy)*. *Journal Analytical Atomic Spectroscopy*, 26, pp. 1000-1011.
- Barrandon J.N., Guibert P. and Michel V. (2001) *Datation. Actes des rencontres 19-20-21 octobre 2000*, Centre National de la recherche scientifique et université de Nice-Sophia Antipolis, Editions APDCA-Antibes-2001.
- Benea, V., Vandenberghe, D., Timar, A., Van den Haute, P., Cosma, C., Gligor, M. and Florescu, C. (2007) Luminescence dating of neolithic ceramics from lumea nouă, Romania. *Geochronometria* 28, 9-16.
- Bianca M., Catalano S., De Guidi G., Gueli A.M., Monaco C., Ristuccia G.M., Stella G., Tortorici G., Tortorici L., Troja S.O. (2011) Luminescence chronology of Pleistocene marine terraces of Capo Vaticano peninsula (Calabria, Southern Italy) *Quaternary International* 232, 114-121.
- Borrelli, L.V. (2003) *Restauro archeologico. Storia e materiali*, Viella.
- Brothwell, D., Higgs, E. and Grahame C. (1969) *Science in Archaeology. A survey of progress an research*. Second edition revised and enlarged. Bristol. Pag. 35-108
- Burbidge, C.I., Richter, D., Sanderson, D.C.W. and Housley, R.A. (2010) Luminescence analyses (OSL and TL) from Karabai I, In Chabai, V. (ed), *Karabai, Palaeolithic Sites of Crimea*.
- Cingari, G. (1987) *Storia della Calabria Antica*. Gangemi editore. Bari
- Cingari, G. (1987) *Storia della Calabria Medievale*. Gangemi editore. Bari
- Cuomo di Caprio, N. (2007) *Ceramica in Archeologia 2. Antiche tecniche di lavorazione e moderni metodi di indagine*, L'Erma di Bretschneider, Roma.
- D'Anna, A. (2003) *La céramique : la poterie du néolithique aux temps modernes*. Errance. Paris.
- De Sensi Sestito, G. (1999) *Tra l'Amato e il Savuto: studi sul Lametino antico e tardo-antico*, Tomo I-II, Rubettino Editore. Soveria Mannelli.
- De Sensi Sestito, G. (2008) *La Calabria tirrenica nell'Antichità : nuovi documenti e problematiche storiche*, Atti del convegno, Rende 23-25 novembre 2000. 1 vol. (XVIII-713 p.). Rubbettino, Soveria Mannelli
- Devoto, G. (1985) *Geologia applicata all'archeologia*, NIS, Roma, pag.193-201.
- Di Gangi, G. & Lebole, C.M. (1997) Anfore, ceramica d'uso comune e ceramica rivestita tra VI e XIV secolo in Calabria: prima classificazione e osservazioni sulla distribuzione e la circolazione dei manufatti, in *La céramique médiévale en Méditerranée*. Actes du VIe Congrès de l'AIECM2, Aix-en-Provence, 13-18 novembre 1995.
- Djindjian, F. (2011) *Manuel d'archéologie*. Armand Colin, Paris.
- Evin, J., Chaix, L., Duday, H. and Langouet, L. (1990) *Les mystères de l'archéologie. Les Sciences à la recherche du passé*. Presses Universitaires de Lyon – Casse Nationale des Monuments Historiques et des Sites, pag.155-185.
- Évin, J., Ferdière, A., Lambert, G.N. (1998) *Les méthodes de datation en laboratoire*. Éd. Errance, Paris.
- Fleming, S.J. (1971) Thermoluminescent Dating Principles and Application. *Die Naturwissenschaften*, vol. 58.
- Fleming, S.J. (1979) *Thermoluminescence Techniques in Archaeology*, Oxford University Press, New York.
- Fryer B. J., Jackson S. E. and. Longrich H. P (1995) *The design, operation and role of the laser-ablation microprobe coupled with an inductively coupled plasma; mass spectrometer*

- (LAM-ICP-MS) in the earth sciences. *The Canadian Mineralogist*, vol.33, 303-312.
- Furetta, C. & González Martínez, P.R. (2007) *Termoluminescenza e Datazione*, Bagatto Libri, Roma.
- Gao S., Liu X., Yuan H., Hattendorf B., Gunther D., Chen L., and Hu S. (2002), *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis* vol. 26, 181.
- Gattuso C., Renzelli D., Barone P., Pingitore V. and Oliva A. (2012) SAR and MAAD TL Dating of "Caroselli" from three sites in Calabria, South Italy, *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, Vol. 12, No 2, pp.43-54.
- Gaucher, G. (1990) *Méthodes de recherche en préhistoire*. Presses du CNRS, Paris, 11-71.
- Goodyear, F.H. (1971). *Archaeological site science*. London
- Hicks, D. and Beaudry, M.C. (2006) *The Cambridge companion to historical archaeology*. Cambridge, UK, 205-231
- Hong, D.G., Kim, M.J., Choi, J.H., El-Faramawy, N.A., Goksu, H.Y. (2006) Equivalent dose determination of single aliquot regenerative-dose (SAR) protocol using thermoluminescence on heated quartz. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, Vol. 243, 174-178.
- Jacobs, Z., Roberts, R.G., Galbraith, R.F., Deacon, H.J., Grün, R., Mackay, A., Mitchell, P., Vogelsang, R. and Wadley L. (2008) Ages for the Middle Stone Age of Southern Africa: Implications for Human Behavior and Dispersal. *Science* Vol. 322, N° 5902, pp. 733-735.
- Leute, U. (1987). *Archaeometry: An Introduction to Physical Methods in Archaeology and the History of Art*, Wiley-VCH Verlag GmbH.
- Liritzis, Y. and Hackens, T. (1986). Proceedings of *First South European Conference in Archaeometry*, Delphi, European Cultural Center, 9-11 November 1984. Belgium.
- Liritzis, I, Stamoulis, K, Papachristodoulou, C, and Ioannides, K (2012) A Re-evaluation of radiation dose-rate conversion factors. LAIS 2012 Lisbon Sept 2012, Abstract Book p.25IST/ITN Lisbon. *Mediterranean Archaeology & Archaeometry, Special Issue*, Vol.12, No.3 (in press)(www.maajournal.com)
- Mejdahl, V. (1979) Thermoluminescence dating: beta-dose attenuation in quartz grains. *Archaeometry* 21, 61-72.
- Michael, C.T. & Zacharias, N. (2006) Equivalent dose estimation in TL dating using a Single Aliquot of polymineral fine grains. *Radiation Protection Dosimetry* 119, 1-4, 458-461.
- Michels, J.W. (1973) *Dating methods in archaeology*. New York, 189-198.
- Miriello D., Alfano I., Miceli C, Ruffolo S.A., Pingitore V., Bloise A., Barca D., Apollaro C., Crisci G.M, Oliva A., Lezzerini M., De Chirico F, Mari N. and Murat C. (2012) *Analysis of marble statues from the San Bruno Church (Serra San Bruno, Southern Italy): provenance and degradation*. *Applied Physics A*, 106, 171-179.
- Murray, A.S. and Roberts, R.G. (1998) *Measurement of the equivalent dose in quartz using a regenerative-dose single-aliquot protocol*, *Radiation Measurements* 29, 503-515.
- Murray, A.S. & Wintle, A.G. (2000) Luminescence dating of quartz using an improved single aliquot regenerative-dose protocol, *Radiation Measurements* vol.32, 57-73.
- Nakagawa, T., Usuda, H., Hashimoto, T. (2003) Optically stimulated luminescence (OSL) and thermoluminescence (TL) measurements on red TL (RTL) quartz samples using a new automated OSL/TL measuring system. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* vol. 255, 355-358.
- Pearce N. J. G., Perkins W. T., Westgate J. A., Gorton M. P., Jackson S. E, Neal C. R. and Chenery S. P. (1997) *A Compilation of New and Published Major and Trace Element*

- Data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 Glass Reference Materials. *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis* 21, 115-144.
- Pelletier, A. (1985) *L'archéologie et ses méthodes: prospection, fouille, analyse, restauration*. Edition Horvath Roanne/Le Coteau, 267-279
- Prescott, J.R. and Hutton, J.T. (1988) Cosmic ray and gamma ray dosimetry for TL and ESR. Nuclear tracks radiation measurements. *International Journal of Radiation and Applied Instrumentation D* 14 (1/2), 223-227.
- Prescott, J.R., Hutton, J.T. (1994) *Cosmic ray contributions to dose-rates for luminescence and ESR dating: large depths and long terms time variations*. *Radiation Measurements* 23, 497-500.
- Purri, R. (2007) *Elementi di cultura materiale nel Neolitico Lametino, ricerca e sperimentazioni su manufatti del Neolitico di Piana di Curinga*, Calabria Letteraria Editrice, Soveria Mannelli (Catanzaro, Italy).
- Purri, R. (2011) *Il Neolitico a Piana di Curinga – Laboratorio di Archeologia sperimentale*, Calabria Letteraria Editrice, Soveria Mannelli (Catanzaro, Italy).
- Raimondo, C. (1995) *La ceramica comune nel Bruttium nel VI-VII secolo* a cura di Lucia Sagui in *Ceramica in Italia: VI-VII secolo*. Atti del convegno in onore di John W.Hayes. Roma
- Renfrew, C. and Bahn, P. (2008) *Archaeology: theories, methods and practice* (Chapter 8). London: Thames and Hudson (5th edition).
- Renzelli, D. (2010) *Implementazione del protocollo S.A.R. per la Luminescenza e Datazione di Caroselli calabresi*, Thesis, Department of Earth Sciences, University of Calabria (Arcavacata di Rende), Cosenza (Unpublished).
- Scarciglia F., Barca D., De Rosa R., Pulice I. (2009) *Application of laser ablation ICP-MS and traditional micromorphological techniques to the study of an Alfisol (Sardinia, Italy) in thin sections: Insights into trace element distribution*, *Geoderma*, 152, pp. 113-126.
- Tite, M.S. (1972) *Methods of Physical Examination in Archaeology*. London and New York. Pag.114-129
- Tiné, V. (1999) *Il Neolitico nella Calabria settentrionale* in Atti del Convegno di studi Tortora, 18-19 Aprile 1998, a cura di G.F. La Torre e A. Colicelli. Paestum.
- Troja, S.O., Cro, A., Gueli, A.M., La Rosa, V., Mazzoleni, P., Pezzino, A. and Romeo, M. (1996) Characterization and thermoluminescence dating of prehistoric pottery sherds from Milena. *Archaeometry*, vol.38, 1 113-128.
- Tso, M.N.W. & Li, S.H. (1994) Equivalent dose estimation for pottery by single disc regeneration method. *Radiation Measurement* vol.23, 2-3, 451-454.
- Veronese, I., Giussani, A. and Goksu, H.Y. (2006) Limits of thermoluminescence dosimetry using quartz extracted from recent building materials in urban settlements. *Journal of Environmental Radioactivity*, Vol.86, 319-336.
- Wang, W., Xia, J. and Zhou, Z. (2006). Thermoluminescence dating of the ancient Chinese porcelain using a regression method of saturation exponential in pre-dose technique. *Technological Science* Vol.49, N.2, 194-209.
- Zimmerman, D.W. (1971) Thermoluminescent dating using fine grains from pottery. *Archaeometry* Vol.13, 29-52.
- Zimmerman, J. (1971) The radiation-induced increase of thermoluminescence sensitivity of fired quartz. *Journal of Physics C: Solid Physics* Vol.4, 3277-3291.

#

Effect of Laser Ablation Cleaning Process on Ceramic Artifacts

Marianna Barberio^{1,2}, Pasquale Barone^{1,2}, Fabio Stranges^{1,2}, Diana Renzelli¹, Fang Xu¹ and Assunta Bonanno¹

1. Physics Department, University of Calabria, via Bucci 31 C 87036 Rende (cs), Italy

2. Biology, Ecology and Earth Science Department, University of Calabria, via Bucci 4B 87036 Rende (cs), Italy

Received: March 18, 2013 / Accepted: April 14, 2013 / Published: April 15, 2013.

Abstract: In this work, the results of a study of laser ablation cleaning process on ceramic artifacts are presented. The experiments were conducted on a “Carosello”, a structural hollow element made of clay, placed in arches, in domes or even in the walls of buildings such as churches and houses. Our results show that laser ablation techniques is able to remove the surface impurity patina from artifacts surface without changes the chemical composition and the optical properties of ceramic. Moreover, because the laser cleaning heats only locally the surface of the sample, this method don't preclude the possibility to apply on artifact the thermo-luminescence dating process.

Key words: Laser ablation, ceramic cleaning process, carosello.

1. Introduction

Cleaning of surfaces is an important process in industry, in medical applications and in the conservation of cultural heritage. The conventional surface-cleaning techniques make use of ultrasonic technology and organic solvents (as carbon fluoro-chloride) [1-4]; nevertheless these techniques frequently induced environmental pollution (causing, for example, depletion of the ozone layer) and can be toxic for human operators [1]. Moreover can modify the surfaces properties, destroying artistic decorations or the coloration which are fundamental importance for the preservation of the artistic and cultural heritage.

In the last decades, the laser ablation (LA) techniques have shown an excellent alternative to organic solvent in the treatment of metallic surface and in conservation and restoration of cultural heritage [5-9]. The scientific investigations [6-9] have focused on the efficiency, selectivity and efficacy of

laser ablation, as well as on the possible advantages that it can provide with respect to traditional cleaning techniques [6-9].

The applications of the laser cleaning on metal artworks is begun with the study of the bronze panels of the Porta del Paradiso by Ghiberti [10], which represents the first case where was operated a critical selection of the optimum laser parameters and was provided a study of laser pulse duration in cleaning process. Several works on gold, silver and bronze artifacts have definitely demonstrated the effectiveness of LA in metal artifacts cleanness [10-13]. In fact, the LA remove organic matrix patinations on archeological artifacts reducing the impurities amount on sample surface [10-13]. Recently, two works on application of LA to cleaning process of bronze and silver artifacts [14-15] in air, high vacuum and marine water showed the ability of laser ablation to remove the bronze patina in all medium (with a great effectiveness in water [14]) and in high vacuum on silver artifact [15].

Laser cleaning was widely applied in stone artifacts, restoration works since the second half of 1980s [8].

Corresponding author: Marianna Barberio, Ph.D., research field: micro- and nanocomposites growth. E-mail: marianna.barberio@fis.unical.it.

The main problem to use the laser ablation processes in ceramic and stone cleaning is the possibility of laser to remove protective layers, decorative elements and graffiti from stones. This problem can be solved varying the laser parameters during the ablation. In particular, we present in this work a study of ability to laser ablation to remove only the impurity patina without change the artifact surface. The laser ablation cleaning was applied on artifact “Carosello” and monitored by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Photoluminescence (PL).

2. Experiments

2.1 Materials

The “Carosello” (Fig. 1a) is a structural hollow element made of clay, placed in arches, in domes or even in the walls of buildings such as churches and houses, with the function lighten the structures. The “Carosello” objects of this study come from a site in Calabria: the Sanctuary of “Madonna del Buonconsiglio” in san Giacomo di Cerzeto, Cosenza, Italy dated back to $1,844 \pm 11$ [16].

The experiments were conducted on a series of Carosello fragments with dimensions of about $1 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ and a thickness of about 1 cm. Fig. 1 shows the optical images of an as received (B) and an ablated fragments (C).

2.2 Methods

Each sample was subjected to cleaning procedure by laser ablation in air. The laser ablation procedure was performed irradiating for 1 h each sample by the output of the first harmonic (1,064 nm) of a Quanta-Giant series 710 Nd:YAG laser operating at 20 Hz. The spot size of the laser beam on the surface of carosello is about of (7-8) mm and the power of laser is fixed at 600 mJ/pulse. XPS measurements were conducted in an ultra-high vacuum (UHV) chamber equipped for standard surface analysis with a pressure in the range of 10^{-9} torr. Non monochromatic Mg-K α X-ray ($h\nu = 1,253.64 \text{ eV}$) was

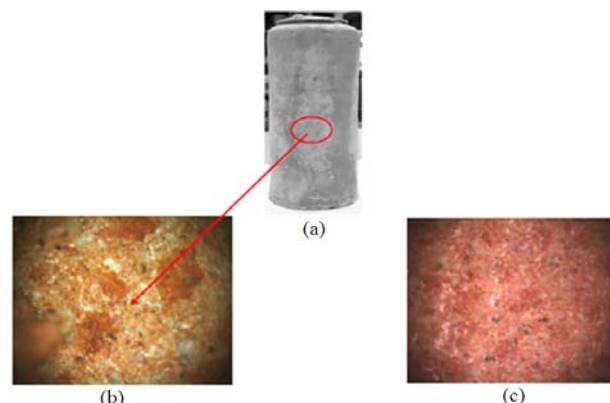


Fig. 1 Images of Carosello (a) and optical images of fragments before (b) and after (c) laser ablation.

used as excitation source. The XPS spectra were calibrated with the C1s peak of a pure carbon sample (energy position 284.6 eV). All XPS spectra have been corrected by the analyzer transmission factor and background subtracted using the straight line subtraction mode. Moreover the XPS data were fitted assuming a Gaussian distribution.

Photoluminescence (PL) measurements and optical images were taken by an Olympus microscope (Horiba-Jobyn Yvon) mounting objectives of 10 \times , 50 \times and 100 \times magnification. The microscope is equipped by a 378 nm-laser source with a power of 12 mW for PL and by a Triax 320 (Horiba-Jobyn-Yvon) spectrometer working in the 200-1,500 nm range.

The temperature on sample surface was taken by an infrared thermometer (Raytek) during LA.

3. Results and Discussion

Optical images of sample surfaces in Fig. 1b clearly indicate that the as received “carosello” is covered by an impurity patina non homogeneous for structure and compositions which disappears after ablation (Fig. 1c), as also indicated by the results of XPS and PL characterization.

The chemical composition information on our samples and information on the structure of chemical bonds are obtained with XPS analysis. Survey spectra on as received sample (Fig. 2 top) relieves the presence on sample surface of Si, Al, Mg, S, P, Cl, C, Ca, O and F. After LA process the spectra (Fig. 2 bottom)

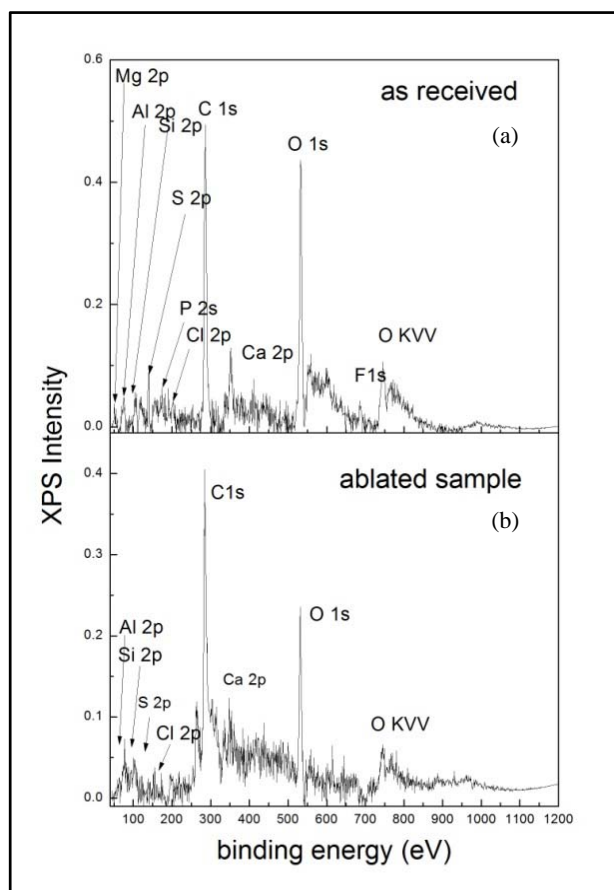


Fig. 2 XPS survey spectra of as (a) received and (b) ablated fragment.

indicate the absence of Mg and P and a substantial decreases in percentage of O and F.

Histogram of Fig. 3 shows the relative change of each elements in fragments. It is clear that laser ablation remove completely the impurities of Mg, P and F allowing a most effective XPS visibility of constitutive elements (Al, Si, S and Cl) and causing a decreases in oxygen percentage. The hypothesis is that LA remove the oxygen adsorbed from atmosphere without destroying the constitutive oxygen in SiO_2 bonds. The amounts of C and Ca is almost unchanged indicating the inability of LA to remove these elements that are probably inserted in the bulk during the growth process.

The position of main lines for each elements, indicated in Table 1, specifies the formation, on sample surface, of different oxides and composites [17]. Si 2p and O 1s lines are very close to these associated to

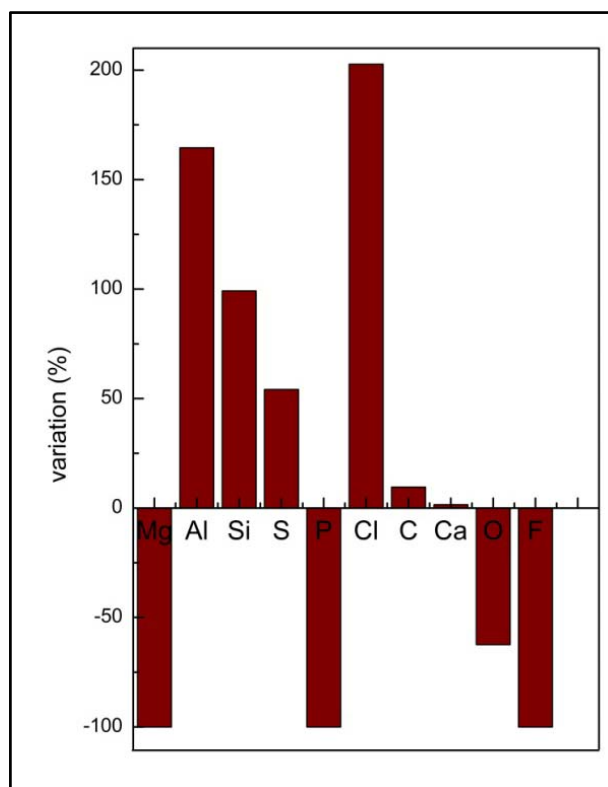


Fig. 3 Relative changes for all elements in ablated fragment.

Table 1 XPS main line positions (eV) for all elements on sample surface.

	As received sample	Ablated sample
Al 2p	75.6	75.4
C 1s	285.84	285.65
Ca 2p	351.99	351.14
Cl 2p	199.79	199.43
F 1s	688.36	
Mg 2p	51.56	
O 1s	533.01	533.08
P 2s	191.6	
S 2p	173.8	172.6
Si 2p	199.8	199.43

SiO_2 confirming that the quartz is the main components of “carosello”. Almost all the impurities are aggregated in oxides (Al_2O_3 , CaO , P_2O_5 and MgO) while Cl and F are aggregated in composites with Al (AlF and AlCl) [17]. The carbon absorbed on sample surface is primarily bonded with oxygen to form C-O bonds, as suggested by the only presence of lines at about 285 eV [17]. The LA processes don't change the chemical bonds between elements, in fact we observed

an unchanged line position after LA. This confirms the ability of LA to remove the impurities without changes the chemical composition (elements and their bonds) which can lead important historical and artistical information on ceramic artifact (grown techniques, place of origin, storage conditions, colors and decorations).

The information on LA effectiveness on surface cleaning is also indicated by the PL results. PL spectra taken from as received and ablated samples (Fig. 4) indicated an increases of PL intensity in ablated sample of about 96% while the signal shape is unchanged (see normalized spectra in the inset in Fig. 4). Both as received and ablated sample are characterized by a luminescence signal that, after a Gaussian analysis, reveals three main bands at 560, 606 and 1,200 nm. All these lines can be attributed to quartz (SiO_2) in “carosello”. In particular, the bands at 560 and 606 nm are both typical of quartz and are intrinsic of bulk structure [18], while the 1,200 nm band is related to the presence of defects of interstitial oxygen in SiO_2 bulk [18]. The lowest intensities of as received samples is caused by the impurities presence which covered the surface limiting the interaction by UV light and quartz in the bulk. LA, removing the surface patina of impurities consents an optimal interaction between UV-laser light and quartz causing an exponential increases of PL intensity. The absence of changes in PL shape indicates, also, that the LA effects are limited to remove the impurities without to change the sample surfaces.

Moreover the removal of shallow impurities and the absence of changes in chemical structures as indicated by PL and XPS results, point out that the LA process is limited to the ceramic surfaces. The bulk of artifacts is so unchanged and can be used to the other diagnostic process (chemical, physical and artistic analysis). Furthermore LA cleaning process do not causes heating of samples which can affect the thermo-luminescence dating process. The temperature registered on sample surface during laser ablation over

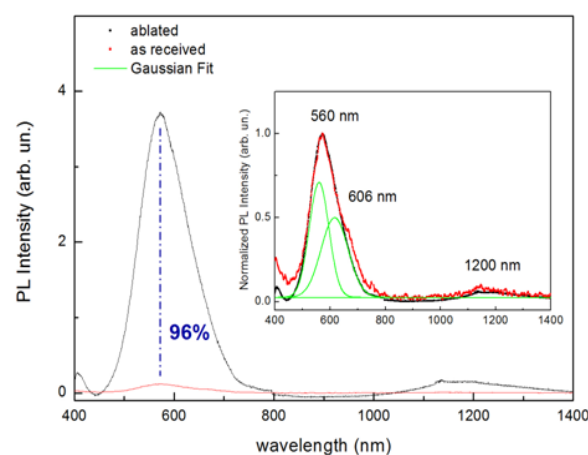


Fig. 4 Photoluminescence spectra from Carosello surface before and after LA. Inset: Gaussian analysis of normalized PL spectra.

the entire surface of the carousel is less minus than 120 °C (about 115 °C on the surface exposed to laser beam and 65 °C on these opposite) so that the bulk quartzes can be used in dating process without introducing mistakes.

4. Conclusions

In this work, we present the results of LA cleaning process on ceramic “carosello” to verify the effectiveness of this method on ceramic surface. The XPS measurements on the as received and ablated carosello indicate that the LA is able to eliminate the surface impurities without change the chemical composition of samples (the main element on samples and their chemical bonds are unchanged). Moreover the typical photoluminescence of quartzes (main components of ceramic artifacts) increases of about 96% after LA cleaning clearly indicating the removal of almost the entire surface patina. Finally during the laser ablation process the temperature on entire artifact is less than 120 °C and this allows the possibility to use the bulk quartz to luminescence dating process.

Acknowledgments

This work has been funded from the European project PON01_02140 “COMAS”.

References

- [1] Y.F. Lu, M. Takai, S. Komuro, T. Shiokawa, Y. Aoyagi, Surface cleaning of metals by pulsed-laser irradiation in air, *Appl. Phys. A* 59 (1994) 281-288.
- [2] Y. Hirota, K. Sugii, Y. Homma, Cleaning effects of running deionized water on a GaAs surface, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 799.
- [3] T. Aoyama, T. Yamazaki, T. Ito, Nonuniformities of native oxides on Si (001) surfaces formed during wet chemical cleaning, *Appl. Phys. Lett.* 61 (1992) 102.
- [4] M.L. Kniffin, T.E. Beerling, C.R. Helms, The effectiveness of aqueous cleaning for the removal of evaporated iron and copper from silicon surfaces, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 1195.
- [5] Y.F. Lu, Y. Aoyagi, Laser-induced dry cleaning in air: A new surface cleaning technology in lieu of carbon fluorochloride (CFC) solvents, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) L430.
- [6] A.C. Tam, W.P. Leung, W. Zapka, W. Ziemlich, Laser-cleaning techniques for removal of surface particulates, *J. Appl. Phys.* 71 (1992) 3515.
- [7] S. Siano, J. Agresti, I. Cacciari, D. Ciofini, M. Mascalchi, I. Osticioli, et al., Laser cleaning in conservation of stone, metal, and painted artifacts: State of the art and new insights on the use of the Nd:YAG lasers, *Appl. Phys. A* 106 (2012) 419.
- [8] P. Pouli, M. Oujja, M. Castillejo, Practical issues in laser cleaning of stone and painted artefacts: optimisation procedures and side effects, *Appl. Phys. A* 106 (2012) 447.
- [9] S. Siano, R. Salimbeni, Advances in laser cleaning of artwork and objects of historical interest: The optimized pulse duration approach, *Accounts of Chemical Research* 43 (2010) 739.
- [10] S. Siano, R. Salimbeni, S. Siano, R. Salimbeni, The gilded bronze panels of the Porta del Paradiso by Lorenzo Ghiberti: Non-destructive analyses using X-ray fluorescence, *Stud. Conserv* 46 (2001) 269.
- [11] S. Siano, R. Salimbeni, Advances in laser cleaning of artwork and objects of historical interest: The optimized pulse duration approach, *Acc. Chem. Res.* 43 (2010) 739.
- [12] S. Siano, R. Pini, S. Salimbeni, M. Vannini, Imaging and analysis of photomechanical effects induced in water by high-power laser-target interaction, *Appl. Phys. B* 62 (1996) 503.
- [13] P. Belluzzo, S. Siano, G. Pieri, G. Lanterna, C. Innocenti, Pulitura laser di manufatti in argento, *Kermes* 59 (2007) 67.
- [14] P. Barone, F. Stranges, M. Barberio, A. Bonanno, Application of laser ablation to cleanness of the corrosion chloride patina formed on bronze surfaces in air and marine water, *Journal of Physical Science and Applications* (2013) (in press).
- [15] F. Stranges, M. Barberio, P. Barone, F. Xu, A. Bonanno, Laser ablation of silver artifacts in vacuum: solution to silver tarnishing problem, *Earth Science and Engineering* (2013) (in press).
- [16] C. Gattuso, D. Renzelli, P. Barone, V. Pingitore, A. Oliva, Sar and Maad TI Dating of "Caroselli" from three sites in Calabria, *South Italy Mediterranean Archeology and Archeometry* 12 (2012) 43.
- [17] NIST XPS on-line data base: <http://srdata.nist.gov/xps/>.
- [18] Luminescence on-line data base, <http://www.csiro.au/luminescence/default.aspx>.

Manuscript Number:

Title: Study of band gap of silver nanoparticles - titanium dioxide nanocomposites

Article Type: VAC: NANOSMAT 2013 SI

Keywords: optical bands; titanium dioxide; Ag nanoparticle; Ag doping.

Corresponding Author: Dr. Pasquale Barone,

Corresponding Author's Institution: University of Calabria

First Author: Pasquale Barone

Order of Authors: Pasquale Barone; Fabio Stranges; Marianna Barberio; Diana Renzelli; Assunta Bonanno; Fang Xu

Abstract: The optical and chemical properties of Ag/TiO₂ nanocomposites were investigated to explore the possibilities of insertion these new materials in Graetzel photoelectrochemical cells. The nanocomposites were obtained doping TiO₂, in both allotropic species anatase and rutile, with silver nanoparticles (grown by laser ablation process). X-ray photoelectron data indicates the absence of Ag-Ti chemical bonds, while measurements of photoluminescence and optical absorbance in UV-Visible range shows a quench in photoluminescence emission of about 50% and an increase in visible absorbance of about 20%. Measurements of optical band gap, obtained by Tauc's equation, indicate a variation of about 1.6 eV.

- Properties of Ag/TiO₂ nanocomposites were investigated to insertion these materials in Graetzel cells.
- The nanocomposites were obtained doping TiO₂, with silver nanoparticles.
- XPS data indicates the absence of Ag-Ti chemical bonds.
- PL emission quenches of about 50% and Visible absorbance increases of about 20%.
- Optical band gap variess of about 1.6 eV.

Dear editor,

I submit to your attention a work on growth and characterization of Carbon Nanotubes/TiO₂ heterostructures. In the paper the optical and chemical properties of Ag/TiO₂ nanocomposites were investigated to explore the possibilities of insertion these new materials in Graetzel photoelectrochemical cells. The nanocomposites were obtained doping TiO₂, in both allotropic species anatase and rutile, with silver nanoparticles (grown by laser ablation process). X-ray photoelectron data indicates the absence of Ag-Ti chemical bonds, while measurements of photoluminescence and optical absorbance in UV-Visible range shows a quench in photoluminescence emission of about 50% and an increase in visible absorbance of about 20%. Measurements of optical band gap, obtained by Tauc's equation, indicate a variation of about 1.6 eV.

This work was presented to poster session of Nanosmat conference with code number nano212

We hope that this work can attract your attention and can participate to review process of your Journal

Thanks for your time, cordially

Dr. Pasquale Barone

Study of band gap of silver nanoparticles – titanium dioxide nanocomposites

P. Barone^{1,2}, F. Stranges^{1,2}, M. Barberio^{1,2}, D. Renzelli¹, A. Bonanno¹ and F. Xu¹

¹Physics Department, University of Calabria, via Bucci 31C, 87036 Rende (cs), Italy

²Biology, Ecology and Earth Science Department, University of Calabria, via Bucci 4B, 87036 Rende (cs), Italy

Abstract

The optical and chemical properties of Ag/TiO₂ nanocomposites were investigated to explore the possibilities of insertion these new materials in Graetzel photoelectrochemical cells. The nanocomposites were obtained doping TiO₂, in both allotropic species anatase and rutile, with silver nanoparticles (grown by laser ablation process). X-ray photoelectron data indicates the absence of Ag-Ti chemical bonds, while measurements of photoluminescence and optical absorbance in UV-Visible range shows a quench in photoluminescence emission of about 50% and an increase in visible absorbance of about 20%. Measurements of optical band gap, obtained by Tauc's equation, indicate a variation of about 1.6 eV.

Keywords: optical bands, titanium dioxide, Ag nanoparticle, Ag doping

1. Introduction

Recently the interest of scientific community has been focused on the nanostructured materials due to their potential applications in photovoltaic, electro-optical, micromechanical and sensor devices [1-3]. Particularly, thin films of nanoporous titanium dioxide for dye sensitized and extremely thin solar cells have been under intensive study for many years [2-3]. In fact, TiO₂, usually used in both mineral phases (anatase and rutile), presents several advantages due to its high chemical stability, excellent functionality, nontoxicity, optical proprieties (both are transparent in the visible and absorb in the near ultraviolet region [3]) and relatively low cost.

The rutile (110) surface is commonly used as a prototype for basic studies of oxide surfaces and as the support for the dye in electron transport in a promising class of solar cells [4-7]. It has been reported that the anatase phase exhibits a photocatalytic activity significantly higher compared to the rutile phase [8]. However, it has the disadvantage that only the UV band of the solar light present photocatalytic activity [8]. It is thus of great interest finding ways for extending the absorption wavelength range of TiO₂ to the visible region without decreasing its photocatalytic activity. Much progress has been made in this field by introducing various metal and non metal dopants into anatase or rutile lattice [9-12] to create additional electronic states in the oxide energy band gap which cause changes in optical transitions and a red-shift in absorption spectrum [12]. Several studies on C-, N- or S- doped TiO₂ have shown that doping can reduce the TiO₂ optical band of about 0.8 eV [12]. Furthermore, efforts to coat TiO₂ with carbon species have been made to create more reactive photocatalytic materials [5-7]. In a previous study, we used a simple mixing method to make CNTs/TiO₂ micro-composites [13-17]. The luminescence emission of these composites is strongly modified compared to pure TiO₂ with a sensible reduction in the visible region [13-16]. Moreover, in our recent work [18] we obtained carbon nanotube-TiO₂ composite at 1.5% in weight that presented a decreases of the optical band of about 0.7 eV, a quench in photoluminescence of 50% and an increases in the visible optical absorption of 60%.

Here we present a study of an alternative doping process with silver nanoparticle. The aim of this work is to characterize the optical gap of Ag/TiO₂ nanocomposites by the combined analysis of photoluminescence (PL) emission and UV absorbance. The data are further compared with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements and SEM and AFM images to obtain information about chemical structures and morphology of grown nanocomposites.

2. Materials and Methods

2.1 Materials

Anatase powders were prepared with a simple sol-gel method and are constituted by grains with dimension of about 400-600 nm (SEM images in fig. 1A), while rutile powders, purchased from “Inframat Advanced Materials, LLC”, appear as grains with dimensions of about 100-200 nm (SEM images in fig. 1B).

Silver nanoparticles were obtained by a laser ablation process which lead to formation of spherical and spheroid particles with dimensions of hundreds of nm. Laser ablation process was taken on a silver plate (purity of 99.99%) vertically placed in a glass vessel filled with 25 ml of acetone. The bar was irradiated for 3 minutes by the output of the first harmonic (1064 nm) of a Quanta-Giant series 710 Nd:YAG laser operating at 10 Hz (laser power is fixed at 600 mJ/pulse). During the irradiation with the laser beam, the solution, initially transparent, gradually turns brownish-yellow indicating the formation of Ag nanoparticles in solution [19]. After the LA, the solution is sonicated to prevent the self aggregation of nanoparticles suspended in acetone and the formation of macrocluster.

The Ag/TiO₂ nanocomposites were prepared using a simple mixing method [13-18] with a sequence of mixing and heating processes. First 100 mg of TiO₂ powder were dispersed in 10 ml of aqueous solution of acetic acid (H₃COOH – 93.7%) and mixed to obtain a semiliquid compound. The suspension was then added to acetone solution of silver nanoparticles and heated on a hot plate at about 150°C to facilitate the acetone evaporation. Finally the compound of Ag and TiO₂ was deposited on a clean copper plate (2cm x 2cm in size) forming a thin film of about 500 μm and heated in a muffle furnace at 450 °C to complete evaporation of acetic acid and correct arrangement of TiO₂ molecules. During mixing process we don't observe any changes in allotropic form of anatase and rutile caused by mixing or heating (the TiO₂ molecular structure was monitored by FTIR measurements, not showed, before and after mixing process). We obtain two series (anatase or rutile) of TiO₂ samples with different Ag nanoparticles amount simply varying the amounts of

silver/acetone solution mixed with titanium dioxide suspensions (each series was prepared with 6, 12, 25 and 50 ml of Ag nanoparticles solution). The obtained composites, showed in AFM and SEM images in fig. 2, appeared as a uniform bulk of TiO₂ grains with random insertion of Ag nanoparticles with dimensions of about 500 nm (see EDX details of nanoparticles in fig. 2C). Surface roughness analysis, conducted from AFM images, doesn't shows significant modification between pure TiO₂ and nanocomposites denoting the characteristic of simply doping of mixing process.

2.2 Methods

Nanocomposites were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy, photoluminescence spectroscopy and measurements of optical absorbance in the UV-Visible range.

XPS measurements were conducted in a UHV chamber equipped for standard surface analysis with a base pressure in the range of low 10⁻⁹ torr. Non monochromatic Mg-K α X-ray ($h\nu=1253.64$ eV) was used as excitation source. The XPS spectra were calibrated with the C1s peak of a pure carbon sample (binding energy 284.6 eV).

Photoluminescence (PL) and optical absorbance measurements were taken with an Olympus microscope (Horiba-Jobyn Yvon) mounting objectives of 10X, 50X and 100 X magnifications. The microscope is equipped with a laser source at 378 nm (12 mW of power) for PL, a white lamp for absorbance measurements (200-1500 nm) and a Triax 320 (Horiba-Jobyn–Yvon) spectrometer working in the 200-1500 nm range.

We measured directly the reflected spectrum ($I_r(\lambda)$) and obtained, simply assuming the transmittance to be null for bulk samples, the reflectance ($r(\lambda)$) and the absorbance ($\varepsilon(\lambda)$) as a function of wavelength by the relation:

$$r(\lambda) = \frac{I_r(\lambda)}{I_s(\lambda)}$$

$$\varepsilon(\lambda) = 1 - r(\lambda)$$

where $I_s(\lambda)$ is the intensity of the source spectrum.

The Tauc's equation was used to determine the band gap E_g from optical absorbance $\varepsilon(\lambda)$:

$$\omega^2 \varepsilon = (h\omega - E_g)^2$$

where $\omega=2\pi/\lambda$. The plot of $\varepsilon^{1/2}/\lambda$ versus $1/\lambda$ should be a straight line in the absorption range and E_g can be readily evaluated with a linear fit plot.

The SEM and EDX measurements were performed using a Cambridge Stereoscan SEM, with a 20 keV electron beam and a current of few pA (having a spot size of $\sim 1.4 \text{ mm}^2$). While the AFM images are taken by an Icon Bruker AFM working in tapping mode. The images have a resolution of 512 x 512 lines and are acquired at scanning rate of 1 Hz. The obtained images were processed with the Nanoscope software (provided by Bruker) to evaluate surface roughness.

3. Results and Discussion

The chemical composition of our mixture and information on the bonding nature are obtained with XPS analysis and are summarized in Table 1. XPS spectra (not showed) indicate in all composites only the presence of Titanium, Oxygen and Silver with surface concentration of each elements as indicated in table 1. In anatase series the silver concentration on sample surface varies from 0.3% to 1% while in rutile heterostructures the silver concentration is lower varying from 0.05% to 0.2%, denoting a different distribution of silver nanoparticle. We can hypothesize that the grains of anatase, larger than those of the rutile (about 4 times) prevent the diffusion of the silver nanoparticles in the bulk of the composites, so that we observe a higher Ag concentration on surface. Moreover for both anatase and rutile series the Ti-O ratios is not this of 1:2 expected from TiO_2 stoichiometry indicating the presence in all samples of about 10% of oxygen impurities adsorbed in growth process (likely the adsorption occurred during the heating process in air at 450 °C).

Ti 2p $3/2$ and O 1s XPS lines are centered in all samples at about 458 and 530 eV and are these characteristic of TiO_2 molecules [20], while Ag 3d $5/2$ lines are all centered at about 368 eV denoting the presence on sample surfaces of both Ag-Ag and Ag-O chemical bonds [20]. The silver nanoparticles are, in fact, high sensitive to oxygen presence because their elevated surface/volume ratios [21-22]. XPS data don't show any sign of chemical bonds between Ti-Ag, indicating the physisorption characteristic of doping process.

The photoluminescence emission of pure anatase and rutile samples, fig.3, have two main structures centered at about 548 and 590 nm (inset of fig. 3) which are attributed to surface oxygen vacancies and associated to shallow energy levels below the conduction band [14]. The photoluminescence intensity decreases greatly with Ag nanoparticles doping and is quenched of about 50% for samples with higher percentage of Ag (in both anatase and rutile series). The absence of blue or red shift in PL bands confirms the absence of Ti-Ag chemical bonds formation already observed from XPS data. The PL quenching can be explained in terms of both reconstruction of oxygen vacancies in the doping process and in terms of formation of local changes in optical bands caused by the presence

of Ag nanoparticles. The results of optical absorption measurements in fig. 4, as discussed below, confirm the goodness of last hypothesis.

The optical absorbance in all UV region decreases of about 20% for rutile and of about 5 % for anatase based nanocomposite. Fortunately this decrease in UV absorbance is compensated from an increase in visible absorbance of about 20%. Moreover the optical band gap, calculated with Tauc's equation, shows a decrease from 3 eV, typical of TiO₂ to about 1,4 eV of nanocomposites at higher concentration of silver. These drastic decreases in optical band can explain both the quenching of photoluminescence and the changes in UV-Visible absorption and clearly indicates a progressive metallization of samples caused by the Ag doping.

In our previous works [19] we demonstrate the effectiveness of CNT doping of titanium dioxide respect to C-atom doping reaching a decreases of 0.7 eV (decreases of about 25%) in optical band gap with a doping of 1.5% of CNT. Here we obtain a further improvement with a silver nanoparticle doping with a decreases of about 50% in optical bands.

4. Conclusions

We have presented the results of effect of Ag nanoparticles doping on TiO₂, for both anatase and rutile species. In both cases we observe that the doping process lead to a variation of 1.6 eV in optical gap already at very low silver percentage, quenches the photoluminescence emission of about 50% and increases the optical absorbance in visible range of about the 20%. All these results denote a progressive metallization of titanium dioxide and indicate the Ag/TiO₂ nanocomposites as good candidates to substitute pure TiO₂ in Graetzel cells. A decrease higher of 50% in optical band gap suggests, in fact, the possibility to reduce significantly the electron-hole recombination probability in dioxide and to increase the cell efficiency. Many efforts are necessary to study the electrical properties of obtained nanocomposites before their introduction in photoelectrochemical cells.

Acknowledgements

This work has been funded from the European project PON 042a_E "Res Novae". The authors thanks Dr. Mariano Davoli from DiBEST Department, University of Calabria, for SEM images.

Table

Sample	Element's amount (%)			XPS line position (eV)		
	Ti	O	Ag	Ti 2p 3/2	O 1S	Ag 3d 5/2
Anatase	29.80	70.19		459.16	530.29	
Ag6/An	30.73	68.90	0.30	459.57	529.24	368.30
Ag12/An	28.41	70.92	0.66	458.09	529.16	368.03
Ag25/An	28.15	70.75	1.09	457.82	529.75	369.30
Ag50/An	28.83	75.05	1.11	457.40	530.13	367.72
Rutile	22.70	77.30		459.90	529.91	
Ag6/Ru	22.87	77.07	0.05	458.60	530.60	368.62
Ag12/Ru	24.18	75.74	0.07	458.20	530.40	368.11
Ag25/Ru	23.18	76.65	0.17	459.01	531.20	369.32
Ag50/Ru	21.58	78.22	0.2	459.10	259.20	369.20

Table 1 Element's amount and XPS line position evaluated from XPS data**Figure Captions**

Figure 1. SEM images of Anatase (A) and Rutile (B) grains

Figure 2. AFM (A) and SEM (B) images of Ag/Anatase composites obtained with the higher Ag percentage as example of all composites of both Anatase and rutile series. EDX analysis (C) taken from Anatase composites under SEM conditions

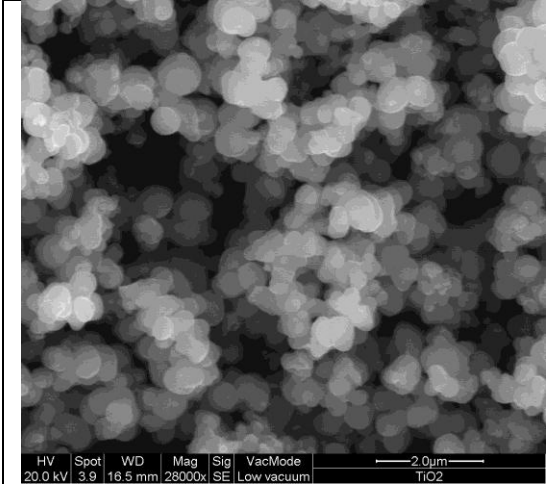
Figure 3. Photoluminescence spectra of nanocomposites (obtained at the higher Ag percentage) compared with these of pure TiO₂ for both anatase and rutile series

Figure 4. Visible Absorbance spectra of nanocomposites (obtained at the higher Ag percentage) compared with these of pure TiO₂ for both anatase and rutile series. Inset: UV absorbance

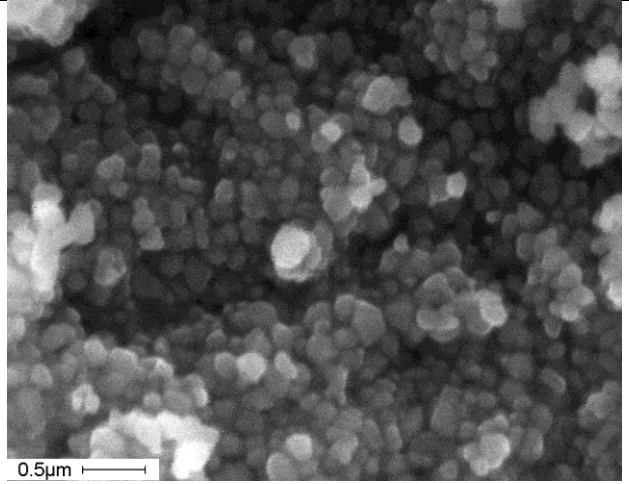
References

1. M. Hemissi, H. Amardjia-Adnani , Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 2(4) (2007) 299-305
2. J. Sabataityté, I. Oja, F. Lenzman, O. Volobujeva, A. Krunks, Chimie 9 (2006).
3. R. Zallem, M.P. Moret, 137 (2006) 154-157
4. A.R. Ghande, J. O. Fernandez, Bulletin of the Catalysis Society of India, 4 (2005) 131-134
5. K. Woan, G. Pyrgiotakis and W. Sigmund, Advanced Materials 21 (2009) 2233-2239
6. Y. Yao, G. Li, S. Ciston, R. M. Lueptow, K. A. Gray, Environ. Sci. Technol. 42 (2008) 4952-4957
7. R. I. Bickley, T. Gonzalezcarreno, J. S Lees., R. J. Tilley, J. Solid State Chem., 92 (1991) 178-190
8. M. Kaneko, Ohkura, Photocatalysis (Tokyo: Springer) 2002
9. G. Zhang, X. Ding, Y. Hu, B. Huang, X. Zhang, X. Qin, J. Zhou, J. Xie, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 17994
10. F. Wei, L. Ni, P. Cui, J. of Hazardous Materials 156 (2008) 135
11. Y. Gai, J. Li, S.S. Li, J.B. Xia, S.H. Wei, Physical Review Letters, 102 (2009) 036402
12. X. Chen, C. Burda, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 5018
13. M. Barberio, P. Barone, A. Bonanno, A. Oliva, Particle and Particle Systems characterization 28 (2012) 64-70
14. M. Barberio, P. Barone, V. Pingitore, A. Bonanno, Superlattice and Microstructure 51 (2012) 177-183
15. M. Barberio, P. Barone, A. Imbrogno, F. Xu, V. Pingitore, A. Bonanno, Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 6 (2012) 942-950
16. V. Pingitore, M. Barberio, P. Barone, A. Oliva, Nanoscience and Nanotechnology Letters 11 (2012) 1472

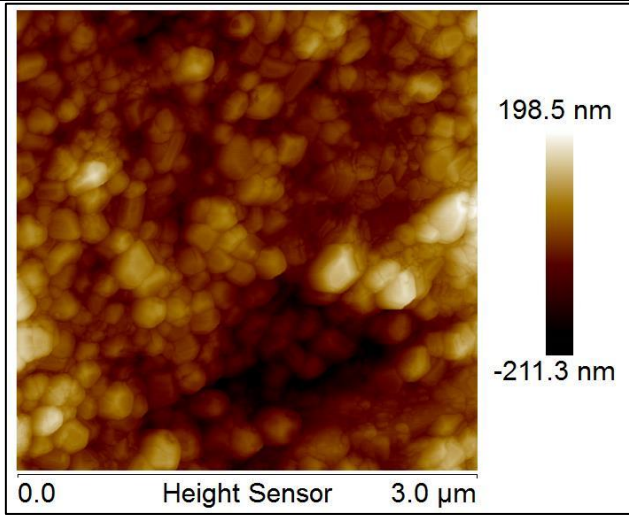
17. A. Bonanno, M. Barberio, P. Barone, M. Camarca, D. R. Grosso, R. Vasta R, F. Xu, A. Oliva, *Vacuum* 84 (2010) 1025-1028
18. M. Barberio, P. Barone, A. Imbrogno, A. Bonanno, F. Xu, *Open Journal of Composites Materials*, in press, 2013
19. K. L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C Schatz, *J. Phys. Chem. B* 107, 668 (2003)
20. NIST XPS data base, http://srdata.nist.gov/xps/main_search_menu.aspx
21. M. Barberio, P. Barone, V. Pingitore, F. Xu, *Superlattice and Microstructures* 57, 129 (2013)
22. M. Barberio, P. Barone, F. Stranges, A. Romano, F. Xu, A. Bonanno, *Optics and Photonics Journal*, in press, 2013



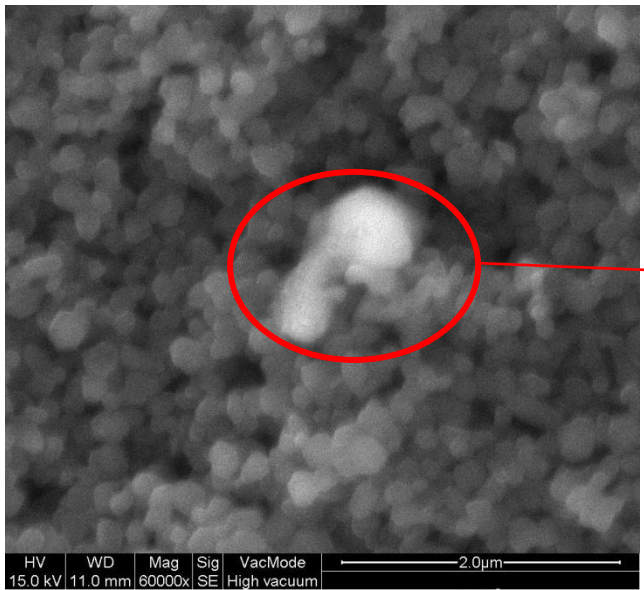
(A)



(B)

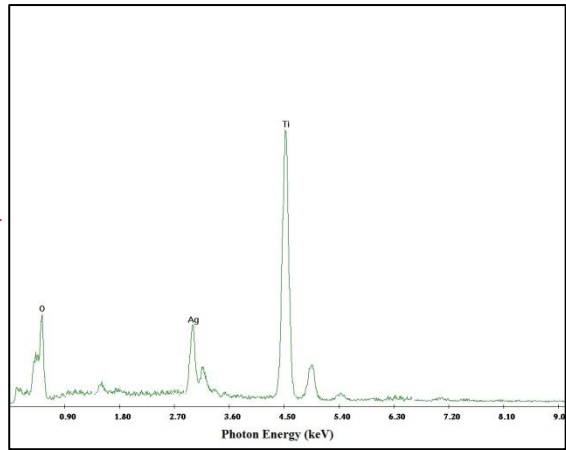


(A)



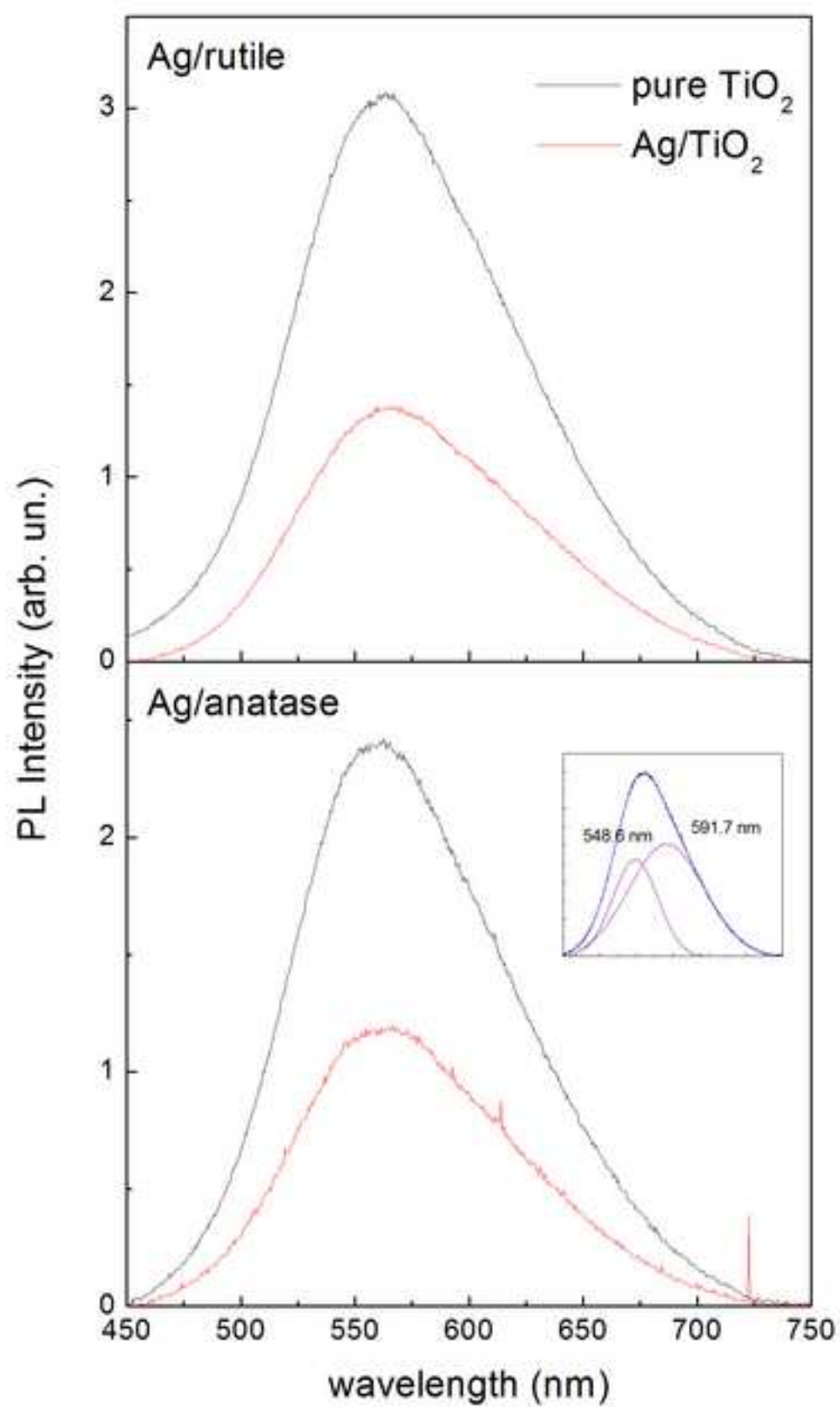
(B)

(C)



Figure

[Click here to download high resolution image](#)



Figure

[Click here to download high resolution image](#)

