

FISICA PER I BENI CULTURALI

IV - DATAZIONE MEDIANTE TERMOLUMINESCENZA

P. Sapia
Università della Calabria

a.a. 2009/10



TERMOLUMINESCENZA

Fenomeno largamente usato per misure integrali della dose di radiazione assorbita in zone sotto controllo da radiazione (studi radiologici; luoghi in cui vengono usate sorgenti radioattive; adiacenze di acceleratori di particelle).

Tecnica concettualmente (e anche praticamente) semplice. Si basa sul fatto che la radiazione ionizzante, attraversando certi materiali (dosimetri) che presentano il fenomeno della termoluminescenza, provoca l'intrappolamento di elettroni e lacune in livelli energetici metastabili di lunga vita media.

Il numero totale di elettroni (lacune) intrappolati è proporzionale alla dose totale di radiazione assorbita.



TERMOLUMINESCENZA

La lettura dei dosimetri, consistenti in piccoli cristalli termoluminescenti, avviene riscaldando opportunamente i cristalli e misurando la luce emessa dagli elettroni intrappolati che vengono liberati per effetto del riscaldamento.

Tecnica che può essere utilizzata anche per la datazione di materiali archeologici (ceramiche, strumenti litici, ecc.) misurando la dose di radiazione assorbita dai materiali termoluminescenti presenti nei reperti. Questa radiazione è originata dalle piccole percentuali di elementi radioattivi naturali (U, Th, K etc.) sempre presenti nei materiali in studio o nel terreno circostante oppure prodotta dai raggi cosmici



TERMOLUMINESCENZA

Fenomeni di LUMINESCENZA

Con il termine **luminescenza** si indica il fenomeno di emissione luminosa, non causata da incandescenza, da parte di una certa sostanza.

L'emissione rappresenta il rilascio dell'energia immagazzinata dal materiale in seguito ad una precedente eccitazione del suo sistema elettronico.

Fluorescenza

Fosforescenza

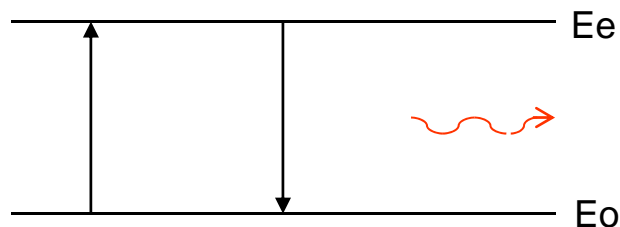
→ termoluminescenza



TERMOLUMINESCENZA

Fluorescenza:

si ha emissione finché continua l'eccitazione. Inoltre il tempo di emissione non dipende dalla temperatura

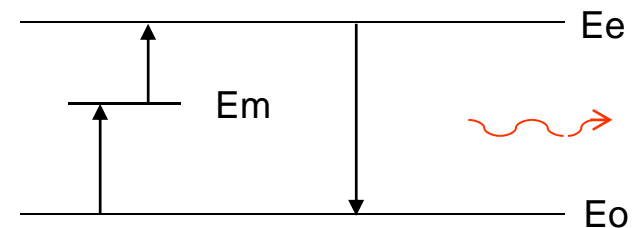


Fluorescenza



Fosforescenza:

si ha emissione di luce anche dopo aver rimosso l'eccitazione. La durata dell'emissione dipende dalla temperatura.



Fosforescenza



TERMOLUMINESCENZA

La misura della termoluminescenza è un processo distruttivo dell'informazione presente nel campione: una volta misurata, la dose accumulata viene azzerata: uno stesso campione non può quindi essere sottoposto più di una volta alla misurazione perché anche la lettura di laboratorio azzerata la termoluminescenza accumulata nel tempo.

I principali fattori di distorsione delle datazioni con termoluminescenza sono costituiti da un'insufficiente conoscenza del fondo radioattivo ambientale e delle condizioni climatiche (temperatura, umidità) di giacitura del reperto.



TERMOLUMINESCENZA

Il limite di databilità mediante termoluminescenza si spinge ad oltre **cinquantamila anni**. In depositi così antichi manca la ceramica (che risale a circa diecimila anni fa) ma possono esserci materiali litici a struttura cristallina: questi sono databili se nel corso della loro fabbricazione od uso sono stati scaldati ad almeno 500 °C. In questo caso il riscaldamento avrà azzerato la termoluminescenza geologica delle pietre, e la termoluminescenza accumulata consente di individuare l'epoca di costruzione o di uso (per esempio manufatti di selce bruciata del Paleolitico Medio sono stati datati in Francia con questo metodo, ottenendo date comprese fra 70.000 e 40.000 anni fa).



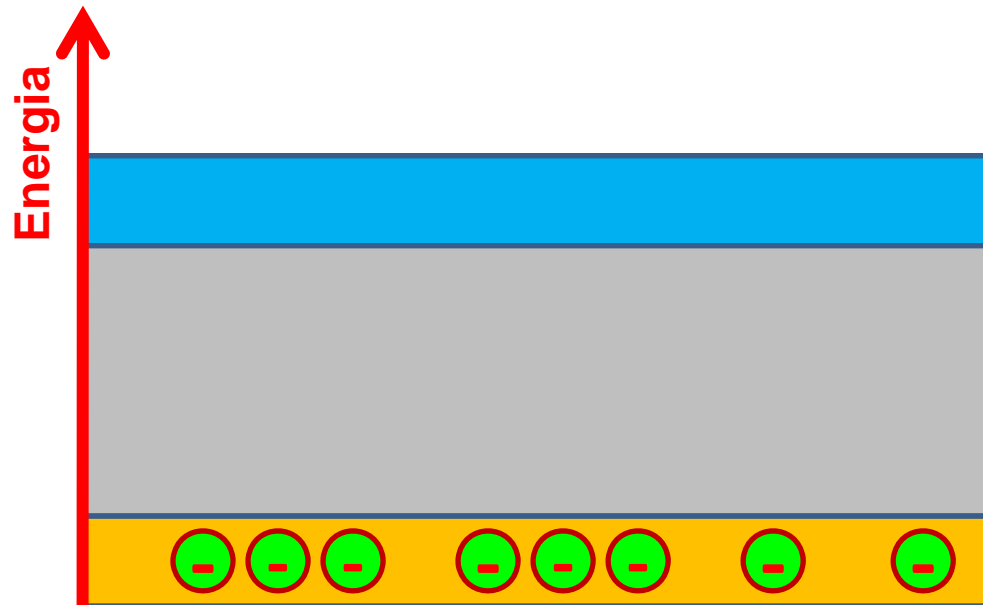
Fenomeni fisici alla base della TERMOLUMINESCENZA

Gli elettroni di un materiale isolante possono occupare dei "livelli" energetici "allargati" detti **BANDE**.



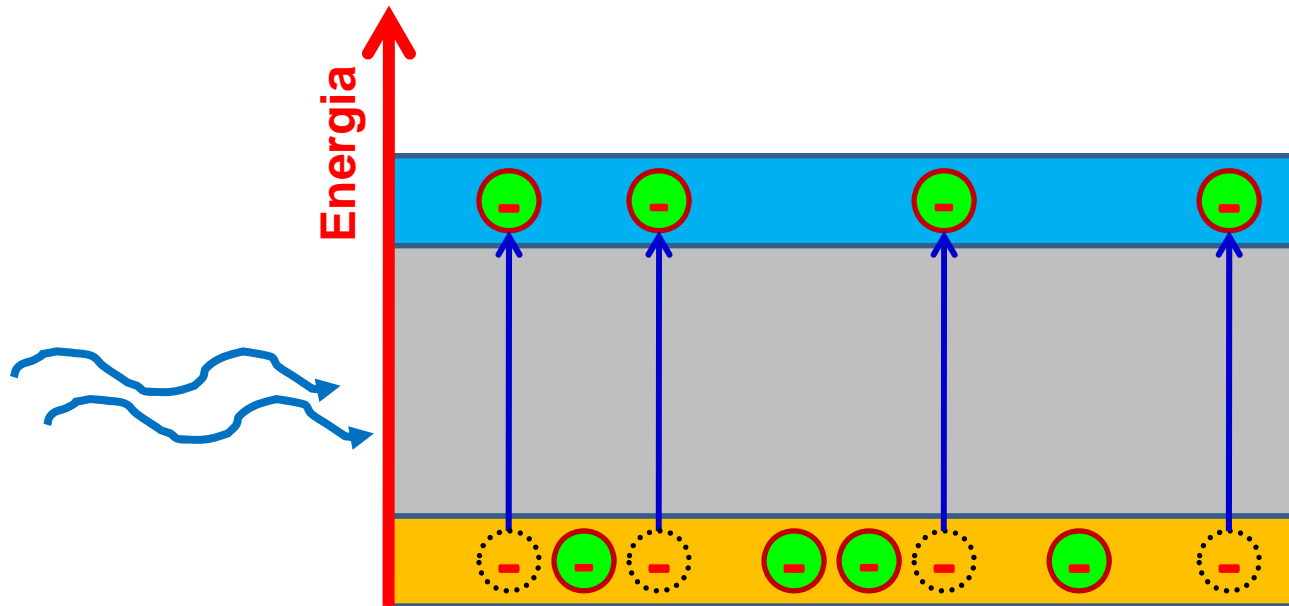
Fenomeni fisici alla base della TERMOLUMINESCENZA

In condizioni normali gli **elettroni** stanno nella (hanno energie corrispondenti alla) banda di valenza.



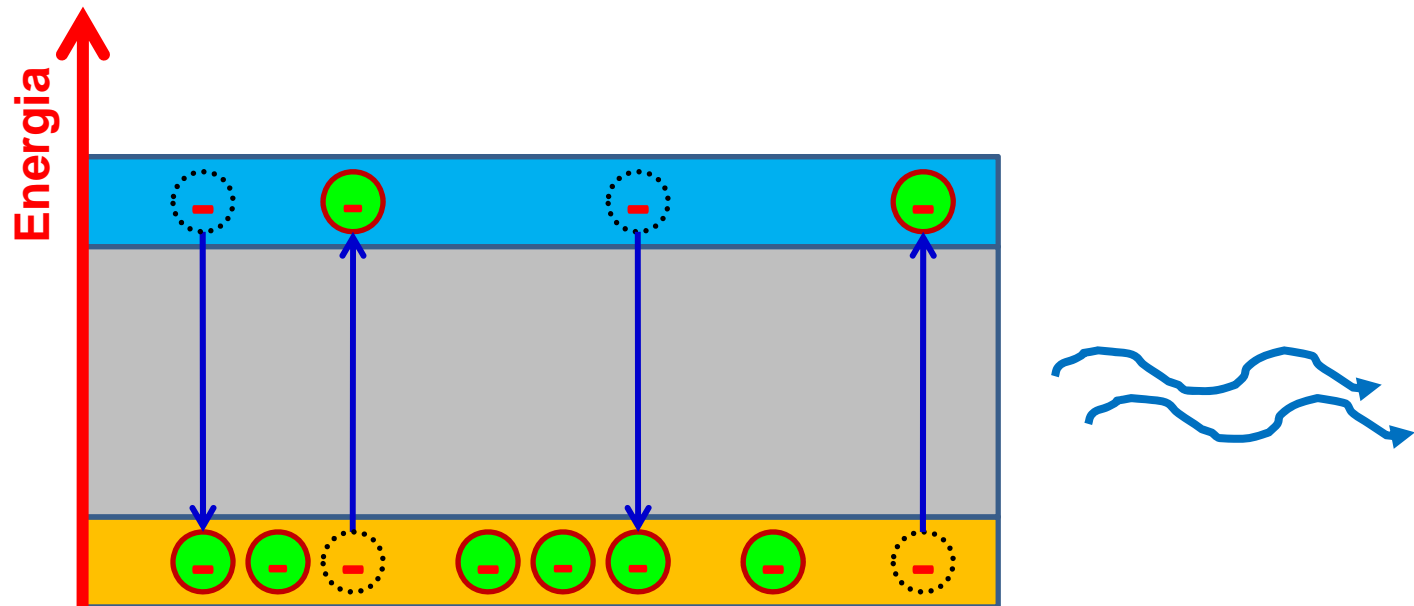
Fenomeni fisici alla base della TERMOLUMINESCENZA

L'assorbimento di radiazioni può promuovere alcuni degli elettroni alla banda di conduzione (gli fornisce l'energia necessaria per "salire").



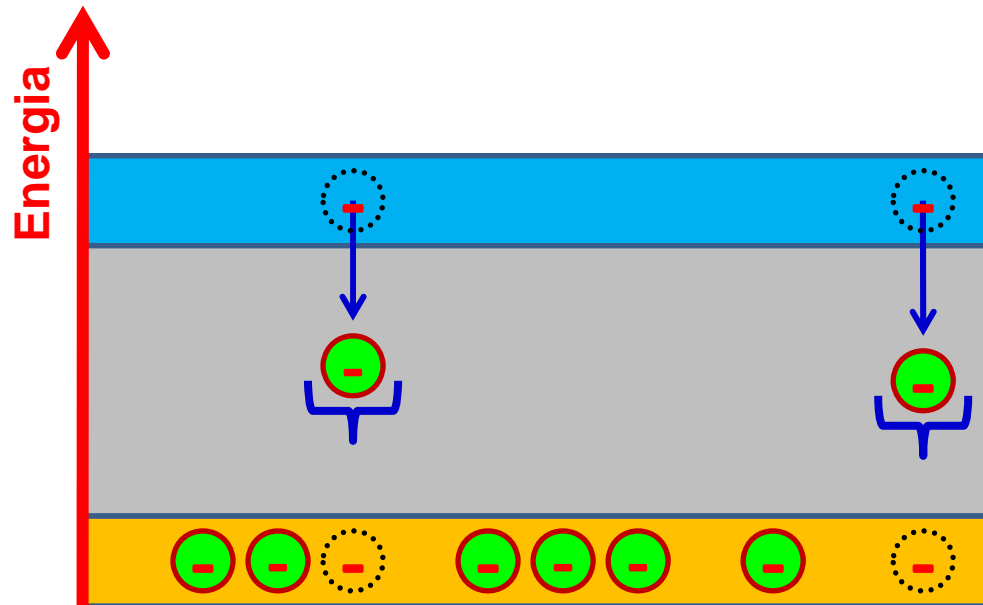
Fenomeni fisici alla base della TERMOLUMINESCENZA

La maggior parte degli elettroni "promossi" ritorna in breve tempo all'energia della banda di valenza (decade) emettendo radiazione (fluorescenza).



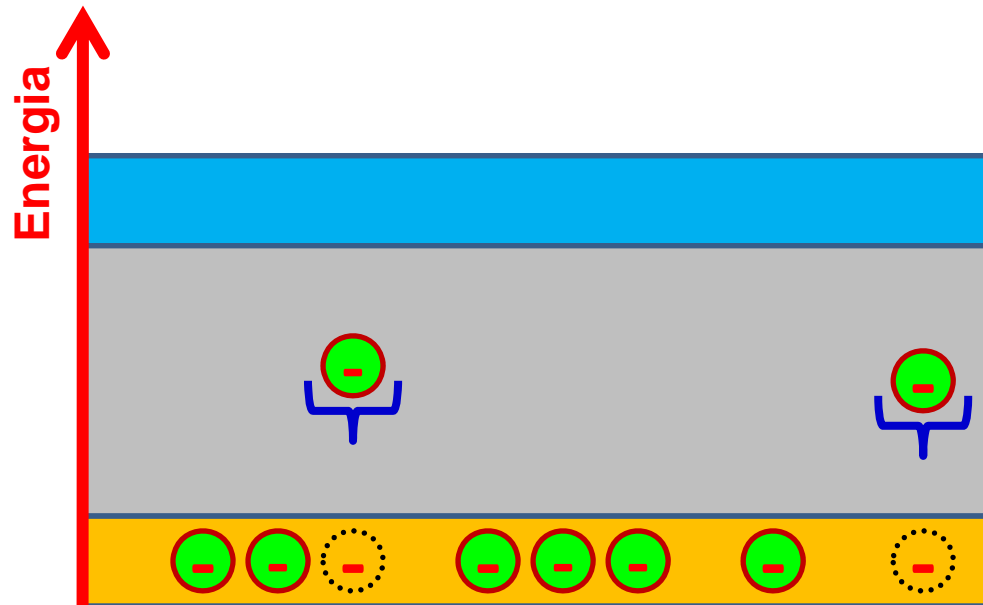
Fenomeni fisici alla base della TERMOLUMINESCENZA

Qualcuno, nel decadere, può restare intrappolato in speciali livelli energetici, detti **TRAPPOLE**, situati nella zona proibita:



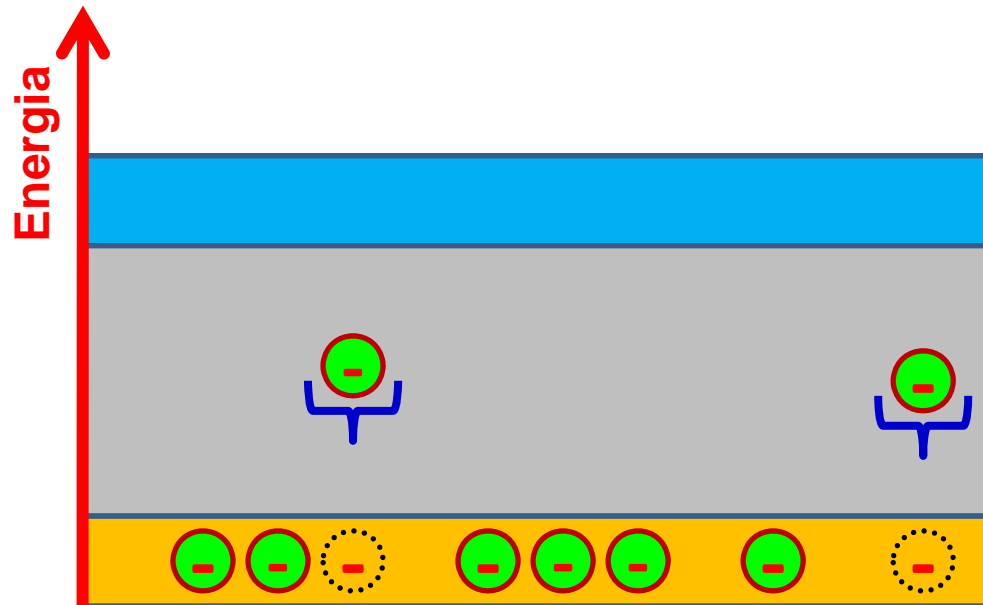
Fenomeni fisici alla base della TERMOLUMINESCENZA

In tale configurazione gli elettroni possono permanere anche molto a lungo (migliaia o decine di migliaia di anni) perché **NON E' PERMESSA** dalle leggi della fisica quantistica la transizione (decadimento) dal "livello trappola" alla banda di valenza.



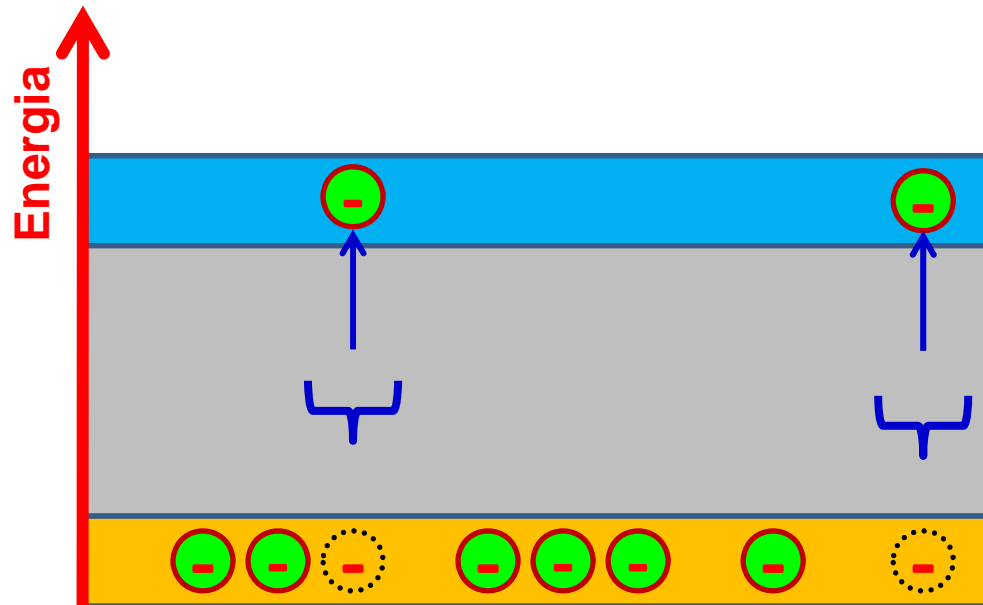
Fenomeni fisici alla base della TERMOLUMINESCENZA

Come fa l'elettrone "intrappolato" a tornare nella banda di valenza?



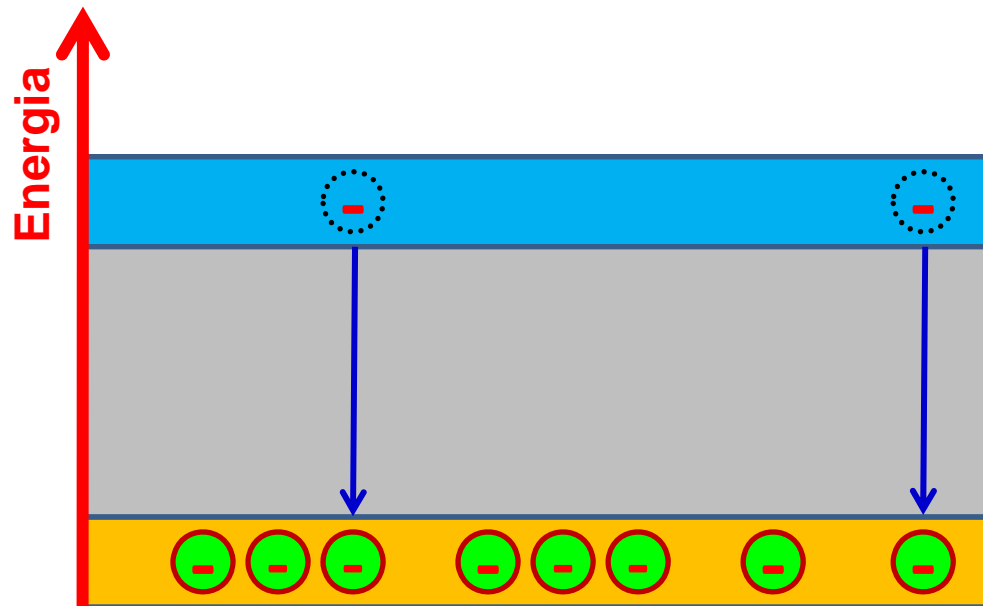
Fenomeni fisici alla base della TERMOLUMINESCENZA

Occorre che uno stimolo esterno gli fornisca l'energia per "risalire" nella banda di conduzione.



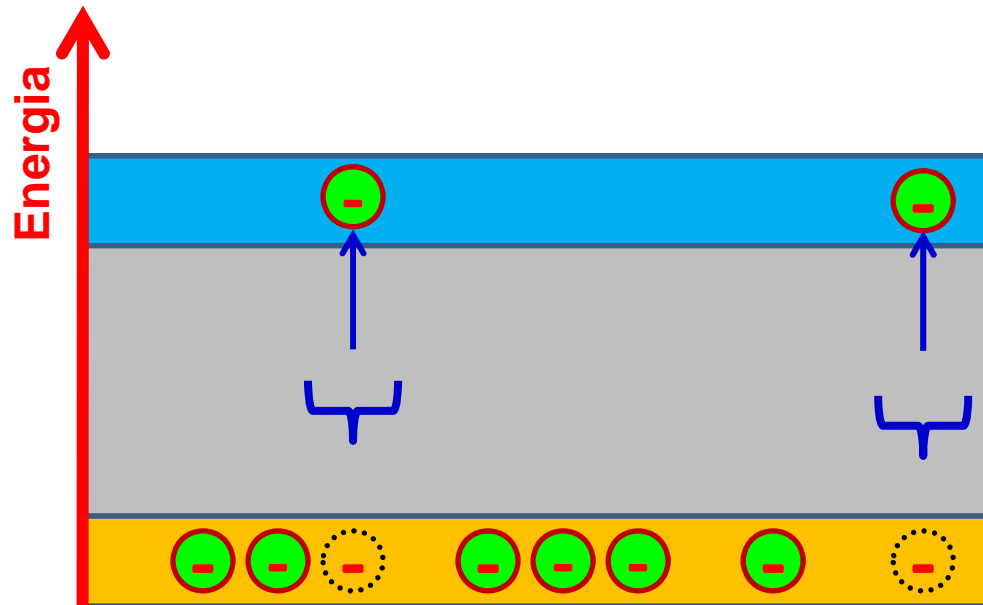
Fenomeni fisici alla base della TERMOLUMINESCENZA

E da questa tornare nella banda di valenza, emettendo radiazione (luce): fenomeno della LUMINESCENZA.



Fenomeni fisici alla base della TERMOLUMINESCENZA

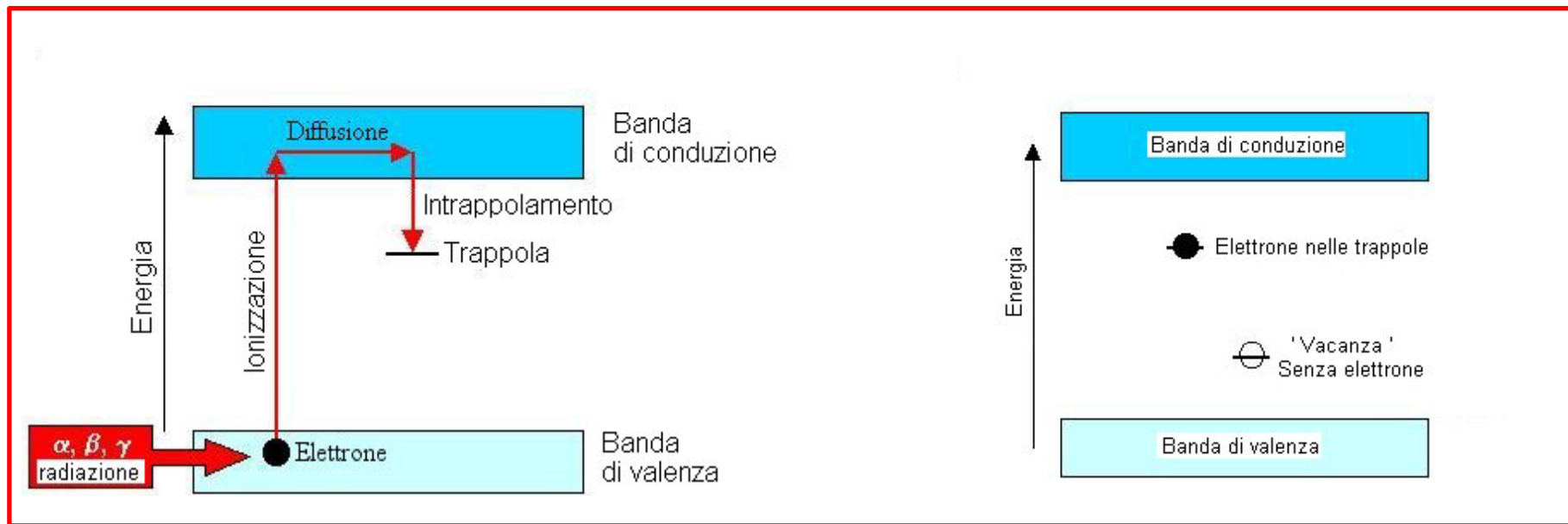
L'energia necessaria a risalire nella banda di conduzione può fornirla il riscaldamento del campione, sotto forma di energia termica. In tal caso si ha la **TERMOLUMINESCENZA**: luminescenza indotta termicamente.



Datazione mediante LUMINESCENZA

- Principio

Gli isotopi a lungo tempo di dimezzamento presenti nell'ambiente producono un effetto cumulativo nel tempo nella struttura cristallina di molti materiali



Se $(E_{bc} - E_{trappola}) > 1.6 \text{ eV}$ \longrightarrow $\tau \sim$ milioni di anni

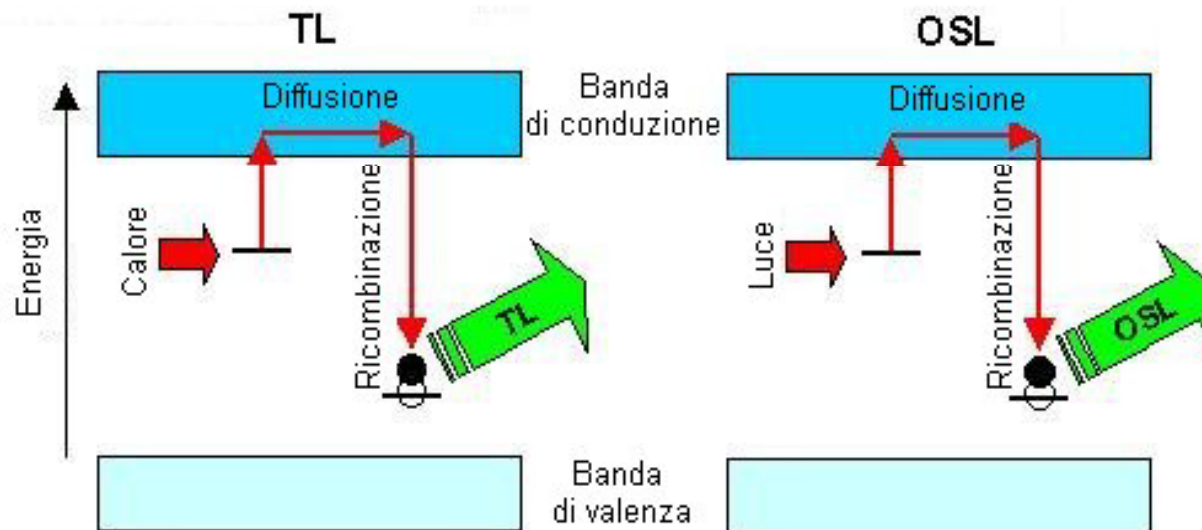


Datazione mediante LUMINESCENZA

L'informazione sull'età del campione è data dal numero di elettroni intrappolati nei difetti reticolari.

L'estrazione di questi dalle trappole può avvenire in 2 diversi modi:

- 1) riscaldando il campione \Rightarrow Termoluminescenza (TL)
- 2) illuminando il campione \Rightarrow Optically Stimulated Luminescence (OSL)

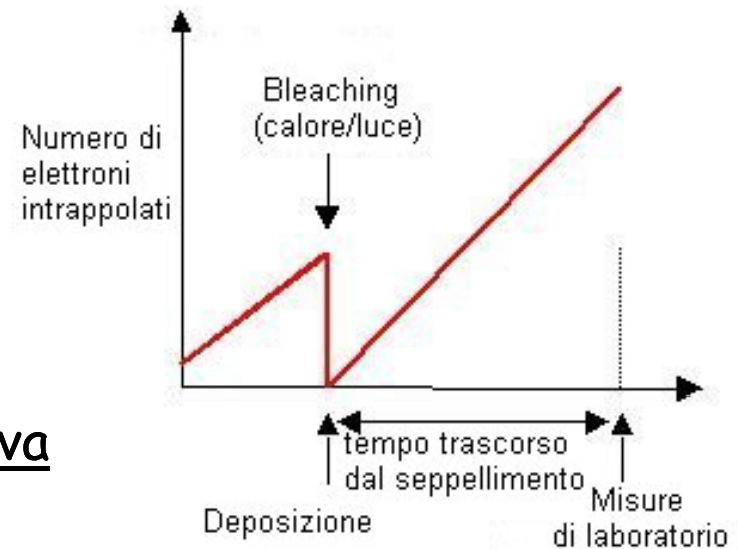


Datazione mediante LUMINESCENZA

- Campo di applicabilità

Materiali microcristallini non conduttori
(p.es. ceramiche, argille, minerali, terrecotte)

N.B. l'evento che viene datato
è quello che ha "azzerato"
l'orologio del reperto
liberando tutti gli elettroni
dalle trappole



La misura è irreversibile e distruttiva

- Range

L'unico limite è dato dalla saturazione di tutte le trappole.

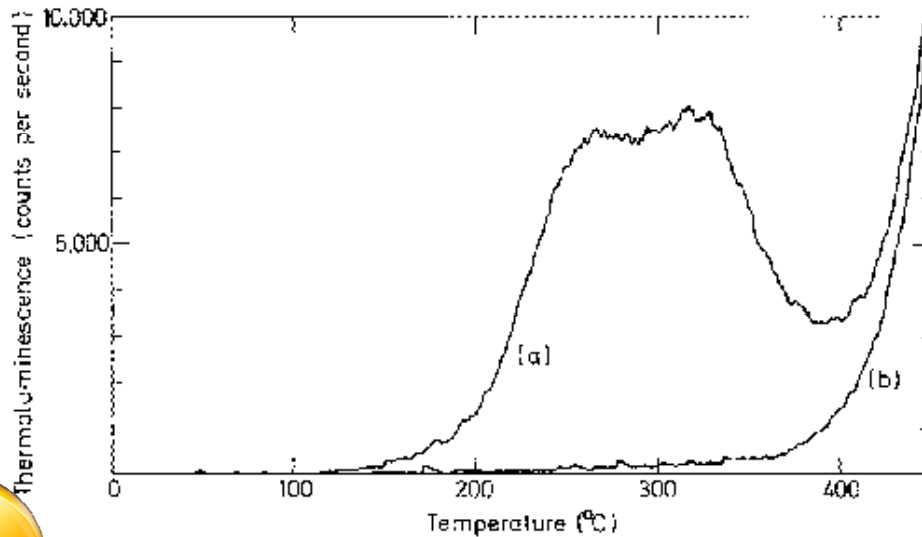
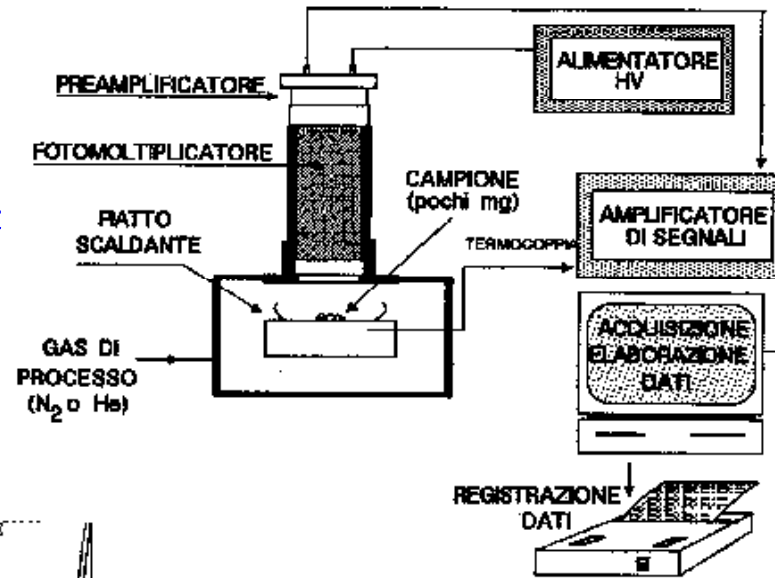
Da 300 a > 10 000 anni



Datazione mediante LUMINESCENZA

Misura di termoluminescenza (TL)

- **Apparato**
Il campione, polverizzato, viene riscaldato in gas inerte fino a **500 °C** con una rampa di **20 °C/sec**
- **Curva di emissione di una statua etrusca in terracotta**



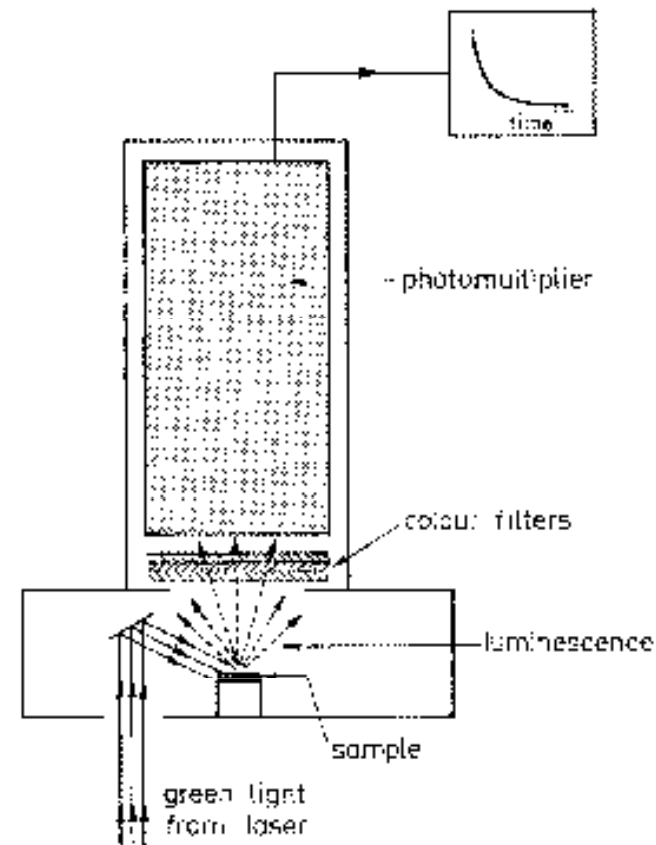
- Primo riscaldamento
- Secondo riscaldamento (spettro di corpo nero)



Datazione mediante LUMINESCENZA

Misura di luminescenza stimolata otticamente (OSL)

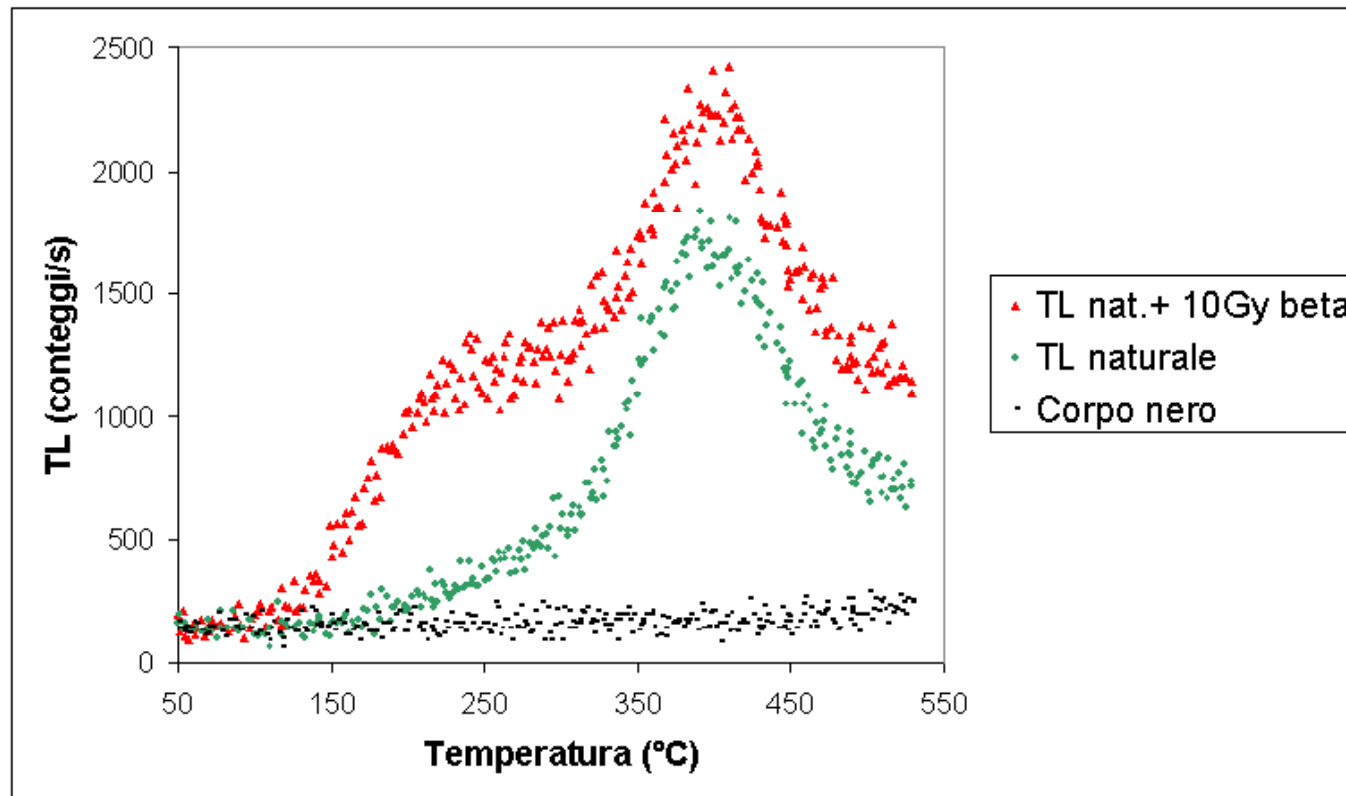
- **Apparato**
La luminescenza viene stimolata illuminando il campione con la luce verde di un LASER ad argon



Datazione mediante LUMINESCENZA

- **Stima dell'età del reperto**

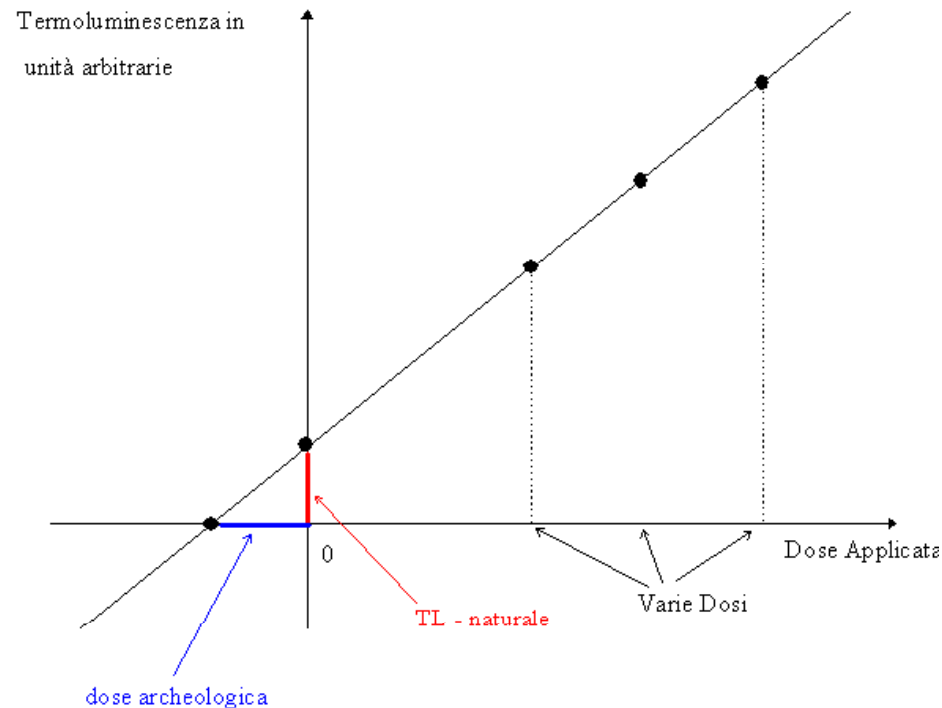
Il segnale di luminescenza registrato viene confrontato con il segnale prodotto dallo stesso campione dopo un'esposizione ad una dose nota di radiazione



Datazione mediante LUMINESCENZA

- **Paleodose (o dose archeologica)**

Dose di radiazione necessaria per produrre una curva di luminescenza uguale a quella naturale



$$\frac{\text{dose archeologica}}{\text{dose annuale}} = \text{numero di anni}$$



Datazione mediante LUMINESCENZA

- Dose annuale

Energia assorbita in un anno dal flusso di radiazione a cui è stato sottoposto il reperto.

Si stima misurando l'attività di ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th , ^{87}Rb e ^{40}K presenti nel reperto stesso e nella zona di ritrovamento

$$\text{Età del reperto} = \frac{\text{Paleodose}}{\text{Dose annuale}}$$

- Precisione ~ 10 %



TERMOLUMINESCENZA

APPROFONDIMENTO



TERMOLUMINESCENZA

La termoluminescenza permette di datare la ceramica e alcuni minerali che sono stati sottoposti a riscaldamento prolungato (forni ceramici, selci bruciate, terre di fusione contenute nei bronzi).

Le datazioni ottenute si riferiscono al momento in cui l'oggetto è stato sottoposto a riscaldamento (solitamente almeno 500 °C). Particolarmente interessante è l'utilizzo della termoluminescenza come mezzo di verifica dell'autenticità di oggetti in ceramica e terracotta.



TERMOLUMINESCENZA

Alcuni cristalli sono in grado, quando riscaldati, di emettere luce in maniera proporzionale alla dose di **radiazioni** ionizzanti che hanno accumulato nel tempo.

questa dose proviene sia dagli elementi radioattivi contenuti nella ceramica (tracce di uranio, torio e potassio) sia dal fondo naturale del suolo circostante.



TERMOLUMINESCENZA

La maggior parte dell'energia assorbita viene trasformata in calore.

In alcuni materiali una parte di energia può essere immagazzinata in livelli di energia metastabili: stati da cui l'elettrone non può far ritorno nello stato iniziale perché la transizione è proibita da leggi di natura quanto-meccanica (regole di selezione).

Questi stati sono caratterizzati da una vita media sufficientemente elevata da poter essere facilmente rilevata sperimentalmente.



TERMOLUMINESCENZA

Una parte di questa energia può essere riemessa successivamente sotto forma di luce nello spettro visibile quando il materiale viene lievemente perturbato: si hanno così i vari fenomeni di luminescenza, tra questi la termoluminescenza è un caso particolare in cui la perturbazione del materiale che ha immagazzinato energia è data dal calore.

La termoluminescenza può essere utilizzata quindi per misurare l'energia rilasciata dalle radiazioni ionizzanti nel materiale, ovvero la dose assorbita dal materiale.



TERMOLUMINESCENZA

Il riscaldamento ad alte temperature (come quello che avviene durante la cottura delle ceramiche) provoca il rilascio della luce corrispondente alla dose accumulata e quindi l'azzeramento della stessa.

Da una lettura della luce emessa è quindi possibile calcolare il tempo trascorso dall'ultimo riscaldamento.



Vari tipi di LUMINESCENZA

LUMINESCENZA è detta la proprietà di alcuni materiali di emettere luce (in particolare nello spettro visibile) in seguito ad una **varietà di stimoli**. La luminescenza non è un processo spontaneo del materiale, come il decadimento radioattivo, ma la risposta ad una forma di eccitazione esterna che fornisce l'energia necessaria: **luce ultravioletta**, **raggi X**, **raggi γ** , **particelle α** , **elettroni**, **campi elettrici** o **meccanici** possono fornire l'energia necessaria agli elettroni del materiale per portarsi in uno stato eccitato da cui successivamente decadono emettendo luce. A seconda del tipo di eccitazione e dei tempi caratteristici di risposta del materiale si distinguono **vari fenomeni di luminescenza**.



Vari tipi di LUMINESCENZA

- **Fosforescenza**, il primo fenomeno di luminescenza che è stato osservato in cui l'eccitazione è data dalla luce visibile e la luce emessa (di frequenza ben definita, diversa da quella di eccitazione) permane per tempi dell'ordine dei minuti o anche ore, l'intensità e la durata della luce emessa dipendono dalla temperatura;
- **Fluorescenza**, come la fosforescenza ma con l'emissione che persiste per tempi $\sim 10^{-8}$ s;
- **Fotoluminescenza**, quando l'eccitazione è data da luce ultravioletta;
- **Chemiluminescenza**, quando l'eccitazione dipende da reazioni chimiche (ossidazione);



Vari tipi di LUMINESCENZA

- **Bioluminescenza**, nel caso in cui le reazioni di ossidazione avvengano in esseri viventi (luciole, alcuni vermi, alcuni animali marini) con l'ausilio di appositi enzimi che fungono da regolatori;
- **Triboluminescenza**, se l'eccitazione è prodotta da azioni meccaniche (schiacciamento di cristalli di zucchero, alcuni nastri adesivi), o meglio dalla separazione delle cariche elettriche che ha luogo durante la separazione delle superfici;
- **Elettroluminescenza**, se l'eccitazione è prodotta da campi elettrici che accelerano gli elettroni (fulmini, archi elettrici, diodi luminosi, tubi fluorescenti dove la luce ultravioletta prodotta dagli elettroni nella scarica eccita il rivestimento fluorescente);



Vari tipi di LUMINESCENZA

- **Catodoluminescenza**, dovuta a fasci di elettroni;
- **Radioluminescenza**, se l'eccitazione è causata da radiazioni ionizzanti (particelle nei rivelatori ZnS, vernici fosforescenti, schermi di visualizzazione per raggi X);
- **Lioluminescenza**, in cui l'eccitazione è data dall'energia liberata dalla soluzione in acqua di sostanze irradiate (sali, zuccheri, alcuni composti organici);
- **Piezoluminescenza**, quando l'eccitazione è data da pressioni elevate;
- **Termoluminescenza**, o meglio luminescenza stimolata termicamente.



RIASSUMENDO...

✓ Dendrocronologia

☞ oggetti in legno

☞ da oggi a 7 000 anni fa

± 1 anno

✓ Radiocarbonio

☞ reperti di origine organica (legno, ossa, tessuti...)

☞ da oggi a 40 000 anni fa

± 20 anni

✓ Potassio-argon

☞ ossa, minerali, rocce vulcaniche

☞ da 2 000 a 4.5 miliardi di anni fa

✓ Rubidio-stronzio

☞ rocce (terrestri ed extraterrestri), miche e feldspati

☞ da 1 milione a 4.5 miliardi di anni fa... e oltre

✓ Termoluminescenza

☞ ceramiche, argille, laterizi

☞ da 300 a 10 000 anni fa

± 10 %

