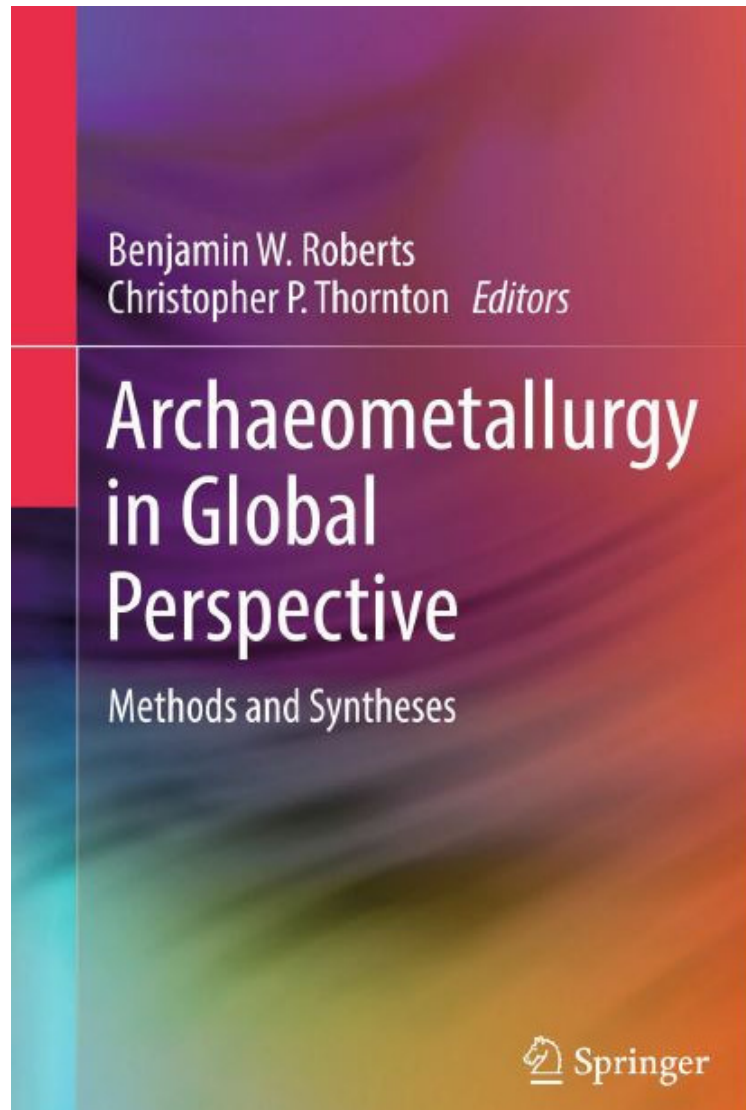
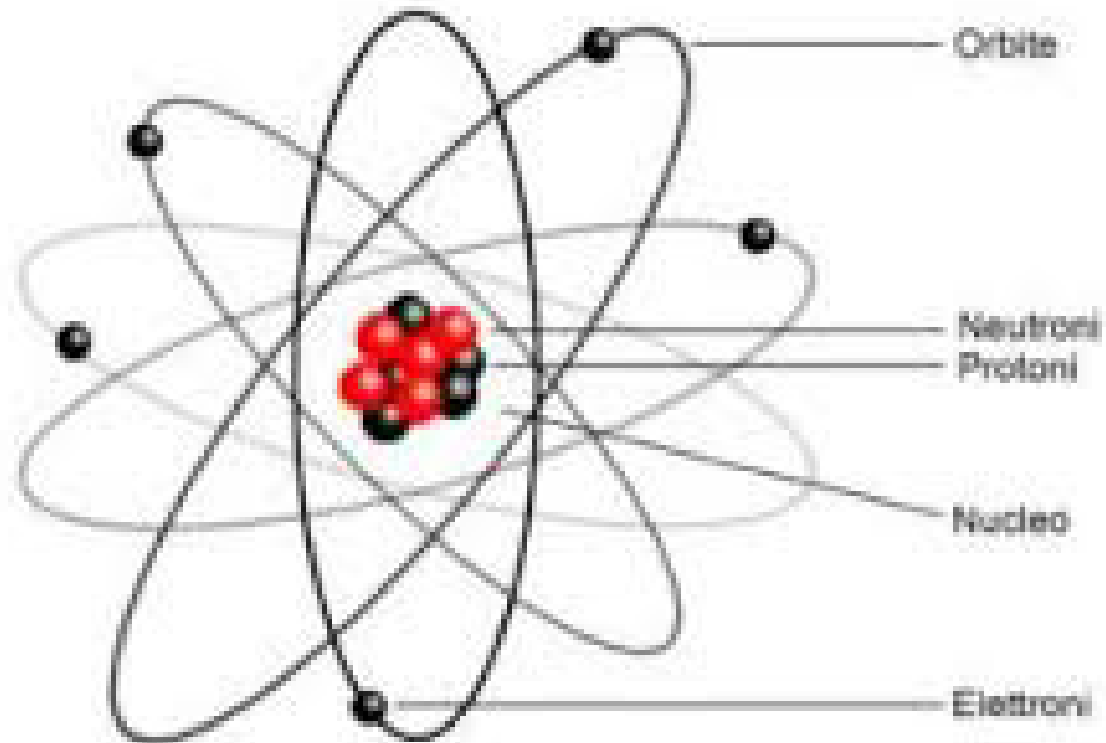


**Chapter 6**  
**Technical Ceramics**

**Marcos Martín-Torres and Thilo Rehren**

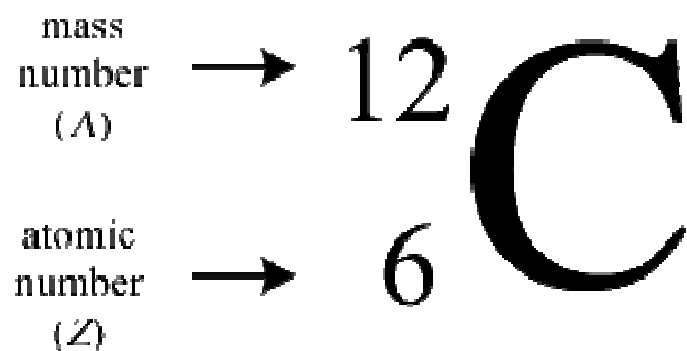
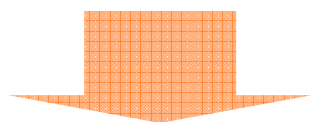
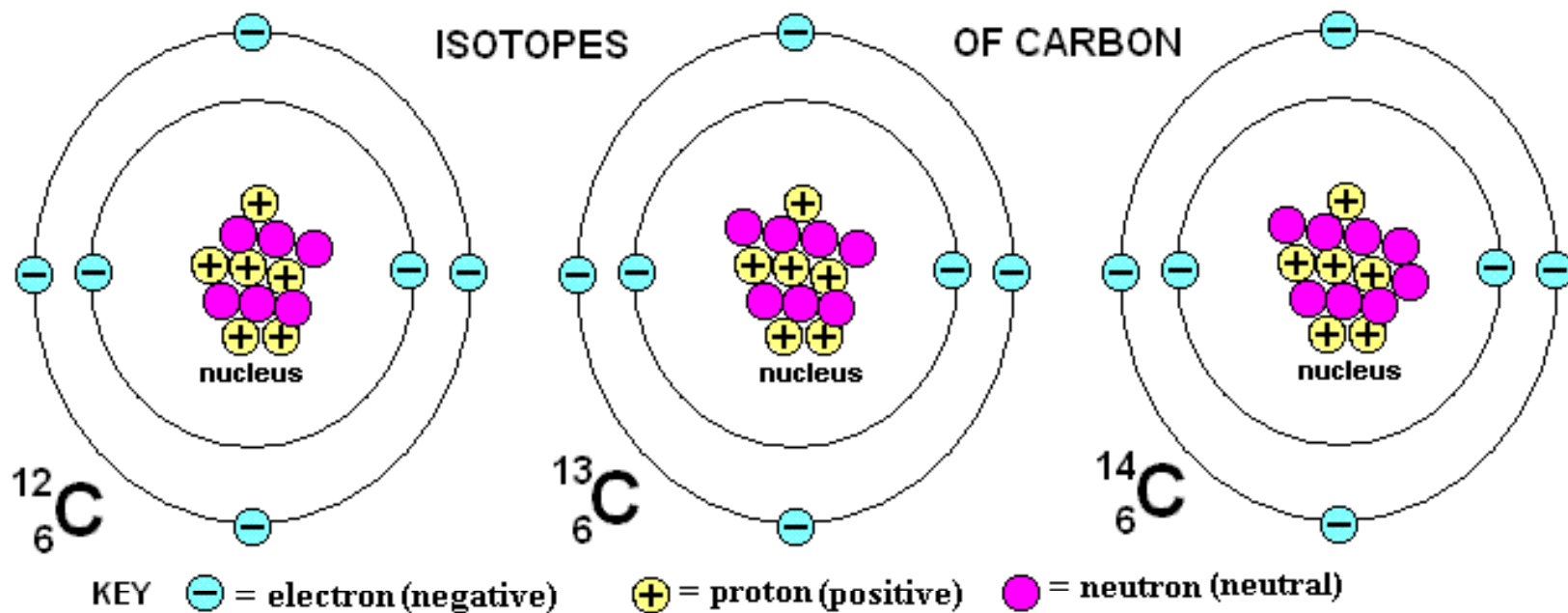


## Il modello atomico di Rutherford o modello atomico planetario

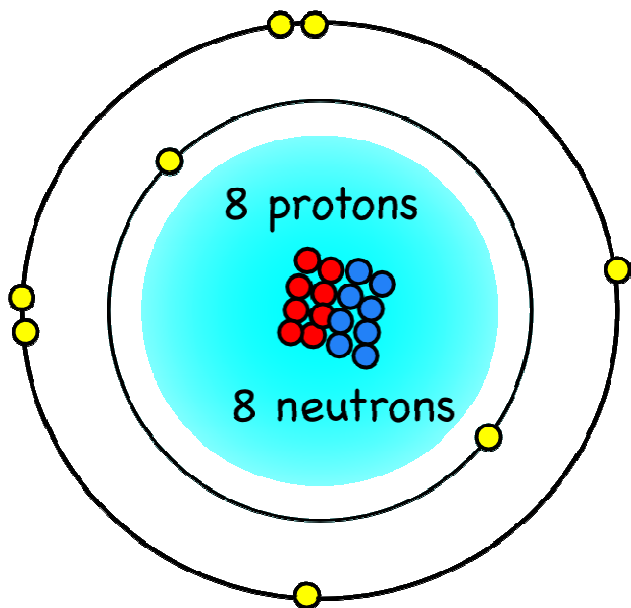


# ISOTOPI

Atomi che hanno numero atomico uguale e occupano perciò lo stesso posto nel sistema periodico degli elementi, ma hanno massa atomica diversa.

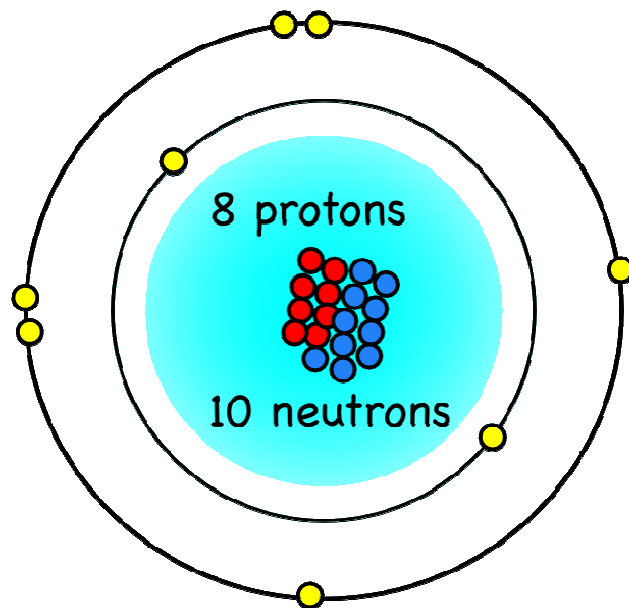


Oxygen-16



atomic mass = 18

Oxygen-18



atomic mass = 18

Gli isotopi di uno stesso elemento (es.  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$ ) hanno **quasi** le stesse caratteristiche chimiche.

Per questo motivo si comportano in modo **quasi** identico nei processi di formazione dei minerali che compongono le rocce, nei processi biologici, nei fenomeni atmosferici etc.

(eccezione notevole sono gli isotopi dell'idrogeno)

Tuttavia, le differenze di massa daranno come risultato la **parziale separazione** degli isotopi leggeri da quelli pesanti nel corso di processi chimici e fisici (es. diffusione, evaporazione).

Questo processo si chiama **frazionamento isotopico** ([en. isotope fractionation](#)).

Gli isotopi sono considerati stabili (*en. stable*) o non stabili (*en. unstable*); detti anche isotopi radioattivi

Il concetto di stabilità non è netto.

Esistono infatti isotopi "quasi stabili": cioè, pur essendo radioattivi, hanno un tempo di dimezzamento estremamente lungo anche se confrontato con l'età della Terra di 4.5 Ga.

Teorie recenti ipotizzano che nessun isotopo è da ritenersi propriamente stabile.

Nella prima parte del corso ci occuperemo degli isotopi stabili.

Con il termine isòbari sono chiamati atomi di elementi diversi con lo stesso numero di massa (es.  $^{14}\text{C}$  e  $^{14}\text{N}$ ).

Con il termine isòtoni sono chiamati atomi di elementi diversi con lo stesso numero di neutroni (es.  $^{56}\text{Fe}$  e  $^{58}\text{Ni}$  hanno entrambi 30 neutroni).



Conseguenze del **frazionamento isotopico**: in natura gli elementi chimici sono rappresentati da più di un isotopo, ossia come una **miscela isotopica** (en. [isotope mixture](#)), la cui composizione varia in funzione dei fenomeni idro-geochimici o biologici che hanno determinato tale miscela.

Esempio: il carbonio in natura è una miscela di tre isotopi,  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  e  $^{14}\text{C}$ .

Rispetto alla quantità globale di carbonio:

$^{12}\text{C}$  - 98,89%

$^{13}\text{C}$  - 1,11%,

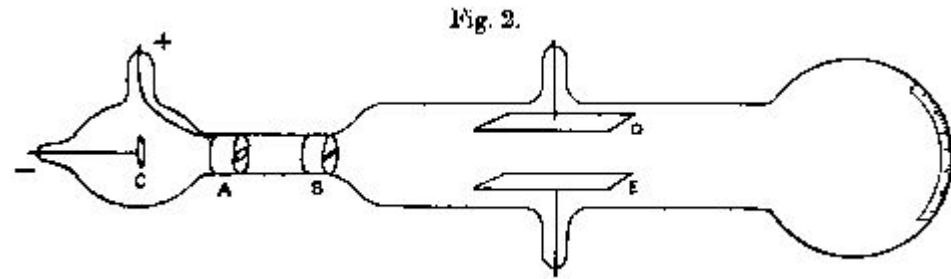
$^{14}\text{C}$  – in tracce (1 atomo ogni  $\sim 10^{12}$  atomi di  $^{12}\text{C}$ ; radioattivo).

**English reading:**

**$^{12}\text{C}$  carbon twelve,  $^{13}\text{C}$  carbon thirteen,  $^{14}\text{C}$  carbon fourteen.**



Joseph John Thomson  
Premio Nobel per la fisica 1906

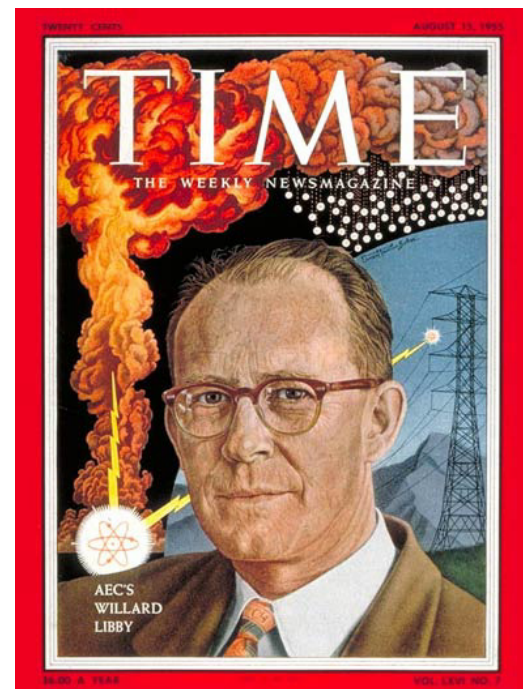


Dallo studio dei raggi catodici Thomson comprese che l'elettrone è una particella subatomica, la prima ad essere scoperta.

Nel 1912 realizzò il primo spettrometro di massa, lo strumento che consentiva di determinare il rapporto tra la massa e la carica degli ioni.

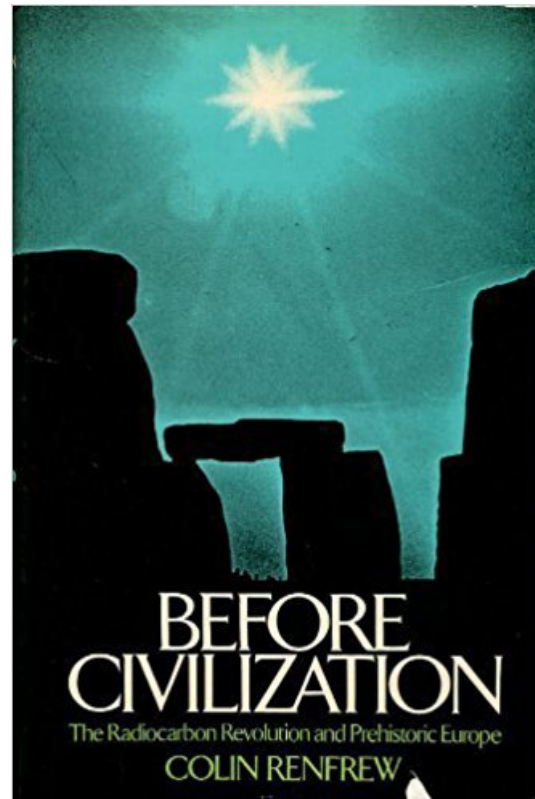
## La geochimica isotopica e la “rivoluzione del radiocarbonio”

Nel 1949 un gruppo di scienziati guidati da Willard Libby (premio Nobel per la Chimica nel 1960) sviluppo la tecnica per le datazioni radiometriche.



Le datazioni radiocarbonio hanno rivoluzionato lo studio della preistoria.

Prima che divenisse una tecnica accessibile, le datazioni erano basate fondamentalmente su due tecniche: i cambi nella forma dei manufatti nel tempo e, occasionalmente, la presenza di manufatti in contesti cronologicamente noti (ad es. il rinvenimento delle ceramiche micenee in Egitto, in contesti datati grazie a delle iscrizioni).



## 1 Introduction

The study of prehistory today is in a state of crisis. Archaeologists all over the world have realized that much of prehistory, as written in the existing textbooks, is inadequate: some of it quite simply wrong. A

# Geochimica degli isotopi radiogenici

- Non tutte le combinazioni di protoni e neutroni danno luogo a un nucleo stabile
- Generalmente i nuclei stabili hanno un numero di protoni (o numero atomico  $Z$ )  $\approx$  al numero di neutroni ( $N$ ).
- Nel nucleo esiste una tendenza dei protoni a respingersi reciprocamente.
- Esiste una forza più intensa della forza di repulsione tra protoni che agisce da 'collante' del nucleo: si tratta della **forza nucleare forte**.

# Geochimica degli isotopi radiogenici

Cosa accade quando il nucleo di un atomo diventa instabile e si trasforma (decade o trasmuta) in una configurazione più stabile?

- Si ha il decadimento dell'atomo che trasmuta in un altro atomo che a sua volta può essere stabile o radiogenico.

- Qualora vi sia una successione di decadimenti che trasmutano un atomo "genitore" in altri atomi "figli" si parla di **catena di decadimento**. L'insieme degli elementi ottenuti per decadimenti successivi costituisce una **famiglia radioattiva**.

- Il fenomeno più rilevante associato al decadimento è la **radioattività**, che può essere di origine naturale o artificiale, che è legata all'emissione di particelle con caratteristiche diverse.

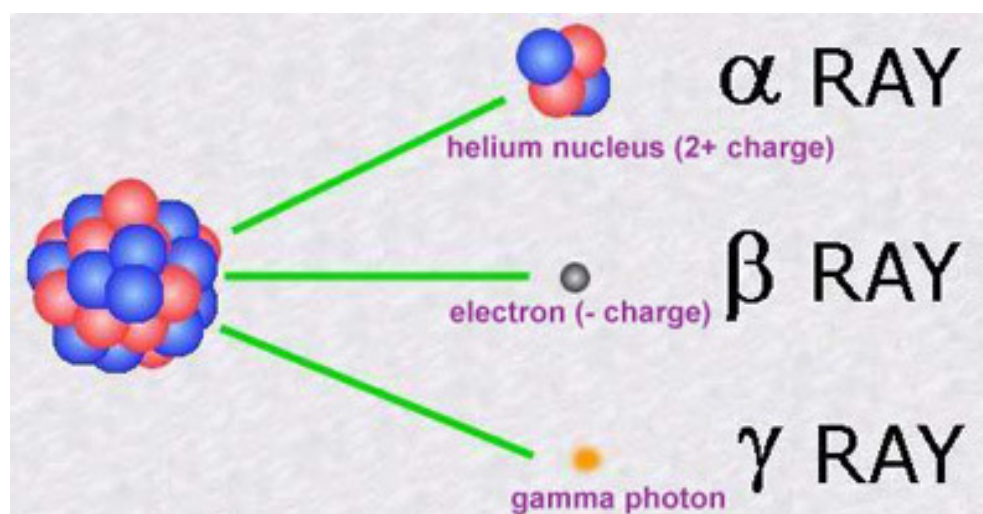
- Il decadimento nucleare ha luogo secondo dei tassi di trasformazione che seguono le **leggi del decadimento radioattivo**.

- Le **radiazioni** prodotte nel corso del decadimento radioattivo interagiscono con la materia trasferendovi energia

# Geochimica degli isotopi radiogenici

I decadimenti nucleari presentano tre classi principali (Modello di Rutherford):

- decadimento **alfa**
- decadimento **beta**
- decadimento **gamma**



Il decadimento **alfa** e il decadimento **beta** cambiano il **numero di protoni** nel nucleo e quindi il **numero di elettroni** che vi orbitano attorno > **cambiano la natura chimica** dell'atomo stesso

Il decadimento **gamma** avviene fra stati eccitati dello stesso nucleo e comporta solo la **perdita di energia**.

# Geochimica degli isotopi radiogenici

I decadimenti nucleari presentano tre classi principali (Modello di Rutherford):

- decadimento **alfa**
- decadimento **beta**
- decadimento **gamma**



Il decadimento **alfa** e il decadimento **beta** cambiano il **numero di protoni** nel nucleo e quindi il **numero di elettroni** che vi orbitano attorno > **cambiano la natura chimica** dell'atomo stesso

Il decadimento **gamma** avviene fra stati eccitati dello stesso nucleo e comporta solo la **perdita di energia**.



# Le datazioni al radiocarbonio

## Long-distance connections in the Copper Age: New evidence from the Alpine Iceman's copper axe

Gilberto Artioli , Ivana Angelini, Günther Kaufmann, Caterina Canovaro, Gregorio Dal Sasso, Igor Maria Villa

Published: July 5, 2017 • <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0179263>



# Geochimica degli isotopi radiogenici

E' possibile prevedere quando un atomo di un elemento radiogenico decadrà? **NO**

Tuttavia, dato un campione di un determinato isotopo, è possibile stimare **statisticamente** il numero di decadimenti che accadrà in un determinato intervallo di tempo mediante una **legge di decadimento** che ha un **forma esponenziale**.

Supponiamo di avere un campione di  **$N_0$  atomi**; il numero di atomi che decadranno dopo un intervallo di **tempo  $t$**  sarà dato da:

$$N_{(t)} = N_0 e^{-\lambda t}$$

Dove  $\lambda$  è la **costante di decadimento radioattivo**.

# Geochimica degli isotopi radiogenici

Ogni atomo di un elemento radiogenico “vive” per un tempo preciso prima di decadere e la **vita media**,  $\tau$ , è data dalla media aritmetica dei tempi di vita di tutti gli atomi della stessa specie.

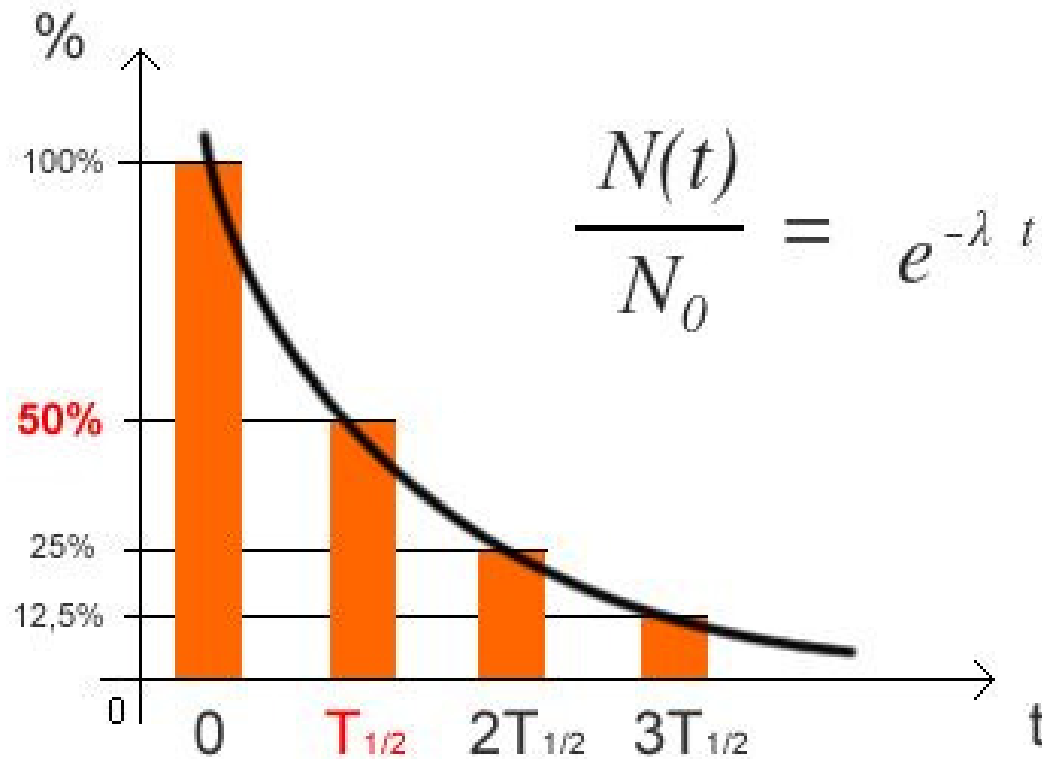
$$\tau = \frac{1}{\lambda}.$$

L'**emivita** (o **tempo di dimezzamento**)  $t_{1/2}$  è il tempo necessario a far decadere un numero di atomi pari alla metà del totale ed è legato alla **costante di decadimento**,  $\lambda$ , dalla relazione:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{\lambda}.$$

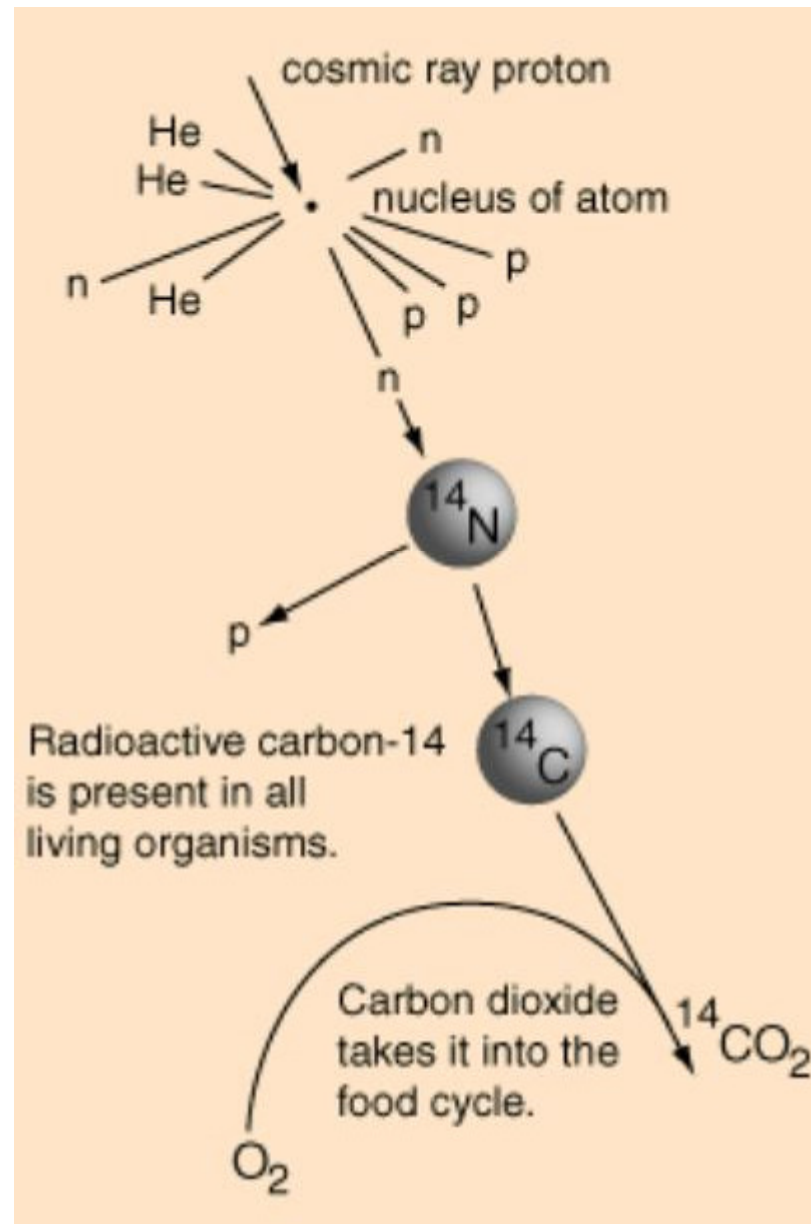
Il rapporto tra tempo di dimezzamento e vita media del radionuclide è circa 0.693.

# Geochimica degli isotopi radiogenici

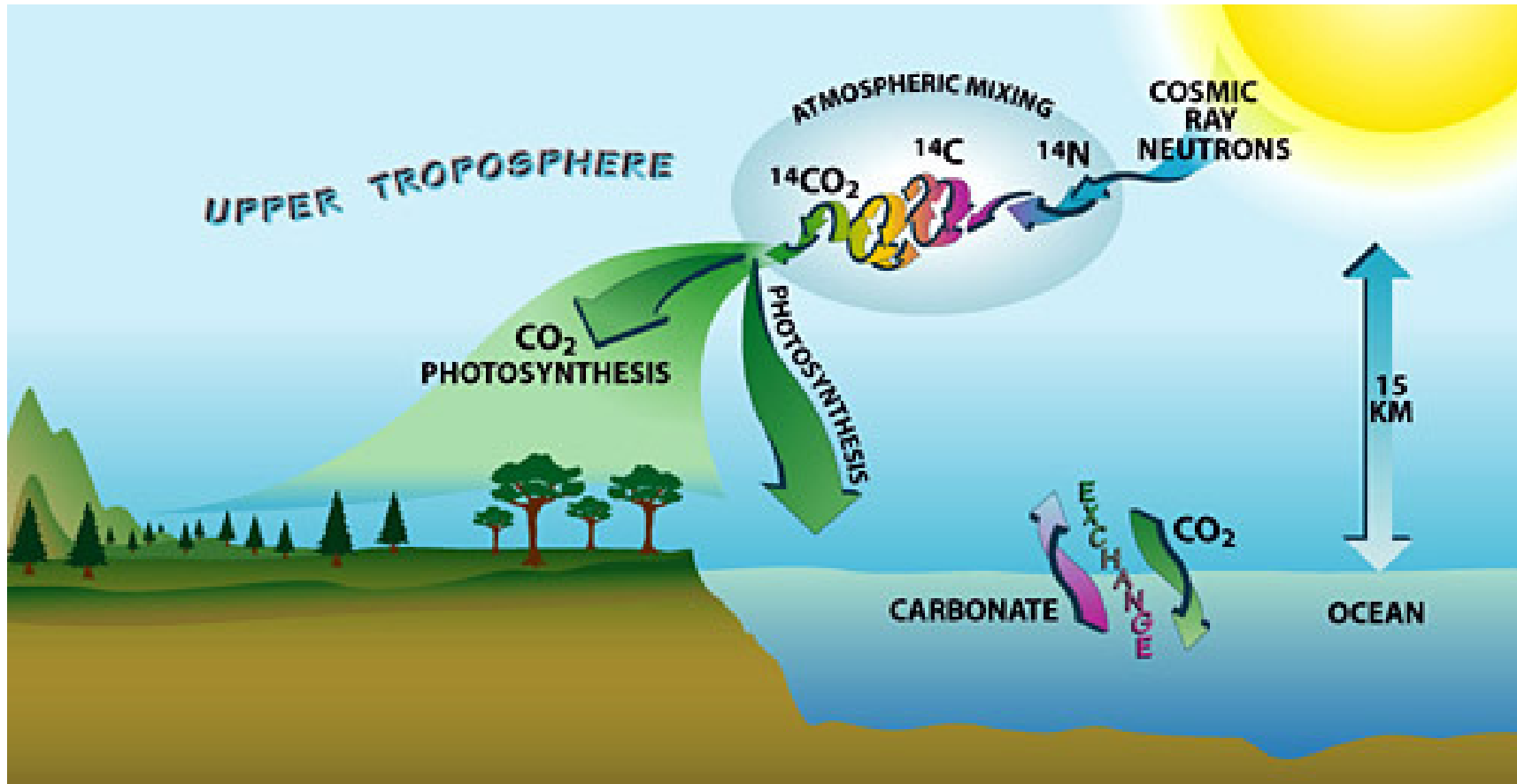


Il rapporto tra tempo di dimezzamento e vita media del radionuclide è circa 0.693.

# Le datazioni al radiocarbonio



# Le datazioni al radiocarbonio



# Le datazioni al radiocarbonio

1. Uniforme distribuzione spaziale del  $^{14}\text{C}$  nell'atmosfera
2. Esatta conoscenza della velocità di decadimento del  $^{14}\text{C}$  (tempo di dimezzamento 5730 anni).
3. Origine atmosferica del carbonio negli organismi viventi
4. Assenza di frazionamento isotopico in modo che la composizione isotopica del carbonio degli organismi viventi sia in equilibrio con quella della  $\text{CO}_2$  atmosferica
5. Assenza di carbonio estraneo nel campione (contaminazione)
6. Concentrazione costante di  $^{14}\text{C}$  in atmosfera durante tutto il periodo interessabile dalla datazione (almeno 50.000 anni)
7. Equilibrio tra la concentrazione di  $^{14}\text{C}$  di un organismo vivente e quella atmosferica (non appena il carbonio radiogenico esce dal ciclo biologico -un organismo muore- l'abbondanza del  $^{14}\text{C}$  inizia a diminuire.
8. I livelli di  $^{14}\text{C}$  possono essere misurati con livelli di accuratezza e precisione adeguati

## CONVENZIONI:

Le età al radiocarbonio sono stime espresse nei termini di parametri condivisi e riferite a standard di riferimento che definiscono **un'età convenzionale**.

# $^{14}\text{C}$ dating: conventions

Earlier, another nomenclature had been adopted in the journal *Antiquity* as a means of distinguishing between conventional (uncalibrated) and calibrated  $^{14}\text{C}$  values. It was suggested that “bp” (and “ad/bc”) be employed to designate conventional  $^{14}\text{C}$  values and “BP” and “AD/BC” be used to designate calibrated  $^{14}\text{C}$  values (Daniel, 1972; cf. Suess and Strahm, 1970). Although this approach has been used in a number of publications, it did not receive international support from the radiocarbon community (cf. Berger and Suess, 1979:xii). The current practice of *Radiocarbon* is to publish only the conventional B.P.  $^{14}\text{C}$  value as defined above. This

Radiocarbon Dating An Archaeological Perspective  
(Taylor, 1987)



Le datazioni continuano a seguire gli assunti di Libby nonostante siano esatti solo in prima approssimazione (datazione radiocarbonica convenzionale; CRA conventional radiocarbon age o uncalibrated radiocarbon age))

La datazione radiocarbonica convenzionale, non calibrata, è normalmente espressa in anni BP (Before Present, ante 1950AD) e deve essere sempre pubblicata nei lavori scientifici.

La datazione calibrata è espressa come data in anni BC (Before Christ) o AD (Anno Domini)

Il decadimento fa diminuire la concentrazione di  $^{14}\text{C}$  con una relazione:

$$c = c_0 e^{-\Delta t/\tau}$$

$C_0$  = concentrazione di  $^{14}\text{C}$  nell'atmosfera

$\Delta t$  – tempo trascorso dalla morte dell'organismo

$\tau$  – vita media del  $^{14}\text{C}$

Quindi se voglio conoscere  $\Delta t$ :

$$\Delta t = -\tau \ln(c/c_0)$$

Possibili fonti di errore e/o di contaminazione.

Le variazioni del rapporto  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  in differenti pool di riserva del ciclo del carbonio fanno sì che un calcolo dell'età di un campione effettuato direttamente dalla misura della quantità di  $^{14}\text{C}$  in esso contenuto dia spesso un risultato errato.

**Radiocarbon age estimates** are generally expressed in terms of a set of widely accepted parameters that define a ***conventional radiocarbon age***

- (i) the use of 5568 (5570) years as the  $^{14}\text{C}$  half-life even though the actual value is probably closer to 5730 years
- (ii) the direct or indirect use of a National Bureau of Standards (NBS)-distributed oxalic acid preparation
- (iii) the use of A.D. 1950 as the zero point from which to count  $^{14}\text{C}$  time;
- (iv) an assumption that  $^{14}\text{C}$  in all reservoirs has remained constant over the  $^{14}\text{C}$  time scale.

In addition, each  $^{14}\text{C}$  determination should be accompanied by an expression that provides an estimate of the ***experimental*** or ***analytical uncertainty***.

Since statistical constraints are usually the dominant component of the experimental uncertainty, this value is sometimes informally referred to as the "statistical error" or the statistical deviation.

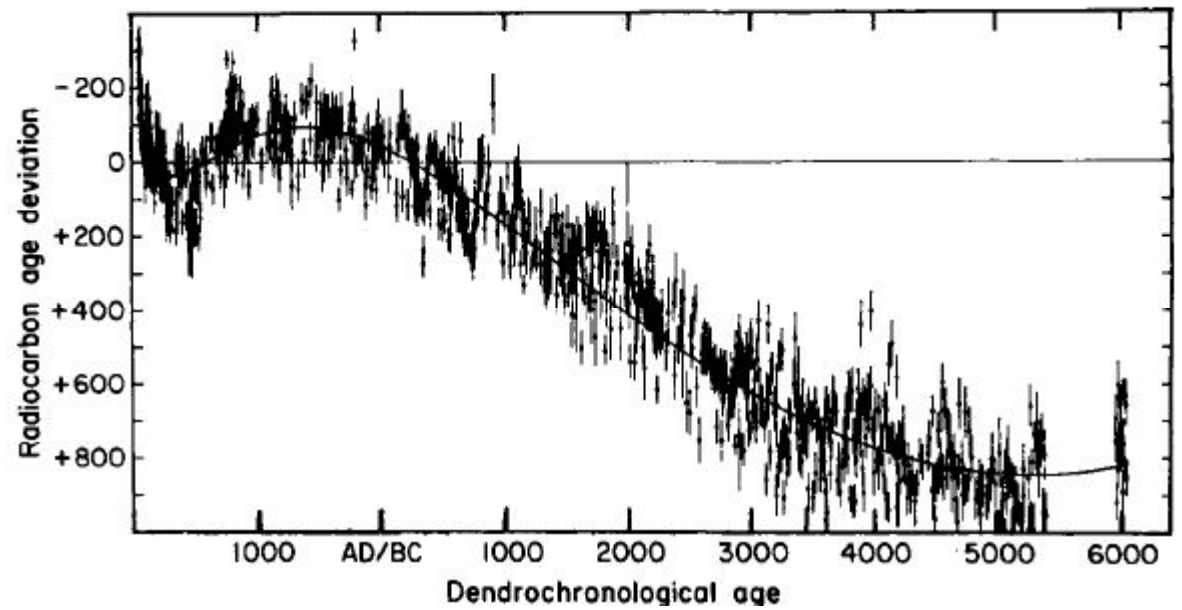
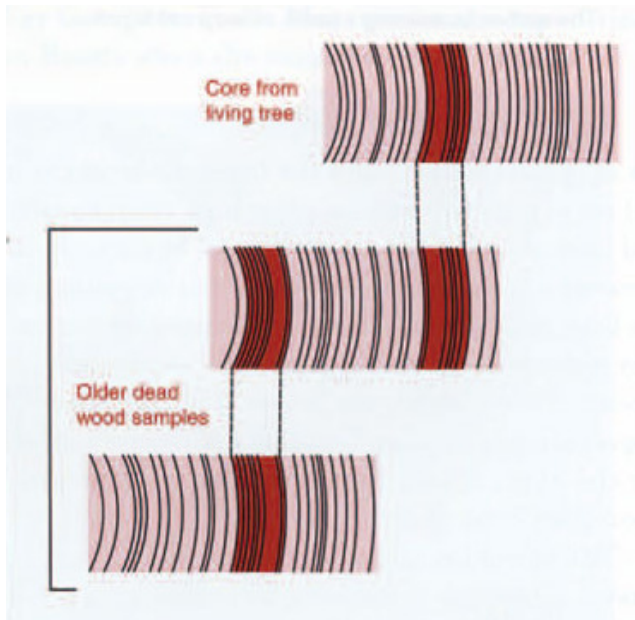
This "  $\pm$  " term is suffixed to all appropriately documented  $^{14}\text{C}$  age estimates

Radiocarbon age estimates are typically expressed in years B.P. (in some publications BP), i.e., years before the present.

When it became customary to use A.D. 1950 as 0 B.P. (avoiding what some saw as a problem of having a B.P.  $^{14}\text{C}$  value change with the passage of time), the meaning of B.P. ("before present" being the year in which the  $^{14}\text{C}$  measurement had been made) was changed to mean "before physics," i.e., before A.D. 1950

The **use of 1950 as the standard zero** point was a choice reflecting the closest date to the publication of the first  $^{14}\text{C}$  determinations in December 1949 (Arnold and Libby, 1949). Between

# $^{14}\text{C}$ dating calibration



Radiocarbon determinations interpreted in light of dendrochronologically determined equivalents are listed as **calibrated values** in **B.C.** or **A.D.** year units with the specific c approach explicitly identified.

At the 12th (1985) International Radiocarbon Conference held in Trondheim, Norway (Stuiver and Kra, 1986), it was proposed that calibrated values be expressed with the notation Cal **BP**, Cal **AD** and Cal **BC**.



# $^{14}\text{C}$ dating: major anomalies

Factors influencing accuracy and precision of individual  $^{14}\text{C}$  age estimates:

*sample composition factors* (variations in carbon isotope ratios due to contamination and fractionation effects),

*statistical and experimental factors* (constraints imposed by the nature of radioactive decay and methods of measurement),

*systemic factors* (temporal or secular variations in initial  $^{14}\text{C}$  concentrations in all samples as well as reservoir effects due to variability in initial  $^{14}\text{C}$  concentrations in different geochemical environments).

# $^{14}\text{C}$ dating: major anomalies

## Suggested Causes of Secular Variation Effects<sup>a</sup>

---

- I. Variations in rate of  $^{14}\text{C}$  production in the atmosphere
    1. Cosmic-ray flux variations through the solar system.
    2. Cosmic-ray flux modulation by solar activity.
    3. Cosmic-ray flux modulation by earth's magnetic field.
  - II. Variations in  $^{14}\text{C}$  exchange rates between carbon reservoirs and relative and total  $\text{CO}_2$  content of reservoirs
    1. Temperature variations changing  $\text{CO}_2$  solubility, dissolution rates, and residence times.
    2. Sea-level variations changing ocean circulation and  $\text{CO}_2$  capacity.
    3.  $\text{CO}_2$  assimilation variations in terrestrial biosphere in response to changes in biomass and  $\text{CO}_2$  concentration.
    4.  $\text{CO}_2$  assimilation variations in marine biosphere in response to changes in ocean temperature, salinity, nutrients, up-welling of  $\text{CO}_2$ -rich deep water, and turbidity of mixed layer of the ocean.
    5.  $\text{CO}_2$  injection rate variations into atmosphere from volcanism and other processes.
    6. Sedimentation and biological productivity rate variations in the oceans.
-

# $^{14}\text{C}$ dating: materials and methods

Nelle prime fasi di adozione del metodo, Libby (1952) raccomandava di campionare i seguenti materiali (in ordine di scelta):

- (i) carbone o materiali organici carbonizzati come "ossa combuste"
- (ii) legno ben conservato
- (iii) erbe, stoffa e torba
- (iv) corna ben conservata e strutture cheratinose (pellicce e simili)
- (v) gusci ben conservati

# $^{14}\text{C}$ dating: materials and methods

Major contaminants can be grouped into four broad categories

- (i) ***physically removable,***
- (ii) ***acid soluble,***
- (iii) ***base soluble,***
- (iv) ***solvent soluble.***

# $^{14}\text{C}$ dating: materials and methods

## Major Sources of Anomalous $^{14}\text{C}$ Values for Typical Archaeological Contexts\*

---

### I. Apparent age significantly younger than expected

1. Misidentification of sample with stratigraphic level or purported context.
2. Reworked or eroded deposits, mixing of deposits by bioturbation or geoturbation.
3. Insufficient removal of rootlets (from charcoal and bone).
4. Insufficient removal of organic decay products (humics) derived from stratigraphically higher levels.
5. Inappropriate application of reservoir correction values.
6. Careless sample storage or inappropriate sample containers (paper bags, cloth bags, cardboard boxes).
7. Unreported application of preservative produced from modern carbon source.
8. Mislabeled samples.

### II. Apparent age significantly older than expected

1. Misidentification of sample with stratigraphic level or purported context.
  2. Reworked or eroded deposits, mixing of deposits by bioturbation or geoturbation.
  3. Insufficient removal of organic decay products (humics) derived from older deposits.
  4. Mixture with fossil carbon source (i.e., asphalt, tar, lignite, coal).
  5. Insufficient removal of groundwater carbonates.
  6. Inappropriate application of reservoir correction values.
  7. Unreported application of preservative prepared from fossil carbon source.
  8. Mislabeled samples.
-

## La correzione C-13

Correzioni necessarie per gli effetti del frazionamento isotopico: la frazione di  $^{14}\text{C}$  negli esseri viventi può non essere in equilibrio con l'atmosfera.

(nel mio campione, la frazione di  $^{14}\text{C}$  residuo non dipende solo dal decadimento radioattivo (tempo trascorso dopo la morte), ma anche dal frazionamento isotopico.

Correzione mediante  $^{13}\text{C}$  (isotopo stabile), la sua variazione rispetto al valore teorico mi rivela l'entità del frazionamento isotopico.

Il  $\delta^{13}\text{C}$  ("delta-C13") la variazione (espressa in "per mille") della frazione  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  del campione in esame rispetto al carbonato di calcio fossile – ovvero dello standard internazionale VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite).

L'entità del frazionamento isotopico del  $^{14}\text{C}$  è il doppio di quella relativa al  $^{13}\text{C}$ .

Quindi, il  $^{13}\text{C}$  può essere preso come "standard interno" per stimare il grado di frazionamento isotopico che poi mi consente di correggere i valori di  $^{14}\text{C}$ .

Si parlerà quindi di correzioni per il frazionamento isotopico ("età corrette  $^{13}\text{C}$ ").

Metodo analitico: Spettrometria di Massa con Acceleratore conteggio degli atomi dei differenti isotopi del carbonio presenti nel campione.

1) Ionizzazione degli isotopi, 2) accelerazione in un acceleratore di particelle e poi separazione mediante analisi dispersiva\* (Rafter, Radiocarbon Lab).

Consistent accuracy  
Delivered on time



## Servizio di datazione al radiocarbonio

<b>Standard AMS</b> 14 giorni lavorativi o meno	€ 495
<b>Priority AMS</b> 6 giorni lavorativi o meno	€ 645
<b>Time-Guide AMS</b> 3 giorni lavorativi o meno	€ 1450
<b>RadiometricPLUS</b> 30 giorni lavorativi o meno	€ 345

### Nuovi servizi **GRATUITI** inclusi nella datazione al C14

- $\delta^{15}\text{N}$  su denti e ossa non cremati
- $\delta^{18}\text{O}$  su carbonati
- Tempo di misurazione prolungato per campioni molto piccoli
- rapporto C:N, %C e %N sul collagene osseo
- $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  su campioni d'acqua
- Cancellazione dei campioni che non possono essere datati \*



**ArcheoSciences**

Revue d'archéométrie

36 | 2012

Varia

---

## Direct $^{14}\text{C}$ -dating of Roman and late antique purple dye sites by murex shells

*Datation directe par le radiocarbone de coquillages murex provenant de teintureries de l'Antiquité romaine et tardive*

Mark Van Strydonck, Mathieu Boudin and Damia Ramis



Il pigmento si estrae dal murice comune (gasteropode)

Viene secreta da una ghiandola, come liquido vischioso di colore violaceo.

Altri nomi:

- Ostro sidonio
- Ostrum
- Porpora di Bisanzio
- Porpora di Palermo
- Porpora di Tiro
- Purpura
- Purpurina
- Tyria purpura



Colore più costoso e ricercato in epoca antica.

Colore molto resistente ai lavaggi dei tessuti.

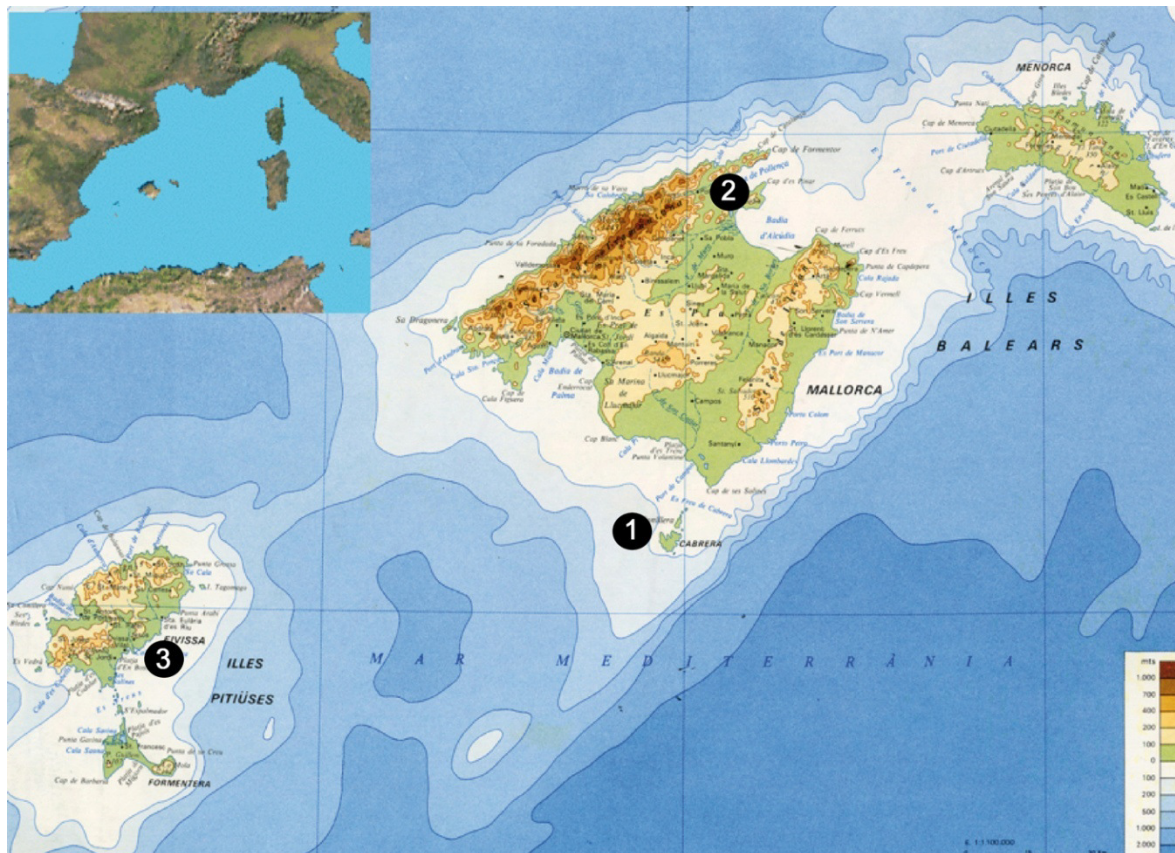
Per lungo tempo fu riservata all'uso sacerdotale e regale, in seguito venne utilizzata anche dagli aristocratici romani per abbellire le proprie vesti.

Nel VI° libro dell'Odissea (v. 53 e v. 306), a proposito di Arete, regina dei Feaci, intenta a tessere, Omero utilizza il termine *αλιπορφυρα*, cioè “porpora di mare” per distinguerla da quella a minor prezzo e di qualità inferiore ottenuta da tinte vegetali.

Plinio attesta che i “molluschi erano attirati da esche sistemate all'interno di cesti di vimini. La parte carnosa dell'animale, in cui si trova la ghiandola, era staccata dalla conchiglia e depositata in cavità scavate direttamente nel terreno. Dopo tre giorni di decomposizione, accompagnati da un odore quasi insopportabile, si procedeva a sistemare i molluschi in contenitori con acqua salata, riscaldandoli per un breve periodo. Il prodotto finale, ottenuto al termine di un processo che durava circa dieci giorni, era un liquido incolore o giallo pallido che acquistava il famoso colore violaceo solo in seguito all'esposizione al sole”



Scopo del lavoro: Until late antique times, murex shells were used for the production of true purple. Murex production sites are found all around the Mediterranean. In this paper are studied four sites from the Balearic Islands. Radiocarbon dates from **animal bones** and **charcoal** supposed to be synchronic with the **murex dye production**, are compared to direct dating of the murex shells.





Most archaeologists prefer terrestrial samples to marine samples for dating because the marine reservoir age of large parts of the world is unknown and because of the possibility of contamination.



*Murex trunculus* from purple dye production sites

## Methods:

**Collagen** from the bone samples was extracted following the Longin method (Longin, 1971) with an additional NaOH-wash. Collagen quality was tested by C:N (carbon/ nitrogen) ratio and collagen yield. A small portion of each collagen sample was transferred in duplicate into tin capsules, which were analyzed using a ThermoFinnigan delta +XL (continuous flow type) isotopic mass spectrometer, interfaced with a Flash EA1112 elemental analyzer via a ConFlo III interface. Both elements were measured together and a Helium-dilution was applied for carbon as the amount of C is much greater than the amount of N in the samples. Furthermore the visual appearance of the collagen and the amount of retrieved collagen were considered (Van Strydonck *et al.*, 2005).

## **Methods:**

Charcoal was successively washed in hot HCl (1%), NaOH (1%) and HCl (1%) (acid-alkali-acid) method and then again washed with Milli-Q water and dried (Van Strydonck *et al.*, 2010).

CO<sub>2</sub> from the organic samples (charcoal and collagen) was obtained by combustion (in the presence of CuO) and in the case of shells by extraction with phosphoric acid (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>).

## Methods

**Shells** were cleaned by removing the surface layer of the shell. **Sample quality was checked by  $\delta^{13}\text{C}$  measurements (marine samples have  $\delta^{13}\text{C} > 0$  ‰)** using a Finnigan- Mat-  $\delta$  isotopic mass spectrometer and the crystal structure was measured by XRD using a Bruker-D8. The XRD measurements are necessary because in the case of marine carbonates, contamination appears usually in the form of secondary low-magnesium calcite – the stable polymorph of calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) – and byproduct of the postmortem recrystallization or replacement of the autochthonous phase, originally in the form of high-magnesium calcite or aragonite. Depending on the nature of the depositional environment, the recrystallized phase may be contemporary in age with the original shell- $\text{CaCO}_3$  and may have even derived from it by dissolution-recrystallization reactions, or can be an exogenous contaminant of younger or older age (Magnani et al., 2007).

## Frazionamento degli isotopi del carbonio e correzione $\delta^{13}\text{C}$

The standard established for carbon-13 work was the Pee Dee Belemnite (PDB) and was based on a Cretaceous marine fossil, *Belemnitella americana*, which was from the Peedee Formation in South Carolina. This material had an anomalously high  $^{13}\text{C}:^{12}\text{C}$  ratio (0.0112372), and was established as  $\delta^{13}\text{C}$  value of zero. Use of this standard gives most natural material a negative  $\delta^{13}\text{C}$



**Table 2: Calibrated radiocarbon dates from murex shells.**

**Tableau 2 : Dates radiocarbones calibrés des coquillages de murex**

<p><b>Cala Oliver: 2050±30BP</b></p> <p>300AD (68.2%) 430AD</p> <p>240AD (95.4%) 460AD</p>	<p><b>Bóquer 401: 1980±25BP</b></p> <p>390AD (68.2%) 510AD</p> <p>340AD (95.4%) 560AD</p>
<p><b>Pou des Lleó: 2010±25BP</b></p> <p>350AD (68.2%) 460AD</p> <p>290AD (95.4%) 530AD</p>	<p><b>Cabrera PF05: 1836±12BP</b></p> <p>570AD (68.2%) 645AD</p> <p>530AD (95.4%) 680AD</p> <p><i>χ<sup>2</sup>-Test: df=2 T=3.0(5% 6.0)</i></p>
<p><b>Bóquer 501: 2063±15BP</b></p> <p>290AD (68.2%) 400AD</p> <p>250AD (95.4%) 430AD</p> <p><i>χ<sup>2</sup>-Test: df=2 T=0.3(5% 6.0)</i></p>	<p><b>Cabrera 155: 1795±18BP</b></p> <p>610AD (68.2%) 670AD</p> <p>560AD (95.4%) 700AD</p> <p><i>χ<sup>2</sup>-Test: df=1 T=2.9(5% 3.8)</i></p>

In all but one case the **terrestrial samples** were **inconsistent**.  
The **murex shells** on the other hand yielded **coherent results**.

The charcoal and the animal bones were without any doubt intrusive.

Consequently the ideal radiocarbon sampling strategy should exhibit a good equilibrium between sample quality and sample integrity.

