



ISSN/2499-5347

PAOLO DI LAZZARO

Divisione Fisica della Fusione
Centro Ricerche Frascati

PAOLA IACOMUSSI

AE Metrologia applicata e ingegneria
INRiM Torino

MARCO RICCI

Novara

ANTHONY C. ATKINSON

London School of Economics
Department of Statistics
United Kingdom

MARCO RIANI

Dipartimento Scienze Economiche e Aziendali
Centro Interdipartimentale di Statistica Robusta
Università Parma

PETER WADHAMS

Cambridge University
Department of Applied Mathematics and Theoretical Physics
United Kingdom

**REVISIONE PROPOSITIVA DEI RISULTATI DI
RADIO-DATAZIONE DELLA SINDONE DI TORINO**

RT/2020/2/ENEA



AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,
L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

PAOLO DI LAZZARO

Divisione Fisica della Fusione
Centro Ricerche Frascati

PAOLA IACOMUSSI

AE Metrologia applicata e ingegneria
INRiM Torino

MARCO RICCI

Novara

ANTHONY C. ATKINSON

London School of Economics
Department of Statistics
United Kingdom

MARCO RIANI

Dipartimento Scienze Economiche e Aziendali
Centro Interdipartimentale di Statistica Robusta
Università Parma

PETER WADHAMS

Cambridge University
Department of Applied Mathematics and Theoretical Physics
United Kingdom

REVISIONE PROPOSITIVA DEI RISULTATI DI RADIO-DATAZIONE DELLA SINDONE DI TORINO

RT/2020/2/ENEA



AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,
L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

I rapporti tecnici sono scaricabili in formato pdf dal sito web ENEA alla pagina www.enea.it

I contenuti tecnico-scientifici dei rapporti tecnici dell'ENEA rispecchiano l'opinione degli autori e non necessariamente quella dell'Agenzia

The technical and scientific contents of these reports express the opinion of the authors but not necessarily the opinion of ENEA.

REVISIONE PROPOSITIVA DEI RISULTATI DI RADIO-DATAZIONE DELLA SINDONE DI TORINO

P. Di Lazzaro, Anthony C. Atkinson, P. Iacomussi, M. Riani, M. Ricci, P. Wadhams

Riassunto

In questo rapporto passiamo in rassegna la storia, il campionamento e i risultati della datazione al radiocarbonio del tessuto archeologico noto come la 'Sindone di Torino', alla luce delle recenti analisi statistiche 'robuste' dei dati pubblicati e dei dati grezzi, questi ultimi resi disponibili solo nel 2017 dopo una richiesta legale europea nell'ambito della Legge sulla libertà di accesso agli atti amministrativi.

Le analisi statistiche evidenziano la mancata datazione di lembi di tessuto sindonico consegnati ai tre laboratori per essere datati, e anche una dipendenza, inattesa e anomala, tra l'età radiocarbonica e la posizione dei sottocampioni datati. Questo effetto sistematico è probabilmente dovuto a una contaminazione che non è stata interamente rimossa dal procedimento chimico di pulizia preliminare dei campioni prelevati.

La presenza di legami chimici anomali nei fili del campione usato per la radio-datazione è stata confermata a posteriori da analisi spettroscopiche nell'infrarosso. Non è semplice stimare l'effetto quantitativo di tali contaminanti sulla datazione al radiocarbonio.

In generale, esaminiamo il contributo delle analisi statistiche per valutare l'affidabilità dei risultati di radio-datazione della Sindone, e per progettare la corretta procedura di campionamento.

In particolare, esaminiamo se i risultati acquisiti sulla misura di radio-datazione della Sindone nel 1988 insieme ai dati statistici e spettroscopici, alla fluorescenza indotta da illuminazione ultravioletta e alle immagini al microscopio, permettono di rispondere alla domanda cruciale: ha senso datare di nuovo la Sindone? E in caso di risposta affermativa, è possibile determinare sperimentalmente se e fino a che punto l'età radiocarbonica della Sindone può essere tradotta in età da calendario, tenendo conto dell'influenza dei contaminanti?

Una ricca bibliografia di lavori originali citata nelle referenze consente al lettore di approfondire i principali elementi del puzzle scientifico posto dalla misura dell'età della Sindone, e di farsi una propria idea a riguardo.

Parole chiave: Analisi delle componenti principali; Analisi statistica dei dati; Campionamento; Datazione al radiocarbonio; Datazioni alternative; Distribuzione t di Student; Microscopia elettronica a scansione; Microscopia ottica; Radiocarbonio; Sindone; Spettroscopia infrarossa con trasformata di Fourier; Statistica robusta; Tessuti antichi; Test ANOVA.

INDICE

1. Introduzione	7
2. Analisi multidisciplinari della Sindone di Torino	8
3. Scenario, campionamento e risultati della radio-datazione della Sindone	9
4. Analisi statistica robusta dei dati ufficiali	14
5. Analisi statistica dei dati grezzi	18
6. Il modello di campionamento ottimale: un esercizio di statistica	20
7. Problemi specifici della datazione dei tessuti	21
8. Metodi di datazione alternativi	23
9. Avrebbe senso datare di nuovo la Sindone?	24
9.1 Materiale carbonizzato	24
9.2 Telo d'Olanda	25
9.3 Riserva	25
9.4 Fili della Sindone	25
10. Discussione dei risultati e ragionamenti	25
10.1 Un campione pulito di un telo inquinato	26
10.2 L'importanza di una corretta procedura di campionamento	27
10.3 L'affidabilità dell'AMS negli anni '80	27
10.4 Mancanza di tecniche di datazione alternative affidabili	28
10.5 Una nuova strategia	28
Ringraziamenti	28
Referenze citate nel testo	29

REVISIONE PROPOSITIVA DEI RISULTATI DI RADIO-DATAZIONE DELLA SINDONE DI TORINO

La science, mon garçon, est faite d'erreurs, mais d'erreurs qu'il est bon de commettre, car elles mènent peu à peu à la vérité.

Jules Verne

1. INTRODUZIONE

La Sindone di Torino è un antico telo di lino lungo 4,4 metri e largo 1,1 metri sul quale è impressa la debole impronta giallastra, in una sorta di negativo fotografico, dell'immagine frontale e dorsale di un uomo a grandezza naturale, con apparenti ferite, come se l'impronta si fosse formata mentre il tessuto era piegato longitudinalmente attorno ad un corpo umano. Le macchie di sangue sono coerenti con i dettagli della crocefissione di Gesù descritta nei Vangeli: piccole macchie di sangue sulla testa, i segni di flagello, le ferite da chiodo su piedi e polsi, e la ferita da taglio al torace destro. Sul tessuto sono evidenti diversi fori triangolari con bordi carbonizzati causati dall'incendio del 1532. Sono anche visibili numerose gore d'acqua.

Molti scienziati non ritengono opportuno discutere della Sindone, tantomeno studiarla. La principale ragione della mancanza d'interesse è la datazione al XIII-XIV secolo di un lembo periferico del tessuto ottenuta nel 1988 con una misura di radiocarbonio residuo tramite la tecnica di Spettrometria di Massa con Acceleratore (AMS) [Damon, 1989].

Il radiocarbonio (carbonio-14, ^{14}C) è un isotopo del carbonio, instabile e radioattivo. Gli isotopi stabili sono il carbonio-12 (^{12}C) e il carbonio-13 (^{13}C). Il ^{14}C si forma nella stratosfera dai neutroni dei raggi cosmici catturati dal nucleo degli atomi di azoto. L'ossidazione di ^{14}C genera anidride carbonica radioattiva $^{14}\text{CO}_2$, che si mescola con la normale anidride carbonica atmosferica $^{12}\text{CO}_2$ ed entra nel ciclo globale del carbonio. Le piante e gli animali assorbono anidride carbonica attraverso la fotosintesi e i processi metabolici. In condizioni normali, la concentrazione di ^{14}C negli organismi viventi è simile a quella nell'atmosfera. Dal momento della morte, se non intervengono fenomeni di contaminazione dall'esterno, l'organismo diventa un sistema chiuso in cui gli isotopi stabili ^{12}C e ^{13}C mantengono la loro concentrazione, mentre il numero di isotopi ^{14}C diminuisce seguendo la legge del decadimento radioattivo con tempo di dimezzamento medio pari a circa 5.730 anni. Misurando il ^{14}C residuo è possibile ottenere l'età radiocarbonica. Il calcolo dell'età vera, "calendariale", non è privo d'incertezze, perché è necessario considerare le fluttuazioni del rapporto tra ^{14}C , ^{13}C e ^{12}C nell'atmosfera a causa delle variazioni d'intensità dei raggi cosmici e del campo magnetico terrestre che li deflette, delle eruzioni vulcaniche, degli esperimenti nucleari che liberano neutroni, delle emissioni di combustibili fossili, del ciclo del $^{14}\text{CO}_2$ tra i serbatoi di carbonio atmosferici, oceanici e terrestri. Molte fluttuazioni sono tenute in conto da una curva empirica, detta *dendrocronologica*, basata sull'analisi e sul contenuto di ^{14}C degli anelli di accrescimento di alcuni alberi [Eckstein, 2001]. La stima dell'età calendariale del campione si ottiene incrociando la curva dendrocronologica con l'età radiocarbonica.

Elementi di storia e metrologia della datazione al radiocarbonio si trovano in [Currie, 2004].

La maggioranza degli scienziati e dell'opinione pubblica ritiene che la datazione al radiocarbonio sia sempre in grado di fornire una stima precisa dell'età di un reperto. Tuttavia, la datazione al radiocarbonio è solo una parte dello studio multidisciplinare di un reperto e non dovrebbe essere fatta isolatamente. A questo proposito, un anno prima della radio-datazione della Sindone, l'archeologo Meacham scrisse:

Nella recente letteratura sulla Sindone, trovo scarsa consapevolezza dei limiti del metodo ^{14}C , vedo l'urgenza di "prima datare e poi fare domande" e una generale indifferenza per la stretta collaborazione tra gli esperti sul campo e di laboratorio che è indispensabile nei progetti archeometrici. Per quanto riguarda la Sindone, archeologi, storici, ambientalisti, chimici della cellulosa e scienziati del radiocarbonio devono consultarsi prima di formulare una specifica procedura di campionamento e radio-datazione (...) La misura del ^{14}C della Sindone pone questioni complesse e l'inclusione di tutte le competenze è molto importante [Meacham, 1987].

Questo Rapporto Tecnico è strutturato come segue. Dopo un breve riassunto dei principali risultati delle analisi multidisciplinari sulla Sindone nel §2, tracciamo lo scenario, il campionamento e i risultati della datazione della Sindone nel §3. I paragrafi 4, 5 e 6 sono dedicati alle tecniche statistiche robuste applicate all'analisi dei dati pubblicati e dei dati grezzi della misura al radiocarbonio della Sindone, e ai metodi per progettare una procedura di campionamento corretta. Il §7 spiega perché la datazione dei tessuti richiede un'attenzione specifica rispetto ad altri materiali, e il §8 riassume i principali vantaggi e limiti delle tecniche di datazione alternative. Alla luce dei risultati descritti nei paragrafi precedenti, il §9 affronta due domande cruciali: *Ha senso datare di nuovo la Sindone? È possibile determinare sperimentalmente se l'età radiocarbonica della Sindone può essere tradotta in età da calendario, tenendo conto dell'influenza dei contaminanti?*

Riassunto e commenti si trovano nel §10. Una ricca bibliografia (86 citazioni) consente al lettore di approfondire i principali aspetti del puzzle scientifico della misura dell'età della Sindone, e di farsi una propria idea a riguardo.

2. ANALISI MULTIDISCIPLINARI DELLA SINDONE DI TORINO

Dopo le approfondite analisi sperimentali *in situ* sulla Sindone nel 1978, il team di scienziati sotto l'egida dello Shroud of Turin Research Project (STuRP, <https://www.shroud.com/78team.htm>), ha distribuito la seguente sintesi delle conclusioni dei loro studi alla conferenza stampa tenutasi dopo la riunione finale dell'Ottobre 1981:

Non sono stati trovati pigmenti, vernici, coloranti o macchie sulle fibrille di lino. Le analisi ai Raggi X, di fluorescenza e di microchimica sulle fibrille escludono la pittura come metodo per creare l'immagine. I risultati di fluorescenza ultravioletta e infrarossa confermano questi studi. L'analisi dell'immagine elaborata al computer tramite un analizzatore VP-8 mostra che l'immagine possiede informazioni tridimensionali univoche codificate al suo interno. La valutazione microchimica non ha indicato alcuna evidenza di spezie, oli o sostanze biochimiche note prodotte dal corpo in vita o dopo la morte.

È chiaro che c'è stato un contatto diretto della Sindone con un corpo, che spiega alcune caratteristiche come i segni di flagello, e il sangue. Tuttavia, mentre questo tipo di contatto potrebbe spiegare alcune delle caratteristiche dell'immagine dorsale, è totalmente incapace di spiegare l'immagine del volto con l'elevata risoluzione che è stata dimostrata dalla fotografia.

Il problema principale da un punto di vista scientifico è che alcune spiegazioni sostenibili dal punto di vista chimico sono precluse dalla fisica. Al contrario, le spiegazioni fisiche sono precluse dalla chimica. Per una spiegazione adeguata dell'immagine della Sindone, bisogna ottenere una spiegazione scientificamente valida dal punto di vista fisico, chimico, biologico e medico. Al momento, nonostante i nostri sforzi, questa soluzione non è stata trovata.

Inoltre, esperimenti di fisica e chimica con lino invecchiato non sono riusciti a riprodurre adeguatamente l'immagine presente sulla Sindone. C'è accordo sul fatto che l'immagine è stata prodotta da un agente che ha provocato l'ossidazione, la disidratazione e la coniugazione della struttura polisaccaride delle fibrille del lino. Tali cambiamenti possono essere replicati in laboratorio da alcuni processi chimici e fisici. Ad esempio, un simile cambiamento nei tessuti può essere ottenuto con acido solforico o calore. Tuttavia, non sono noti metodi

chimici o fisici che possano spiegare la totalità dell'immagine, e nessuna combinazione di circostanze fisiche, chimiche, biologiche e mediche spiega adeguatamente l'immagine.

Pertanto, la risposta alla domanda su come è stata prodotta l'immagine o su cosa ha prodotto l'immagine rimane un mistero. Possiamo concludere per ora che l'immagine della Sindone è di un uomo vero, flagellato e crocifisso. Non è il prodotto di un artista. Le macchie di sangue sono composte di emoglobina e danno anche un test positivo per l'albumina siero. L'immagine è tuttora un mistero e fino a quando non saranno fatti nuovi studi chimici, forse da questo gruppo di scienziati, o da altri scienziati in futuro, il problema rimane irrisolto [STuRP, 1980].

L'elenco completo dei 30 documenti e articoli scientifici pubblicati dallo STuRP è disponibile su <https://www.shroud.com/78papers.htm>. Qui segnaliamo tre articoli di rassegna firmati dai membri STuRP: [Schwalbe, 1982], [Jumper, 1984] e [Jackson, 1984].

In sintesi, le analisi STuRP, confermate da indagini successive [Fanti, 2010a], [Di Lazzaro, 2012], [Di Lascio, 2018] hanno mostrato che l'origine dell'immagine sulla Sindone rimane un problema scientifico ancora non risolto [Heller, 1981], [Pellicori, 1981], [Miller, 1981], [Di Lazzaro, 2015].

3. SCENARIO, CAMPIONAMENTO E RISULTATI DELLA RADIO-DATAZIONE DELLA SINDONE

Il 25 marzo 1983 fu comunicato che Umberto II di Savoia lasciava la Sindone in eredità al Papa Giovanni Paolo II, il quale nominò *“l'Arcivescovo pro-tempore di Torino delegato della Santa Sede per tutto ciò che concerne la conservazione e il culto della preziosa Reliquia”* [Fossati, 1996].

Nel frattempo, lo STuRP aveva inviato in Vaticano un programma dettagliato di misure per riesaminare la Sindone al fine di ottenere informazioni più accurate sulla formazione dell'immagine e l'età del telo, e per individuare le migliori condizioni per la conservazione della reliquia. Su 26 test proposti, la Pontificia Accademia delle Scienze suggerì alla Santa Sede di accettare solo il test di datazione al radiocarbonio.

Nel 1986 fu completato il cosiddetto "Protocollo del Workshop di Torino", con le seguenti decisioni:

- sette laboratori sono scelti per eseguire sulla Sindone due metodi di datazione–al radiocarbonio: il conteggio proporzionale a gas e l'AMS;
- la supervisione delle operazioni è affidata alla Pontificia Accademia delle Scienze, all'Arcivescovo di Torino, e al British Museum;
- il British Museum si impegna a fornire i campioni di controllo.

La misura del radiocarbonio è distruttiva, poiché il materiale da datare deve essere bruciato e ridotto in grafite. Il cardinale Casaroli e l'arcivescovo di Torino Ballestrero decisero di modificare il protocollo di Torino al fine di ridurre la quantità di tessuto da sacrificare. Il solo metodo AMS sarebbe stato utilizzato e solo tre laboratori erano incaricati della misura: il laboratorio per l'archeologia e la storia dell'arte, Università di Oxford; il Dipartimento di Fisica dell'Università di Arizona, Tucson, e l'Istituto federale per la fisica delle medie energie, Zurigo. Il British Museum, nella persona di Tite, era l'unico referente per la corretta esecuzione del campionamento e della datazione. Nell'ultimo incontro, tenutosi al British Museum il 22 gennaio 1988, ciascun laboratorio chiese 40 mg di tessuto come quantità minima necessaria per ottenere risultati affidabili [Gonella, 2005]. Le novità del protocollo furono riassunte da Tite in una lettera alla rivista Nature [Tite, 1988].

Le modifiche al protocollo generarono controversie. Il direttore del laboratorio di Rochester, uno dei quattro non selezionati, in una lettera a Nature criticò in 7 punti il nuovo protocollo. Il primo punto recita:

Il numero di laboratori coinvolti è stato ridotto da sette a tre. Ciò preclude la possibilità di rilevare un errore commesso nelle misure da uno o più dei tre laboratori. Come Tite sa bene, tali errori non sono rari [Gove, 1988].

Il dubbio di Gove era avvalorato dai risultati di diversi confronti internazionali di datazione radiocarbonica [Burleigh, 1986], [Johnson, 1986], [Scott, 1990], i quali avevano mostrato che alla fine degli anni '80 sia l'accuratezza sia l'affidabilità dell'AMS non erano ancora soddisfacenti [Coghlan, 1989]. Non si può negare che all'epoca l'AMS era la tecnica di datazione più nuova, e quindi meno consolidata.

Ad esempio, negli anni '80 la contaminazione dei campioni rappresentava ancora un problema nell'interpretazione dei risultati radiocarbonici, come spiegato in [Jull, 1990], e la combinazione di almeno due tecniche di radio-datazione era considerata indispensabile per ottenere risultati affidabili, d'accordo con [Johnson, 1986].

Nonostante i dubbi, il 21 aprile 1988 la Sindone fu scucita dal tessuto di sostegno (il cosiddetto "telo d'Olanda") lungo il bordo inferiore sinistro dell'immagine frontale e fu tagliata una striscia di circa 8 cm x 2 cm, adiacente al campione già rimosso da Raes (istituto di tecnologia tessile di Ghent) nel 1973 [Raes, 1976], vedi le figure 1, 2 e 3.



Figura 1. Taglio e prelievo del campione per la radio-datazione all'angolo sinistro della Sindone dalla parte dell'immagine frontale. Fotografie gentilmente concesse dal CISS, Centro Internazionale di Studi sulla Sindone, Torino.



Il singolo sito di campionamento fu scelto per minimizzare l'impatto visivo del tessuto tagliato [Riggi di Numana, 2005]. Tuttavia, l'uso di un singolo campione, anche supponendo che sia rappresentativo dell'intero tessuto, viola le normali procedure di campionamento.

Dopo aver ritagliato le parti esterne, la striscia fu divisa in 4 parti, una cosiddetta "Riserva" e tre da datare, vedi la fig. 3. Il lembo destinato ad Arizona risultò più piccolo degli altri, (39,6 mg Arizona, 52 mg Oxford e 52,8 mg Zurigo). Per fornire a ogni laboratorio una quantità di tessuto comparabile, fu ritagliata una piccola striscia di 14,1 mg dalla Riserva e data al laboratorio di Arizona, come mostrato nella fig. 3.

Il risultato della datazione fu annunciato 6 mesi dopo in due conferenze stampa tenutesi il 13 ottobre 1988 a Torino e a Londra. Il campione era datato tra il 1260 e il 1390 d.C., con un livello di confidenza del 95%.

Il rapporto scientifico ufficiale fu pubblicato appena 4 mesi più tardi nella prestigiosa rivista Nature [Damon, 1989], e le tre medie di età radiocarbonica convenzionale non calibrata *Before Present* (BP), –dove "present" si riferisce al 1950 d.C.¹– erano:

$$\text{Arizona} = 646 \pm 31 \text{ anni BP}; \text{ Zurigo} = 676 \pm 24; \text{ Oxford} = 750 \pm 30.$$

¹ La scala BP misura gli anni trascorsi dalla data che risulta dal conteggio degli atomi ¹⁴C, fino al 1950, senza tenere conto della calibrazione dendrocronologica. Ad esempio, un campione radio-datato all'anno 500 d.C. ha (1950 – 500) = 1450 anni BP. Un campione radio-datato al 400 a.C. ha (1950 + 400) = 2350 anni BP.

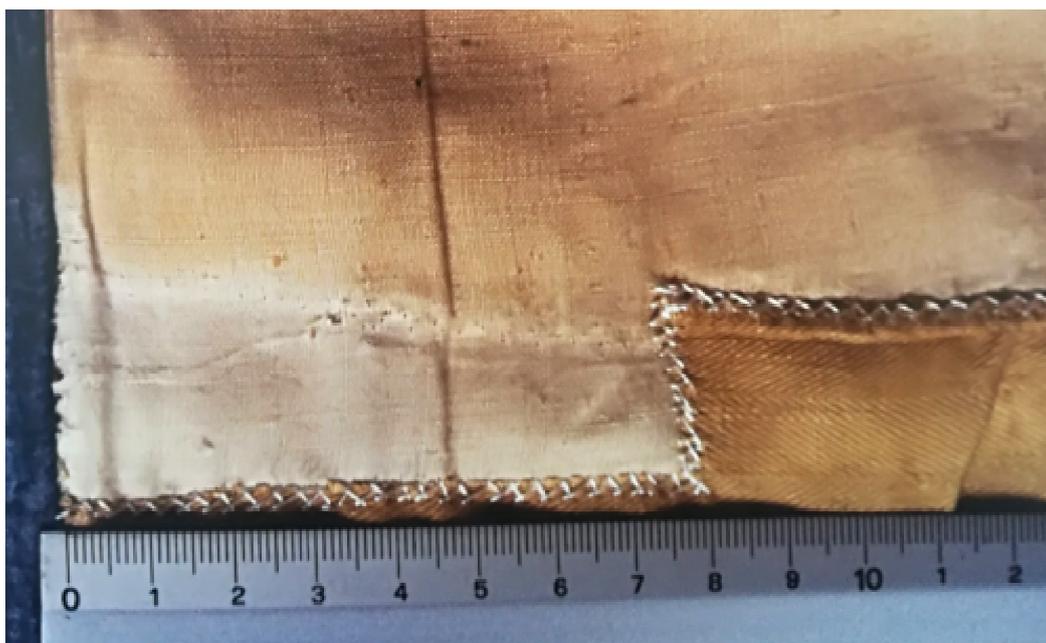


Figura 2. Bordo della Sindone (tessuto più scuro) dopo il prelievo e la cucitura sul sottostante telo d’Olanda (tessuto più chiaro). I lati del tessuto prelevato misurano circa 78 mm e 22 mm. Foto tratta da [Riggi di Numana, 2005] e modificata dagli autori.

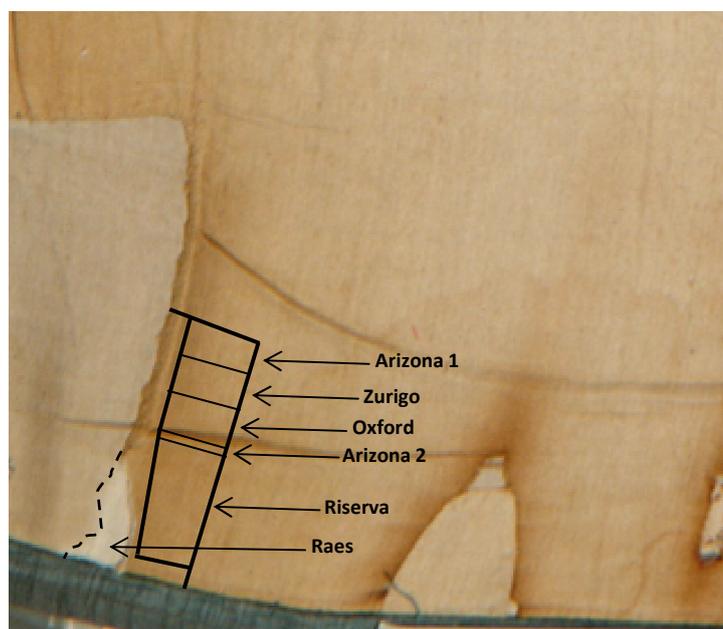
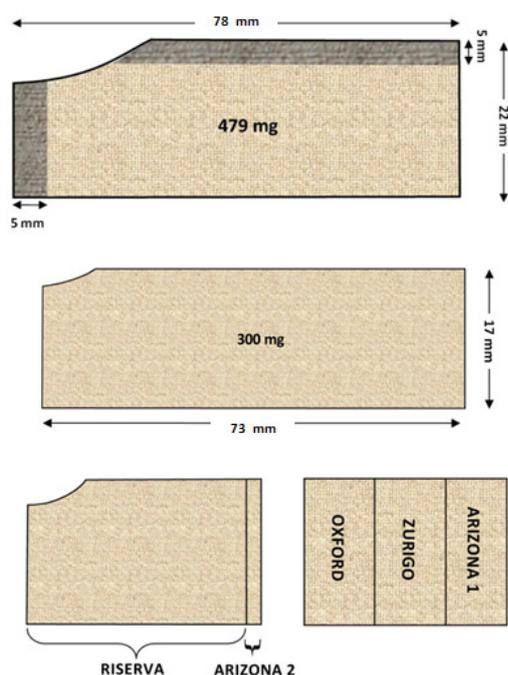


Figura 3. A sinistra: schema del campionamento della Sindone, della sua rifilatura e iniziale divisione. Il primo disegno in alto rappresenta il tessuto prelevato, vedi la fig. 2. Le parti scure sono state rifilate e scartate. Il secondo disegno è il tessuto usato per la partizione. Il terzo disegno mostra la parte ritenuta denominata "Riserva" e il campione da datare con la suddivisione fra i tre laboratori.

A destra: foto della zona angolo in basso a sinistra della Sindone precedente al prelievo, per gentile concessione di Barrie Schwartz (©1978 Barrie M. Schwartz collection, STERA Inc). Sulla foto abbiamo disegnato i contorni della striscia di tessuto prelevato per la radio-datazione e la sua suddivisione in 4 campioni dati ai 3 laboratori. Sono anche indicate la parte trattenuta come "Riserva" e il prelievo di Raes nel 1973. Notiamo che sulla zona Riserva insiste la macchia d’acqua di cui alla gora visibile a destra della foto.

La calibrazione dendrocronologica ha tradotto le età radiocarboniche BP in un doppio intervallo di età calendariale: 1262–1312 d.C. e 1353–1384 d.C. Unendo gli estremi delle curve di probabilità dei due intervalli si ottiene la finestra temporale 1262-1384 d.C. che, arrotondata ai 10 anni, fornisce il risultato annunciato.

Alcuni studiosi cercarono di valutare l'affidabilità della misura di datazione della Sindone. In questo ambito furono formulate diverse ipotesi sugli agenti potenzialmente in grado di falsare l'età radiocarbonica, tra le quali segnaliamo:

- i rivestimenti bioplastici di funghi e batteri individuati in alcune fibrille che possono aver alterato la quantità di ^{14}C perché i batteri possono digerire la cellulosa rilasciando nuovo ^{14}C [Gove, 1997];
- lo scambio isotopico a seguito dell'incendio nel 1532 [Moroni, 2000], [Alconchel, 2012];
- la presenza nel campione datato di uno o più rammendi atti a restaurare lembi prelevati o danneggiati in qualche momento della storia della Sindone [Rogers, 2005], [Brown, 2005], [Evaristo, 2011], [Bella, 2015].

La sfortunata scelta di un campione non rappresentativo del tessuto sindonico fu confermata da misure spettroscopiche e analisi statistiche. In dettaglio, le analisi FTIR (Spettroscopia Infrarossa con Trasformata di Fourier) delle fibrille tratte da tre fili del campione usato per la radio-datazione mostrano uno spettro di assorbimento molto diverso rispetto alle fibrille rimosse nel 1978 da diverse zone centrali della Sindone, suggerendo una diversa composizione chimica del campione usato per la datazione rispetto alle zone centrali del telo:

La spettroscopia FTIR dei fili usati per la datazione al radiocarbonio mostra caratteristiche e legami chimici comuni sia alle regioni con le macchie di acqua, sia a quelle del tessuto bruciato, confermando l'inadeguatezza della scelta della zona del prelievo. In che misura ciò possa aver influito sulla datazione non è ovvio. (...) Gli spettri FTIR mostrano che l'area selezionata per il campionamento del radiocarbonio è atipica e non è rappresentativa del resto della Sindone. [Adler, 2000].

Questi risultati sono stati corroborati dalla recente analisi PCA (Principal Component Analysis) applicata alle fotografie di fluorescenza da illuminazione ultravioletta (UV) eseguite nel 1978 da Vernon Miller nell'ambito delle analisi STuRP [Miller, 1981]. La PCA è una tecnica per la riduzione del numero di variabili che descrivono un insieme di dati, ed è utilizzata nell'ambito della statistica multivariata [Hotelling, 1933], [Tufféry, 2011], [Bolasco, 2014]. I risultati dell'analisi PCA delle foto di Miller mostrano che la zona di tessuto da cui è stato prelevato il campione da datare fluoresce in modo differente dal tessuto sindonico [McAvoy, 2020].

Altri dubbi sull'affidabilità dei risultati della radio-datazione della Sindone furono sollevati in tre articoli [Walsh, 2000], [van Haelst, 2000] e [van Haelst, 2010] che presentano analisi statistiche indipendenti dei dati ufficiali pubblicati in [Damon, 1989]. Queste analisi hanno evidenziato diversi problemi, fra cui la possibilità che il risultato della datazione di Arizona possa essere un *outlier*², non sovrapponibile con le misure di Zurigo e Oxford; il livello di confidenza dichiarato del 95% nell'intervallo temporale 1260-1390 non è confermato dai dati statistici; le differenze tra i dati riportati dai laboratori sia per i valori medi calcolati sia per le ampiezze di errore riportate sono statisticamente significative; la posizione del sottocampione è correlata all'età misurata, un fatto assolutamente anomalo.

Pur utilizzando metodi statistici diversi, Walsh e van Haelst arrivano alla stessa conclusione: contrariamente a quanto ipotizzato in [Damon, 1989], i campioni misurati non sono omogenei e le medie non sono compatibili fra loro. Di conseguenza, i risultati della datazione non sono affidabili e la misura dovrebbe essere ripetuta. Questi risultati non poterono essere smentiti o confermati perché i laboratori che eseguirono la radio-datazione della Sindone si rifiutarono di rendere pubblici i dati grezzi (ancora non mediati e non elaborati), inclusa la posizione di ciascun sottocampione datato. La mancata divulgazione dei dati grezzi della misura ha alimentato nuove polemiche e dubbi [Bourcier, 1995].

² Un outlier definisce, in un insieme di osservazioni, un valore statisticamente anomalo, distante dalle altre osservazioni disponibili.

I risultati statistici e spettroscopici menzionati sono stati pubblicati alcuni anni dopo la radio-datazione della Sindone. Nel frattempo, la maggior parte degli scienziati aveva accettato la datazione medievale e anche per questo motivo i risultati di van Haelst, Walsh, Adler e collaboratori ricevettero scarsa attenzione dalla comunità scientifica. Comprensibilmente, molti studiosi non erano più interessati allo studio di un falso medievale. In generale, l'interesse per la ricerca sulla Sindone diminuì drasticamente dopo la pubblicazione dell'articolo su Nature [Damon, 1989].

I riflettori sull'affidabilità della radio-datazione della Sindone si accesero di nuovo nel Maggio 2010 al workshop IWSAI di Frascati, in cui furono presentati i calcoli di analisi statistica robusta (in particolare, la combinazione di regressione multipla e tecniche avanzate per il rilevamento di anomalie) per analizzare le 387.072 possibili configurazioni della posizione (sconosciuta) dei 12 sottocampioni ufficiali [Damon, 1989] in cui sono stati suddivisi i 4 lembi, vedi la fig. 3. Queste analisi hanno permesso di determinare la posizione più probabile di ciascun sottocampione, e di giungere ai seguenti risultati [Fanti, 2010b], [Riani, 2013], che sono discussi in dettaglio nel §4:

i) il più piccolo dei due lembi della Sindone dati al laboratorio di Arizona non è stato datato;

ii) i dati pubblicati in [Damon, 1989] sono eterogenei e c'è un gradiente spaziale sistematico delle 12 misure dell'età della Sindone. In pratica, l'età di un pezzo al bordo superiore del campione è sistematicamente più giovane del pezzo adiacente. Questo effetto spaziale sistematico implica che la datazione dei sottocampioni non può essere considerata come una misura ripetuta di una singola quantità sconosciuta, che è l'assunto su cui si basa la datazione al radiocarbonio.

I risultati di Riani e coautori generarono sconcerto, perché in [Damon, 1989] non è scritto che uno dei quattro lembi di tessuto dati ai laboratori non è stato datato. Tutti davano per scontato che la datazione fosse il risultato dei conteggi ^{14}C di 4 campioni.

Sette mesi dopo, nel Dicembre 2010, Jull, direttore del laboratorio AMS di Arizona e membro del team che eseguì la datazione della Sindone nel 1988, pubblicò un articolo [Freer-Waters, 2010] in cui mostrava recenti immagini fotografiche di un pezzetto di tessuto della Sindone mai datato e ancora in possesso del laboratorio di Arizona. In seguito, Jull ha chiarito in colloqui privati [Schwartz, 2012] e in uno scambio di e-mails [Farey, 2013] che il tessuto mostrato in [Freer-Waters, 2010] è un residuo del lembo Arizona 1, e che il più piccolo dei due lembi della Sindone dati al laboratorio di Arizona (Arizona 2, vedi la fig. 3) non è mai stato datato, confermando quindi i risultati di Riani e coautori, ed è tuttora conservato da Donahue, responsabile del laboratorio di Arizona nel 1988.

La principale conseguenza dei risultati pubblicati in [Fanti, 2010b] e [Riani, 2013] è la dipendenza spaziale delle 12 età dei sottocampioni della Sindone, la quale suggerisce la presenza di contaminanti, distribuiti in modo non omogeneo, che sono sopravvissuti alla procedura di pulizia adottata prima delle misure di radio-datazione. Questi contaminanti potrebbero aver falsato i risultati delle età radiocarboniche. Notiamo che Arizona ha datato una quantità totale di lino pari a 26,55 mg [Farey, 2013], nettamente inferiore ai 40 mg considerati il minimo necessario per ottenere una datazione affidabile secondo l'opinione degli stessi delegati del laboratorio di Arizona nell'ultimo incontro a Londra, il 22 gennaio 1988 [Tite, 1988], [Gonella, 2005]. Tuttavia, non è chiaro se il ridotto peso di tessuto possa aver condizionato l'accuratezza della misura radiocarbonica di Arizona, il cui risultato potrebbe essere un *outlier* d'accordo con le analisi in [Walsh, 2000], [van Haelst, 2000] e [van Haelst, 2010].

Il successivo passo per valutare l'affidabilità dei risultati della datazione della Sindone risale al 2017, quando una richiesta legale europea di accesso agli atti amministrativi nell'ambito del *Freedom of Information Act* nel Regno Unito ha indotto il British Museum a rivelare i dati grezzi (cioè i dati non ancora mediati ed elaborati) della datazione della Sindone, dopo che per oltre 29 anni ogni richiesta di rilascio era stata rifiutata. I dati grezzi sono stati analizzati utilizzando l'analisi statistica allo stato dell'arte, e, d'accordo con il rapporto finale [Casabianca, 2019], i risultati non convalidano il livello di confidenza del 95% rivendicato in [Damon, 1989] perché i dati contengono "gravi incongruenze", come descritto in dettaglio nel §5. Inoltre, le analisi dei dati grezzi confermano i principali risultati pubblicati in [Riani, 2013].

Sottolineiamo che i risultati delle analisi statistiche di Riani, Casabianca, e collaboratori non forniscono l'età "vera" della Sindone, e a maggior ragione non suggeriscono che la Sindone sia stata il lenzuolo funebre del Gesù Nazareno. Invece, i risultati statistici mostrano che l'omogeneità dei dati in [Damon, 1989] è insufficiente, che l'ipotesi di una quantità costante di ^{14}C tra i sottocampioni analizzati dai 3 laboratori non è verificata, e pertanto la procedura di radio-datazione dovrebbe essere riconsiderata, come illustrato in dettaglio nei §4 e §5.

4. ANALISI STATISTICA ROBUSTA DEI DATI UFFICIALI

Le statistiche robuste sono metodi statistici non influenzati da valori anomali o deviazioni dai presupposti del modello. Oltre a fornire stime affidabili dei parametri cercati, la statistica robusta può identificare i valori anomali e le deviazioni dalle ipotesi del modello [Cerioli, 2009]. In questo paragrafo descriviamo l'analisi statistica robusta dei dati radiocarbonici pubblicati in [Damon, 1989] per verificare se le singole datazioni differiscono tra loro solo per effetti di natura casuale, e per determinare la posizione spaziale dei sottocampioni analizzati da ciascun laboratorio.

La tabella 1 mostra i risultati ufficiali dell'età radiocarbonica in anni BP dei 12 sottocampioni della Sindone, insieme all'errore standard dichiarato sulle singole misure [Damon, 1989].

Arizona	Datazione BP	591	690	606	701	
	Errore st.	30	35	41	33	
Oxford	Datazione BP	795	730	745		
	Errore st.	65	45	55		
Zurigo	Datazione BP	733	722	635	639	679
	Errore st.	61	56	57	45	51

Tabella 1. Età radiocarbonica convenzionale BP dei sottocampioni con gli errori standard (Errore st.) delle singole misure riportate in [Damon, 1989]. Gli errori standard forniti da Arizona escludono una fonte di errore, come spiegato nel testo.

L'errore standard è legato all'incertezza delle singole misure e permette di costruire un intervallo di confidenza. Se le singole misure (datazioni) sono distribuite in maniera normale e gli errori standard rappresentano correttamente i valori veri nella popolazione di riferimento, poiché in una distribuzione normale standard i quantili 0.025 e 0.975 sono dati dai numeri -1.96 e 1.96, abbiamo la seguente probabilità Pr:

$$\Pr\left(-1,96 < \frac{\text{Dataz. stimata} - \text{Dataz. vera}}{\text{Errore st.}} < 1,96\right) = 0,95.$$

Un intervallo di confidenza al 95% per ogni misura può essere quindi ottenuto tramite la formula:

$$\Pr(\text{Dataz. stimata} - 1,96 \text{ Errore st.} < \text{Dataz. vera} < \text{Dataz. stimata} + 1,96 \text{ Errore st.}) = 0.95.$$

Ad esempio, nel caso della prima datazione di Oxford (795 ± 65) nella tabella 1, assumendo la distribuzione normale, un intervallo di confidenza al 95% della datazione vera si può ottenere come

$$\Pr(795 - 1,96 \times 65 < \text{Dataz. vera} < 795 + 1,96 \times 65) = 0.95,$$

da cui

$$\Pr(667,6 < \text{Dataz. vera} < 922,4) = 0.95.$$

L'intervallo di confidenza al 95% comprende quindi $(922,4 - 667,6) \cong 255$ anni BP.

Dato che gli errori standard rappresentano delle stime della variabilità e possono differire dai valori veri, è opportuno sostituire la distribuzione normale con la distribuzione t di Student. In altri termini, quando la varianza della popolazione di riferimento non è nota, la media campionaria si distribuisce come una variabile

casuale t di Student. Questa distribuzione dipende dal parametro ‘gradi di libertà’ = $(n - 1)$ dove n è la dimensione campionaria. Se, d’accordo con [Damon, 1989], assumiamo una distribuzione t di Student con $(n - 1) = 5$ gradi di libertà, i quantili 0,025 e 0,975 sono dati dai numeri -2,5706 e 2,5706 e un intervallo di confidenza al 95% per la prima misura fornita da Oxford si ottiene come:

$$\Pr(795 - 2,5706 \times 65 < \text{Dataz. vera} < 795 + 2,5706 \times 65) = 0.95,$$

da cui

$$\Pr(627.911 < \text{Dataz. vera} < 962.089) = 0.95.$$

In pratica, assumendo una distribuzione t di Student con 5 gradi di libertà, l’età radiocarbonica del primo sotto-campione di Oxford nella tabella 1 è compresa fra 627,9 BP e 962,1 BP con un intervallo di confidenza al 95%, che comprende $(962,1 - 627,9) \cong 334$ anni BP, maggiore del 30% rispetto all’intervallo di 255 anni BP previsto dalla distribuzione gaussiana normale.

I calcoli statistici in [Damon, 1989] quantificano un intervallo di confidenza per ogni singolo laboratorio combinando insieme gli intervalli di confidenza delle singole datazioni all’interno di ogni laboratorio e poi un intervallo di confidenza globale combinando insieme i risultati di ogni singolo laboratorio. Per combinare correttamente i risultati dei 3 laboratori, è indispensabile che le 12 età stimate siano omogenee. In altri termini, è necessario avere 12 misure ripetute di una singola quantità sconosciuta. Per verificare se i dati legittimano l’uso di un unico intervallo di confidenza complessivo possiamo applicare la tradizionale "Analisi della varianza" (ANOVA), una raccolta di modelli statistici e procedure che permettono di comparare i dati di due o più gruppi, confrontando la variabilità interna ai gruppi con la variabilità tra i gruppi, vedi ad esempio <http://www.mathsintheair.org/wp/2016/02/analisi-della-varianza-test-anova/>.

La j -esima datazione effettuata dal laboratorio “ i ” può essere scritta tramite un modello ANOVA in funzione di una media μ_i che dipende da “ i ” e di un disturbo, trattato secondo la legge normale, moltiplicato per un fattore v_{ij} che riflette l’incertezza della misura.

Per accettare l’ipotesi nulla, ossia l’ipotesi che le medie siano uguali tra loro, bisogna verificare che le singole datazioni effettuate dai tre laboratori differiscono solo per effetti di natura casuale. A tale scopo possiamo procedere con un test di uguaglianza tra le medie in tre casi distinti:

- ✓ assumendo che tutti i v_{ij} siano uguali a 1 (ANOVA non ponderata);
- ✓ utilizzando come v_{ij} i pesi originali derivanti dagli errori delle misure pubblicati in [Damon, 1989] e riportati nella tabella 1 (ANOVA ponderata);
- ✓ utilizzando pesi modificati per Arizona, al fine di rendere i loro dati comparabili con quelle degli altri laboratori (ANOVA modificata). Infatti, come specificato in [Damon, 1989], i dati del laboratorio di Arizona non includono la deviazione dovuta al frazionamento isotopico del campione, quindi considerano solo due delle tre fonti di errore.

Il test ANOVA può essere applicato correttamente solo se la variabilità dei 3 laboratori è omogenea, è quindi necessario calcolare il test di Box per l’omogeneità delle varianze [Box, 1953]. La tabella 2 mostra i risultati dei due test Box e ANOVA applicati alle 12 misure della tabella 1.

	Non ponderata	Ponderata	Modificata
Omogeneità varianza	0,787	0,354	0,700
Differenza nelle medie	0,0400	0,0043	0,0497

Tabella 2. Livelli di significatività dei test di omogeneità delle varianze e delle medie dei tre laboratori per analisi non ponderate, ponderate e modificate, come spiegato nel testo [Riani, 2013].

La prima riga della tabella 2 fornisce i livelli di significatività per il test di Box dell’omogeneità della varianza, il quale non trova evidenza di varianze non omogenee. I livelli di significatività dei test per le medie sono riportati nella seconda riga della tabella. I test sono sempre significativi al livello del 5% che è

l'errore del test ANOVA. In altre parole, la probabilità di commettere un errore affermando che l'ipotesi nulla sia vera (errore di prima specie) è pari al 5%.

Il risultato del test basato sui pesi originali derivanti dagli errori delle misure nella tabella 1 (ANOVA ponderata) presenta un livello di significatività di 0,0043, un ordine di grandezza minore di quello delle altre analisi.

L'analisi non ponderata fornisce un livello di significatività di 0,0400, quasi uguale al valore di 0,0408 del test del χ^2 citato in [Damon, 1989], dove il basso valore p del test ANOVA è attribuito al fatto che

(...) I risultati del test χ^2 mostrano che è improbabile che gli errori citati dai laboratori per il campione della Sindone riflettano appieno la dispersione complessiva [Damon, 1989].

Questa affermazione, tuttavia, contrasta con quanto riportato nella tabella 2, perché la differenza tra le medie è sempre significativa, anche dopo aver corretto la possibile sottovalutazione dell'errore del laboratorio di Arizona.

Riassumendo, le analisi ANOVA dei risultati di datazione presentati in [Damon, 1989] mostrano:

1. Nessuna evidenza di differenze nelle varianze tra i 3 laboratori.
2. Evidenza di differenze nelle medie tra i 3 laboratori.

In altre parole, le varianze delle misure eseguite dai tre laboratori risultano omogenee, indipendentemente dall'approccio scelto per trattare i fattori di incertezza v_{ij} . Al contrario, le differenze tra le medie dei laboratori sono significative, con un errore del 5%.

Ciascun laboratorio ha datato anche tre campioni di controllo: un tessuto di lino proveniente da una tomba nubiana (XI-XII secolo d.C.), un lembo del bendaggio di una mummia egizia di Tebe (inizio del II secolo d.C.) e alcuni fili da un copricapo cerimoniale proveniente da Var, Francia (1290 - 1310 d.C.). Nessuno dei campioni di controllo ha fornito risultati di datazione controversi. Se ripetiamo l'analisi ANOVA già descritta sui tre campioni di controllo, troviamo:

1. Nessuna evidenza di differenze nelle varianze tra i 3 laboratori.
2. Nessuna evidenza di differenze nelle medie tra i 3 laboratori.

In conclusione, l'età radiocarbonica dei 12 sottocampioni ufficiali avrebbe dovuto essere uguale, perché sono parti dello stesso campione di tessuto, ma le datazioni medie non coincidono nell'ambito dei rispettivi errori. I tre campioni di controllo hanno dato risultati di datazione sostanzialmente corretti, suggerendo che i tre apparati AMS abbiano lavorato secondo le proprie specifiche. Di conseguenza, un ipotetico "effetto laboratorio" è da escludersi per il tessuto sindonico perché per i manufatti tessili di controllo le differenze di datazione non sono significative.

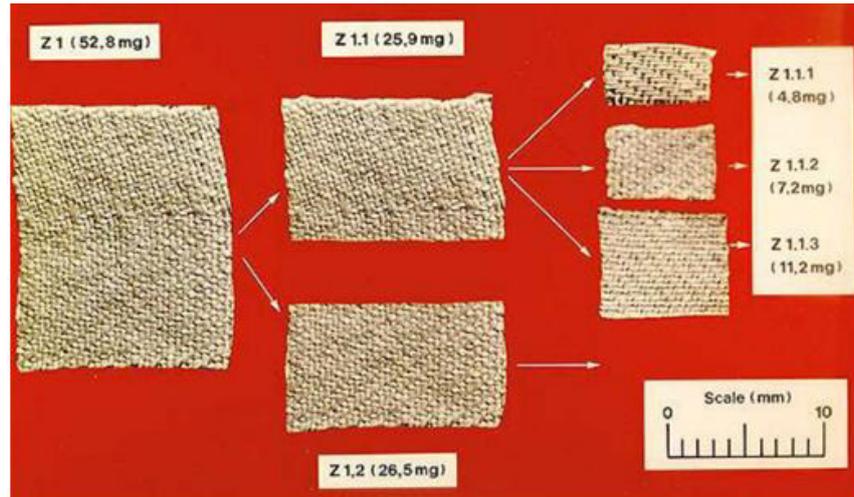
Cerchiamo di indagare le ragioni della mancanza di omogeneità dei risultati e scoprire la fonte dell'eterogeneità delle medie.

Secondo quanto riportato in [Damon, 1989] il laboratorio di Arizona ha datato 4 sottocampioni distinti, il laboratorio di Zurigo ha datato 5 sottocampioni, vedi la fig. 4, mentre Oxford ha diviso il suo pezzo in sole 3 parti. Nel §5 vedremo che questa suddivisione non è quella realmente eseguita.

In [Damon, 1989] non è chiarito come i laboratori abbiano eseguito la suddivisione dei singoli campioni da datare. In assenza di queste informazioni, Riani e coautori hanno considerato tutte le combinazioni in cui i tre laboratori possono aver suddiviso i campioni in 12 sottocampioni, trovando 96 (Arizona) \times 24 (Oxford) \times 168 (Zurigo) = 387.072 possibili configurazioni.

Per rilevare un eventuale gradiente dell'età del materiale (che potrebbe spiegare la mancanza di omogeneità delle età BP) sono stati quindi analizzati 387.072 modelli di regressione, dove la risposta è l'età stimata (come indicato nella tabella 1) e le coordinate delle due variabili esplicative sono la distanza longitudinale (orizzontale nella fig. 3 a sinistra) e la distanza trasversale (verticale nella fig. 3 a sinistra) [Fanti, 2010b], [Riani, 2013].

Figura 4. Il lembo di Zurigo fu inizialmente diviso in 2 parti: la prima parte fu suddivisa in 3 sottocampioni, mentre la seconda parte in 2 sottocampioni (questi ultimi non mostrati nella figura). Foto tratta da http://archiv.ethlife.ethz.ch/images/turin_tuch-1.jpg
 La somma dei pesi delle parti tagliate è leggermente inferiore al peso del pezzo originale, a causa del materiale perduto nel taglio.



Ricordiamo che il “test t di Student” è la differenza tra il valore stimato e il suo valore aspettato, diviso il suo errore standard. Nel nostro caso, si desidera stimare il tasso di variazione dell'età nelle direzioni longitudinale e trasversa. L'analisi statistica robusta delle 387.072 possibili configurazioni rivela che:

a) Il test t per la coordinata longitudinale è sempre negativo e significativo in tutte le configurazioni in cui Arizona ha datato solo il campione più grande dei due ricevuti (Arizona 1, vedi la fig. 3). Inoltre, risulta una relazione inaspettata e anomala, con una pendenza negativa, tra età e posizione longitudinale del campione datato.

b) La distribuzione t di Student per la coordinata trasversale non è centrata attorno allo zero (come previsto se la coordinata trasversale non avesse alcun ruolo), ma non ci sono dati sufficienti per affermare che sia significativa. L'intero campione è rettangolare con la dimensione lunga longitudinale, vedi le figure 2 e 3, e il lato minore del rettangolo è troppo piccolo perché evidenzi un trend in tale direzione, il quale, comunque, non si può escludere.

c) Tutte le configurazioni che assumono che Arizona abbia datato solo il lembo più grande (Arizona 1, vedi la fig. 3) portano a modelli di regressione coerenti, senza valori anomali, con una pendenza significativa dell'età al variare della posizione. Al contrario, le configurazioni che assumono Arizona abbia datato entrambi i lembi portano alla presenza di uno o più valori anomali nel modello di regressione e a una distribuzione bimodale con due picchi. Notiamo che il test t sulla coordinata longitudinale presenta un valore negativo per tutti i 387.072 modelli considerati, vedi [Riani, 2009] e [Riani, 2013].

Riassumendo, le configurazioni che generano una non-significatività del test t per la coordinata longitudinale sono quelle in cui il laboratorio di Arizona ha datato entrambi i lembi che gli sono stati consegnati. La probabilità che Arizona abbia datato anche il lembo più piccolo (Arizona 2, vedi la fig. 3) è molto bassa perché in questi casi si ottiene una struttura di residui con almeno un'osservazione anomala.

Le 12 datazioni fornite dai 3 laboratori non possono essere considerate come provenienti da un'unica ignota grandezza ed è quindi probabile una contaminazione del campione che ha agito in modo non uniforme, aggiungendo un effetto sistematico importante. Infatti, se applichiamo il gradiente spaziale medio delle datazioni ricavato dalla fig. 5, pari a circa 53 anni/cm, su tutti i 4,4 metri di lunghezza della Sindone, otteniamo un'età sul lato opposto pari a 22.400 anni d.C., partendo da una data ai bordi della zona radio-datata risalente al primo millennio d.C.

Ovviamente, si tratta di una mera estrapolazione perché non sappiamo se il gradiente di età del campione si mantiene costante per tutta la lunghezza della Sindone. Eppure, questo esercizio permette di capire che una variazione spaziale sistematica dell'età pari a 53 anni/cm non è trascurabile e può falsare l'età radiocarbonica in modo consistente.

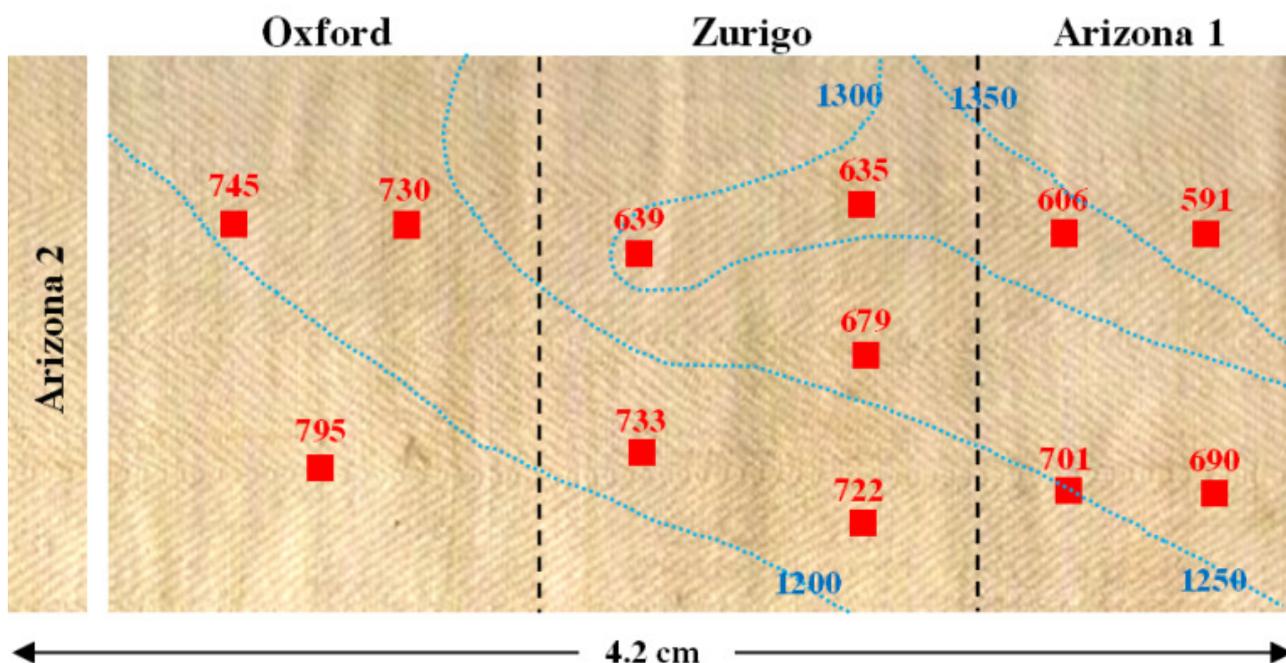


Figura 5. L'età di ciascun sottocampione dipende dalla sua posizione. A titolo esplicativo, il disegno rappresenta una delle 387.072 configurazioni delle 12 datazioni ufficiali in anni BP della tabella 1 (in rosso) che ha prodotto modelli di regressione coerenti, senza valori anomali. Le curve oblique (azzurre) rappresentano le isocrone in anni calendariali, distanti 50 anni, calcolate tramite software TopoCal 2020³. Il gradiente spaziale dell'età mediato su 3 direzioni (orizzontale basso, orizzontale alto, diagonale) è pari a circa 53 anni/cm.

La conclusione generale dell'analisi statistica robusta applicata ai dati ufficiali del 1988 è che Arizona ha analizzato solo uno dei due lembi ricevuti e che la dipendenza spaziale delle età spiega la differenza delle medie rilevate in [Damon, 1989], come recentemente confermato dalle analisi dei dati grezzi [Casabianca, 2019] descritte nel prossimo §5.

5. ANALISI STATISTICA DEI DATI GREZZI

A seguito di una richiesta legale europea nell'ambito della "Legge sulla libertà di accesso agli atti amministrativi" nel 2017 il British Museum ha finalmente reso accessibili per la prima volta i "dati grezzi" della misura di radio-datazione del 1988. Ricordiamo che i dati grezzi sono i conteggi dell'isotopo ¹⁴C e le correnti di ¹²C e di ¹³C, non ancora elaborati per ricavare i rapporti isotopici necessari a determinare l'età radiocarbonica.

Il faldone rilasciato dal British Museum consta di 711 pagine, le quali rivelano che, contrariamente a quanto riportato in [Damon, 1989], il laboratorio di Zurigo ha eseguito 4×10 misure dei 5 sottocampioni, inclusi tutti i target: la grafite standard (con concentrazione nota di ¹⁴C) per la normalizzazione, l'alluminio puro senza ¹⁴C (blank) per trovare eventuali contaminazioni nell'apparato sperimentale e per valutare il rumore di fondo, e la grafite del sottocampione della Sindone.

Oxford ha eseguito 5 datazioni, i cui risultati dettagliati non sono stati inviati al British Museum e sono tuttora sconosciuti. Oxford ha fornito al British Museum la media di due coppie di datazioni e una datazione singola, quindi abbiamo 5 misure di datazione media e 3 datazioni ufficiali (2+2+1). Il laboratorio di Arizona ha diviso il lembo 'Arizona 1' in 3 campioni di 12,39 mg, 14,72 mg e 11,83 mg. Il campione di 12,39 mg è stato conservato per eventuali controlli futuri [Freer-Waters, 2010]. Ciascuno degli altri due campioni è stato suddiviso in due parti, per un totale di 4 sottocampioni da datare, che sono stati processati separatamente e per ciascuno di essi la grafite risultante è stata radio-datata due volte, ottenendo 8 misure riportate nella tabella 3.

³ <https://www.topocal.com/>

Data	Campione	Anni BP
6 Maggio 1988	A1D(2)	606 ± 41
	A1D(2)'	574 ± 45
12 Maggio 1988	A1D(1)	753 ± 51
	A1D(1)'	632 ± 49
24 Maggio 1988	A1C(1)	676 ± 59
	A1C(1)'	540 ± 57
2 Giugno 1988	A1C(2)	701 ± 47
	A1C(2)'	701 ± 47

Tabella 3. Risultati della datazione di 8 sottocampioni del laboratorio di Arizona. In ciascuno dei giorni indicati l'età dei 2 sottocampioni è stata normalizzata con gli stessi target standard e blank.

Di conseguenza, Arizona ha fornito al British Museum 8 misure dell'età BP e non 4 come riportato in [Damon, 1989], vedi la tabella 1.

E' opportuno ricordare che già nel 1991 van Haelst aveva pubblicato le età BP medie di 8 sottocampioni datati da Arizona [van Haelst, 1991], avendo ricevuto privatamente questi dati da Leese (British Museum) la quale aveva curato l'elaborazione statistica dei dati pubblicati in [Damon, 1989]. Van Haelst aveva dimostrato che le datazioni degli 8 sottocampioni nella tabella 3 erano statisticamente eterogenee rispetto alle misure ufficiali di Oxford e allargavano l'intervallo di incertezza della datazione della Sindone [van Haelst, 1991], [van Haelst, 2011]. Queste datazioni non furono mai confermate da Arizona, ma oggi sappiamo che si tratta di dati effettivi.

Il confronto tra i dati grezzi e quelli ufficiali pubblicati in [Damon, 1989] è stato analizzato compiutamente in [Casabianca, 2019]. Gli autori hanno applicato il test parametrico ANOVA e test non parametrici (diagnosi OxCal, <https://c14.arch.ox.ac.uk/oxcal.html>) ai dati grezzi, allo scopo di determinare possibili differenze significative (sia all'interno di ciascun laboratorio che fra i 3 laboratori) tra le medie dei dati grezzi rispetto ai 12 dati ufficiali pubblicati in [Damon, 1989].

I risultati delle analisi mostrano che all'interno di ciascun laboratorio non vi sono evidenze statistiche indicative di disaccordo tra le misure originali e quelle pubblicate in [Damon, 1989]. Viceversa, quando si utilizzano i dati grezzi per controllare l'omogeneità dei risultati prodotti dai tre laboratori, entrambi gli indici di concordanza delle singole misure sono molto inferiori alla soglia richiesta, e i piccoli valori *p* del test di Ward e Wilson [Ward, 1978] mostrano che ci sono notevoli differenze tra i dati grezzi dei diversi laboratori. Queste differenze rimangono significative anche dopo aver applicato le correzioni conservative per test multipli suggerite in [Bonferroni, 1936].

In dettaglio, all'interno di ciascun laboratorio ci sono differenze tra i dati grezzi e quelli ufficiali pubblicati in [Damon, 1989], ma queste differenze non sono statisticamente significative. Viceversa, ci sono importanti differenze tra le età dei diversi laboratori, cioè l'analisi dei dati grezzi conferma che i 3 laboratori hanno prodotto età diverse, le cui differenze sono statisticamente significative. In particolare, le medie pesate delle datazioni di Arizona e di Oxford non sono omogenee, sembrano cioè appartenere a campioni di tessuto differenti, indipendentemente dalle varianze delle misure, come già rilevato in [van Haelst, 2011].

In pratica, l'analisi dei dati grezzi ha confermato l'eterogeneità delle medie ottenute dai 3 laboratori già evidenziata in [Riani, 2013]. Di conseguenza, non è corretto combinare le diverse datazioni in una singola datazione media, perché le misure dell'età della Sindone non possono essere considerate misure ripetute di una singola quantità sconosciuta, che è l'ipotesi su cui si basa la correttezza statistica dei risultati di datazione al radiocarbonio.

Queste conclusioni concordano sia con i risultati di Walsh e van Haelst menzionati nel §3 sia con i risultati di statistica robusta riassunti nel §4 riguardo alle differenze delle medie delle 12 misure ufficiali.

Ricapitolando, l'analisi dei dati grezzi nei documenti del British Museum mostra che l'ipotesi di una quantità costante di ^{14}C tra i sottocampioni analizzati dai 3 laboratori non è verificata. Di conseguenza, d'accordo con [Casabianca, 2019], la conclusione in [Damon, 1989] che "I risultati forniscono prove conclusive del fatto che il lino della Sindone di Torino sia medievale" deve essere riconsiderata.

Casabianca e coautori concludono che

L'omogeneità dei dati è carente (...) Le analisi mostrano la necessità di una nuova radio-datazione per ottenere un intervallo di età affidabile. Questo nuovo test richiede, nell'ambito di una ricerca interdisciplinare, un protocollo robusto [Casabianca, 2019].

Nel prossimo §6 forniamo le linee guida di un protocollo robusto per un corretto campionamento, in grado di fornire risultati di datazione che siano accurati e rappresentativi dell'intero tessuto.

6. IL MODELLO DI CAMPIONAMENTO OTTIMALE: UN ESERCIZIO DI STATISTICA

Uno dei maggiori problemi della datazione della Sindone è la scelta del campione. I risultati sperimentali descritti nel §3 suggeriscono che il lembo di tessuto prelevato per la datazione era non rappresentativo della Sindone, perché in qualche modo diverso, o contaminato in maniera differente, rispetto alle altre zone di tessuto.

In questo paragrafo presentiamo alcuni metodi di campionamento. Supponiamo che i campioni possano essere prelevati da diverse zone ai bordi del tessuto. È possibile adattare un modello del primo ordine in due variabili [Riani, 2013], ossia con trend lineari dell'età stimata rispetto alla distanza orizzontale e verticale. Un disegno di campionamento definito "D-ottimale" (vedi [Fedorov, 1997] e [Atkinson, 2007]) minimizza il volume della regione di confidenza per i parametri, consentendo il calcolo delle covarianze delle stime, oltre ad ottenere una riduzione della loro variabilità.

Per il modello del primo ordine, il disegno D-ottimale indica un numero uguale di campioni da ciascun angolo della Sindone [Conti, 2012]. Consideriamo il caso numericamente analogo alle misure ufficiali in [Damon, 1989]: 12 sottocampioni e 3 laboratori. Ciascuno dei 3 laboratori riceverebbe un sottocampione da ciascuno dei 4 angoli. Un vantaggio di questo approccio è che potrebbe essere incluso un termine di interazione che consente alla variazione spaziale di età in una direzione di dipendere dalla posizione nell'altra direzione. Nel caso in cui potrebbe esserci una curvatura (cioè una non linearità) nella relazione tra età e posizione, sarebbe appropriato un modello del secondo ordine, che includa anche termini quadratici in $(x_1 = \text{distanza orizzontale})^2$ e $(x_2 = \text{distanza verticale})^2$. Un disegno fattoriale del tipo 3^2 , con un'osservazione in ciascuno dei nove punti designati, è un disegno di campionamento efficiente, misurato in base al criterio dell'ottimalità D.

Disegni di campionamento ancora più efficienti possono essere ottenuti tramite una replica disuguale. Un buon disegno di campionamento a 13 punti prevede due osservazioni in ciascuno degli angoli della zona da campionare [Atkinson, 2007, tabella 12.1 a pag. 171]. Un disegno leggermente migliore prevede 14 punti, ripetendo il punto centrale [Atkinson, 2008, tabella 1] così come i punti agli angoli della zona.

Lo svantaggio di questi disegni applicati alla Sindone è il campionamento ai bordi del tessuto. Ad esempio, nei disegni di campionamento in agricoltura, generalmente non si campionano le regioni collocate ai bordi. Nel nostro caso, è più probabile che i contaminanti si concentrino ai bordi del tessuto, e il campionamento dovrebbe evitare la zona perimetrale. I disegni di campionamento a *response surface* [Box, 1963] ottengono questo obiettivo automaticamente focalizzando l'attenzione sull'errore quadratico medio della previsione quando il modello potrebbe non essere specificato correttamente.

Se la Sindone è stata contaminata, l'obiettivo del disegno di campionamento è eseguire quante più misure possibili da aree incontaminate [Sacks, 1989]. In due dimensioni il disegno di campionamento ottimale potrebbe essere realizzato dividendo concettualmente la Sindone in n righe e n colonne, creando n^2 potenziali unità da misurare. Bisogna quindi scegliere un set di n unità per la sperimentazione. La copertura spaziale si ottiene scegliendo le unità in modo tale che ce ne sia una in ogni riga e colonna. Le unità possono essere scelte a caso evitando un modello spazialmente regolare. In alternativa, il campionamento può essere scelto

da un insieme di unità che hanno alcune posizioni desiderate [Bailey, 2003]. Una volta scelte le unità da misurare, i campioni devono essere assegnati ai tre laboratori in modo randomizzato, per evitare che tutti i campioni assegnati a un laboratorio provengano da un'estremità o da un lato del tessuto, come accaduto al laboratorio di Arizona, vedi la fig. 3. La progettazione di misure in diverse posizioni spaziali è riportata in [Muller, 2007].

Fino a quando non saranno disponibili metodi di datazione meno invasivi, i campioni saranno presumibilmente prelevati ai bordi del tessuto per ridurre al minimo l'impatto visivo del prelievo. Tuttavia, anche in questo caso la discussione precedente fornisce indicazioni su un campionamento adeguato. Ad esempio, se si devono prelevare n campioni, il perimetro del materiale deve essere diviso in n intervalli di dimensioni simili. Le posizioni sono quindi selezionate in modo casuale entro ciascun intervallo, preferibilmente imponendo una distanza minima tra i campioni. Gli intervalli potrebbero essere scelti per escludere angoli o bordi del materiale quando si sospetta che queste aree siano più contaminate.

Supponiamo $n = 12$ come in [Damon, 1989]. I dodici campioni indipendenti potrebbero essere prelevati dai bordi e dalle estremità. Tuttavia, un buon disegno di campionamento dovrebbe consentire una stima interna degli effetti inter-laboratorio e casuali. Una possibilità è campionare 6 punti e dividere ciascun campione in due sottocampioni. Consideriamo il caso dei 3 laboratori della datazione del 1988: Arizona (A), Oxford (O) e Zurigo (Z). Ci sono 3 possibili coppie di combinazioni dei sottocampioni: AO, AZ e OZ, quindi ognuna può avvenire due volte, essendo la combinazione dei trattamenti (coppia di siti) eseguita a caso, evitando qualsiasi evidente schema spaziale. Il risultato è un disegno di campionamento a blocchi incompleto bilanciato con due trattamenti per blocco. Una discussione delle proprietà di tali disegni campionari si trova in [Bailey, 2008, cap. 11].

La difficile interpretazione dei risultati dell'età della Sindone evidenzia i problemi causati da un campionamento inadeguato. Gli scienziati sperimentali sono abituati, forse inconsciamente, a credere di avere sotto controllo tutte le fonti di variabilità e d'altra parte la prima edizione della Guida all'espressione dell'incertezza nella misura è stata pubblicata in tempi recenti [JCGM, 2008]. Gli statistici, viceversa, sono consapevoli della possibilità di fonti inattese di eterogeneità (qui la "variabile in agguato" della posizione del campione) che devono essere gestite da un'adeguata randomizzazione. Un esempio sono i valori troppo piccoli degli errori stimati per i dati di Arizona in [Damon, 1989]. Inoltre, anche se si riesce ad evitare tutte le possibili fonti di eterogeneità, è necessario eseguire uno studio sull'incertezza della misura ed eventuali altre variabili devono essere registrate accuratamente. La posizione di ciascun sottocampione ottenuta grazie alla statistica robusta nel §4, è un esempio.

Come discusso nel prossimo §7, non sorprende che il tessuto della Sindone si sia rivelato suscettibile di variabilità, e quindi bisognoso di un campionamento statisticamente ottimale.

7. PROBLEMI SPECIFICI DELLA DATAZIONE DI TESSUTI

La porosità dei tessuti cellulosici rende improbabile la presenza di parti vergini, che non sono mai state a contatto con materiali inquinanti. La superficie per unità di peso dei tessuti è più grande della maggior parte degli oggetti, a causa del microscopico diametro delle fibrille, dell'ordine di 20 micrometri (pari a 20 millesimi di millimetro). Ricordiamo che nel caso del lino, un singolo filo è costituito da circa 250 cilindretti chiamati fibrille. Fili e fibrille di tessuti cellulosici sono esposti e permeabili a qualsiasi contaminante liquido, gassoso e solido.

I tre laboratori hanno usato tecniche di pulizia preliminare dei campioni leggermente diverse tra loro [Damon, 1989]. Zurigo ha usato la procedura standard Acido-Alcalino-Acido (indicato come AAA) descritta nel seguito. Arizona ha pulito due sottocampioni usando la procedura AAA, e altri due sottocampioni usando HCl e detersivi commerciali prima di sottometerli a estrazione Soxhlet in etanolo. Oxford ha pulito i sottocampioni con petrolio etere prima di usare la procedura AAA e infine due dei campioni furono candeggiati in ipoclorito di sodio.

Nella procedura standard di pulizia preliminare AAA il tessuto è frantumato e poi disperso in acqua deionizzata. Segue una pulizia con acido cloridrico HCl per rimuovere eventuali carbonati che possono provenire da sepoltura o da depositi di acqua. Il trattamento acido è seguito da un lavaggio alcalino (NaOH) per rimuovere gli acidi organici secondari e la contaminazione da liquidi organici, che possono aver permeato il tessuto. Questo procedimento richiede particolare attenzione poiché i materiali più delicati si dissolvono nella soluzione alcalina. Un risciacquo con acido cloridrico finale neutralizza la soluzione e rimuove la CO₂ atmosferica che potrebbe essere stata assorbita dagli alcali. Segue il risciacquo con acqua distillata e l'essiccazione finale.

La procedura AAA è efficace per la rimozione di carbonato e acidi solubili. Tuttavia, quando sostanze estranee si infiltrano nel tessuto e formano legami chimicamente stabili con la cellulosa, le procedure di pulizia usate dai tre laboratori potrebbero non essere in grado di rompere selettivamente i legami dei contaminanti. In questo caso, è difficile distinguere il contributo di ¹⁴C estraneo da quello originariamente presente, e il conteggio complessivo di ¹⁴C aggiunge radiocarbonio esogeno a quello originale, distorcendo il risultato di datazione.

In sintesi, l'accuratezza della datazione al radiocarbonio di un tessuto dipende dalla sua età e dalla manipolazione ed esposizione ai contaminanti durante la sua storia, perché esistono sostanze inquinanti che potrebbero rilasciare ¹⁴C esogeno in grado di sopravvivere alle normali procedure di pulizia preliminare.

Queste considerazioni sono condivise da Beta Analytic, un fornitore leader di servizi di datazione al radiocarbonio, accreditato dalla ISO/IEC 17025: 2005, con garanzia della qualità, vedi <https://www.radiocarbon.com/italiano/datare-i-tessuti-con-l-AMS.htm>

Beta Analytic afferma che:

I campioni di tessuto ben conservati, con una buona struttura e non trattati con materiali conservanti generano risultati precisi. I campioni prelevati da un tessuto trattato con additivi o conservanti generano un'età radiocarbonica falsa. (...) I tessuti richiedono spesso l'estrazione della cellulosa, l'estrazione con solventi o entrambi i trattamenti, a causa della forte manipolazione.

Il presidente di Beta Analytic in una e-mail ha precisato che

Spesso, con tessuti che sono stati molto manipolati, si raccomandano trattamenti speciali come estrazioni di solventi e cellulosa. Dopo un pretrattamento acido/alcalino/acido standard, il campione è lavato in clorito di sodio in condizioni controllate (pH 3 e temperatura 70 °C). Questa procedura elimina tutti i componenti tranne la cellulosa del legno. Avremmo bisogno di almeno 100 mg di campione per questi pretrattamenti aggiuntivi. I pretrattamenti standard acido/alcalino/acido sono efficaci per la rimozione di carbonato e acidi umici solubili [Beta Analytic, 2018].

Le considerazioni di Beta Analytic dimostrano che la comunità scientifica è cosciente della criticità della pulizia preliminare dei reperti tessili, e che oggi esistono strategie efficaci per rimuovere gli inquinanti. Tuttavia noi stiamo considerando la tecnologia di radio datazione nel 1988 applicata a un tessuto molto inquinato. Infatti, lo screening al microscopio elettronico a scansione (SEM) della Sindone eseguito nel 1978 ha mostrato materiali inquinanti intimamente legati alle fibrille del tessuto sindonico [Morano, 1979].

A nostra conoscenza, la datazione della Sindone è stato uno dei primi tentativi di datare i tessuti tramite AMS dopo i deludenti risultati (4 valori anomali su 10 età radiocarboniche di 3 campioni tessili) ottenuti in un lavoro di confronto tra quattro AMS e due contatori di gas [Burleigh, 1986]. Dopo questi risultati, l'archeologo Meacham scrisse:

Le dichiarazioni citate nella letteratura rivelano una fiducia ingiustificata nella misura del radiocarbonio per fornire una data esatta per qualsiasi campione inviato in buone condizioni. Tuttavia, dubito che chiunque abbia una significativa esperienza nella datazione di campioni scavati da siti archeologici possa sottovalutare il potenziale pericolo di contaminazione e altre fonti di errore. Nessun archeologo responsabile si può fidare di una singola data, o di una serie di date su un singolo campione, per risolvere un importante problema storico, stabilire un sito o una cronologia, ecc. Nessuno scienziato responsabile affermerebbe che si può dimostrare che tutti i contaminanti sono stati rimossi e che l'intervallo di datazione prodotto per un campione contiene, senza

dubbio, la sua effettiva età. Il pubblico e molti accademici non specialisti sembrano condividere l'idea sbagliata per cui le date ottenute tramite ^{14}C sono assolute [Meacham, 1987].

Le riserve di Meacham su campionamento e contaminanti sono state confermate tre anni dopo dai risultati di un confronto internazionale che ha coinvolto 38 laboratori in tutto il mondo per datare una serie di campioni di età nota utilizzando tre tecniche indipendenti: il conteggio proporzionale a gas, l'AMS e il conteggio a scintillazione liquida. Dei 38 laboratori, solo 7 hanno prodotto risultati che gli organizzatori hanno ritenuto soddisfacenti [Scott, 1990]. Lo studio ha rilevato che le principali fonti di variabilità per i cinque laboratori AMS coinvolti erano i processi di campionamento e pulizia preliminare, cioè gli stessi problemi segnalati in [Meacham 1987] e rivelati dalle analisi statistiche dei dati ufficiali e dei dati grezzi riassunti nei §4 e §5.

Baxter, uno degli organizzatori del confronto, ha dichiarato:

I laboratori coinvolti hanno fornito in media risultati da due a tre volte meno precisi dell'intervallo di incertezza dichiarato. (...) La maggior parte degli errori citati in letteratura è dovuto a incertezze nella precisione con cui sono contati gli impulsi di radioattività dal campione, ma da questo confronto internazionale è chiaro che altre fonti di errore impreviste si verificano durante l'elaborazione e l'analisi dei campioni e che gli errori imprevisti più gravi si verificano nel pretrattamento chimico dei campioni. (...) L'AMS, utilizzato l'anno scorso da un laboratorio dell'Università di Oxford per datare la sindone di Torino, ha prodotto risultati non soddisfacenti [Coghlan, 1989].

8. METODI DI DATAZIONE ALTERNATIVI

Oltre alla difficoltà di ottenere una datazione affidabile dei tessuti descritta nel §7, la necessità di una tecnologia compatta, con costi inferiori rispetto all'AMS, ha incoraggiato diversi laboratori a sviluppare metodi di datazione alternativi, in grado di correlare l'età dei tessuti con modifiche chimiche o fisiche della cellulosa.

In questo ambito, Campanella ha proposto due distinti bio-sensori per rilevare modifiche della cellulosa a causa dell'aumento dei livelli di metilazione o di ossidazione a gruppi carbossilici dei gruppi alcolici primari [Campanella, 2010]. Calibrando i risultati con campioni di età nota, è stato possibile datare tessuti di età sconosciuta. Il metodo richiede campioni di tessuto con diametro di circa 8 mm.

Rogante e Rosta hanno proposto l'uso della diffusione di neutroni a piccolo angolo come strumento diagnostico per misurare l'anisotropia delle fibre tessili [Rogante, 2016]. Infatti, i campioni moderni possiedono anisotropia lungo l'asse delle fibre, che si perde gradualmente nei tessuti antichi, probabilmente a causa della rottura dei legami idrogeno tra le lunghe catene di cellulosa. Pertanto, dopo un'adeguata calibrazione, una misura dell'anisotropia residua potrebbe fornire una stima dell'età del tessuto. L'analisi non è distruttiva; richiede 2 o 3 cm² di tessuto.

La spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier è stata utilizzata per stabilire l'età di vecchi tessuti di lino in [Fanti, 2013]. Questa analisi non è distruttiva e richiede campioni tessili di almeno 1 cm². I campioni sono puliti con sola acqua distillata, perché la procedura AAA modifica il tessuto in modo da renderlo non analizzabile con questa tecnologia. L'assenza di una vera pulizia chimica può essere un limite. Un tessuto di lino trovato nelle tombe di Akeldama a Gerusalemme, che ha superato l'analisi visiva per l'assenza di contaminanti, si è rivelato inadatto, poiché l'ambiente relativamente umido della grotta ha accelerato il processo di deterioramento [Fanti, 2013].

Ad oggi, i metodi sopra descritti consentono di datare un tessuto con un'incertezza di alcuni secoli, cioè con una precisione assai peggiore rispetto a quella dell'AMS. In aggiunta, questi metodi si basano su modifiche chimiche o fisiche dei campioni tessili, ma la cinetica di queste modifiche è influenzata dalle condizioni ambientali e di conservazione, tra cui temperatura, umidità, ossidazione, contatto con possibili catalizzatori come acidi o basi e, infine, la presenza di microrganismi. Pertanto, questi metodi non possono fornire un orologio assoluto come il decadimento del ^{14}C che non è influenzato da temperatura, umidità e ossidazione. Al momento, metodi di datazione alternativi al radiocarbonio non sono competitivi con l'AMS.

Un diverso metodo di radio-datazione si basa sull'analisi spettroscopica di ^{14}C a elevata risoluzione spettrale [Galli, 2011], [Galli, 2016]. Si tratta di una spettroscopia ottica di elevata sensibilità applicata alle transizioni roto-vibrazionali della molecola di CO_2 nel suo spettro IR, intorno alla lunghezza d'onda di 4,5 μm . Il campione è bruciato e i gas risultanti sono raccolti in una cavità Fabry-Perot, dove il gas è raffreddato fino a 170 K. La spettroscopia con eterodina consente di rilevare il radiocarbonio fino a un livello di $^{14}\text{C}/^{12}\text{C} = 4,3 \times 10^{-14}$, ben inferiore alla naturale concentrazione $^{14}\text{C}/^{12}\text{C} \approx 1,2 \times 10^{-12}$. Questo straordinario risultato è stato reso possibile dallo sviluppo di laser a cascata quantica accordabili in frequenza spettrale e altamente stabili. Gli autori riportano una misura del rapporto $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ con una precisione del 3,5% rispetto allo stesso campione datato da AMS, con tempo di acquisizione di 1 ora, utilizzando una massa totale di carbonio nel campione di anidride carbonica di circa 70 mg. Tuttavia, misurando il ^{14}C residuo nel campione, questa tecnica soffre degli stessi problemi di contaminazione descritti nel §7.

9. AVREBBE SENSO DATARE DI NUOVO LA SINDONE?

Gran parte degli studiosi concorda che sarebbe interessante e metodologicamente informativo ripetere la datazione al radiocarbonio della Sindone. L'attuale tecnologia AMS consente di datare campioni sufficientemente piccoli in modo che l'aspetto della reliquia non sia alterato, anche campionando diversi siti. Tuttavia, qualsiasi tentativo di datare un tessuto senza conoscere le condizioni in cui è stato conservato e manipolato, comporta il rischio di ottenere un'età errata, come discusso nel §7 e nel dettaglio in [Burleigh, 1986], [Meacham, 1987], [Rogers, 2002]. Beta Analytic in <https://www.radiocarbon.com/ams-dating-textiles.htm> mette in evidenza che la datazione AMS di tessuti venuti in contatto con conservanti e additivi potrebbe fornire età falsate.

Oggi sappiamo che:

- i) la relazione anomala tra l'età del sottocampione e la sua posizione rivelata dalla statistica robusta (vedi §4 e fig. 5) suggerisce la presenza di contaminanti sopravvissuti ai trattamenti di pulizia preliminare;
- ii) l'uso di additivi e conservanti durante la storia della Sindone è molto probabile sebbene non documentato. Sappiamo per certo che il timolo è stato lasciato nel reliquiario di legno per tutto il giorno del 21 aprile 1988, quando la Sindone è stata rimossa per l'operazione di campionamento [Riggi di Numana, 2005, p. 124]. Di conseguenza, la Sindone è stata esposta ai vapori di timolo rilasciati dal legno dal 1988 fino al 1998, quando è stata spostata in un nuovo reliquiario.

L'esposizione al timolo (così come ad altri conservanti probabilmente usati in epoche più remote) potrebbe falsare una nuova misura del ^{14}C , come spiegato nel §7. Nel dettaglio, è verosimile che la reazione tra il gruppo fenolico del timolo e i gruppi idrossilici della cellulosa possa avere luogo senza che sia somministrato calore dall'esterno, perché non c'è variazione di entalpia di reazione ($\Delta H^\circ \approx 0$ kJ/mol) per composti simili nella fase condensata⁴. Pertanto, sebbene improbabile in assenza di un acido come catalizzatore, tale reazione non può essere esclusa. Di conseguenza, una nuova misura di ^{14}C della Sindone potrebbe comunque fornire un'età inattendibile a causa del ^{14}C aggiunto dai vapori di timolo nel 1988, oltre ai conservanti usati nei secoli precedenti. Dobbiamo elaborare una strategia per determinare l'influenza dei contaminanti sull'età radiocarbonica della Sindone, come descritto nel seguito.

9.1 Materiale carbonizzato.

Il 4 dicembre 1532 la Sindone subì un incendio mentre era ripiegata in un reliquiario con parti di argento. Gocce di metallo fuso caddero sulla Sindone, creando 28 buchi nel telo con bordi carbonizzati, vedi la fig. 1. Nel 1534 le suore Clarisse di Chambéry rappezzarono i buchi e cucirono un telo di lino della stessa

⁴ In una reazione condotta a pressione costante, la variazione di entalpia ΔH° è pari al calore di reazione: le reazioni esotermiche hanno $\Delta H^\circ < 0$, quelle endotermiche $\Delta H^\circ > 0$. Trascurando le variazioni di entropia il cui contributo è piccolo alle temperature ordinarie, le reazioni esotermiche possono avvenire in maniera spontanea, mentre quelle endotermiche richiedono l'acquisizione di calore dall'esterno. $\Delta H^\circ \sim 0$ vuol dire che la reazione è termodinamicamente permessa e potrebbe avvenire senza che le venga fornito calore (o un'altra forma di energia) dall'esterno.

dimensione sul rovescio della Sindone, allo scopo di rinforzare la tenuta meccanica. Questo telo di sostegno divenne noto come il “telo d’Olanda”.

La possibilità di datare il materiale carbonizzato della Sindone fu discussa durante il Workshop di Torino (vedi §3) e i partecipanti concordarono che era meglio non usare i fili carbonizzati come campioni per la datazione, a causa del possibile scambio isotopico con i prodotti di combustione volatile che avrebbe potuto alterare la percentuale relativa di ^{14}C , ^{13}C e ^{12}C nel tessuto carbonizzato [Meacham, 2000], [Alconchel, 2012]. Questa scelta era condivisibile nel 1986, quando vi era la convinzione di ottenere una datazione certa della Sindone. Oggi, consapevoli delle difficoltà, osserviamo che un confronto tra le età radiocarboniche del tessuto carbonizzato e dei fili della Sindone potrebbe fornire informazioni sul ruolo di un eventuale scambio isotopico provocato dall’incendio del 1532 [Moroni, 2000]. Inoltre, la datazione del tessuto carbonizzato potrebbe fornire informazioni sulla distribuzione spaziale dei contaminanti precedenti all’incendio nel 1532. Infatti, da una parte i fili bruciati provengono da diversi punti della Sindone, e d’altra parte sono meno porosi dei fili intatti, quindi hanno una minore probabilità di essere contaminati. Di conseguenza, ci aspettiamo che gli inquinanti presenti sui fili carbonizzati siano in gran parte quelli accumulati fino all’incendio del 1532.

9.2 Telo d’Olanda.

La datazione del telo d’Olanda, confrontata con la datazione di altre parti della Sindone, potrebbe fornire informazioni sulla presenza di contaminanti (non rimossi dalla pulizia standard) dal 1534, quando il telo fu cucito lungo il perimetro sulla Sindone, fino al 2002, quando fu rimosso definitivamente durante i lavori di restauro. Infatti, ci aspettiamo una radio-datazione compatibile con il XVI secolo. Se la datazione fornisce un periodo diverso, potrebbe indicare che i contaminanti sopra descritti sono sopravvissuti alle procedure di pulizia preliminare. In alternativa, conoscendo la sua età, il telo d’Olanda può essere usato come benchmark per trovare il migliore trattamento di pulizia preliminare che fornisca una datazione affidabile, dimostrando quindi di poter rimuovere in modo omogeneo ed efficace gli inquinanti aggiunti dal 1534 al 2002.

9.3 Riserva.

La datazione di fili della cosiddetta Riserva, vedi la fig. 3, se confrontata con le datazioni in [Damon, 1989], può fornire informazioni sull’effetto del materiale estraneo veicolato dalle gore di acqua. Infatti, come evidenziato nella didascalia della fig. 3, sulla Riserva insiste la macchia d’acqua i cui contorni sono ben visibili. Allo stesso scopo potrebbe essere usato il campione Arizona 2, tuttora ritenuto da Donahue, direttore del laboratorio di Arizona nel 1988, in quanto è stato ritagliato dalla Riserva [Riggi di Numana, 2005], vedi la fig. 3.

9.4 Fili della Sindone.

La datazione di fili della Sindone prelevati da zone esterne all’immagine e in siti lontani sia da macchie d’acqua sia da aree bruciate, confrontata con le età radiocarboniche sopra elencate, può fornire, informazioni sull’effetto dell’intera contaminazione della Sindone accumulata finora.

Singolarmente, nessuna delle datazioni dei fili carbonizzati, del telo d’Olanda, della Riserva e dei fili della Sindone può essere considerata una stima affidabile dell’età della Sindone. Viceversa, il loro confronto in analisi multivariata può fornire informazioni quantitative sull’influenza della maggior parte delle contaminazioni che possono influenzare la radio-datazione: scambio isotopico, contaminanti prima del 1532 e loro distribuzione spaziale nel telo, contaminanti dal 1534 al 2002, contaminanti dalla tessitura del tessuto della Sindone fino ad oggi, materiale estraneo veicolato dalle macchie d’acqua. Questi dati sono di fondamentale importanza per pianificare una misura che tenga conto del *bias* da contaminazione, adoperi un trattamento di pulizia ad hoc [Beta Analytic, 2018] e quindi decidere se ha senso datare nuovamente la Sindone tramite AMS.

10. DISCUSSIONE DEI RISULTATI E RAGIONAMENTI

Nonostante la Sindone di Torino sia uno degli oggetti archeologici più studiati al mondo, il risultato complessivo delle indagini scientifiche offre più domande che risposte. Da un lato, non conosciamo un

meccanismo credibile per la formazione dell'immagine corporea, vedi il §2. D'altra parte, la tecnologia AMS degli anni '80 non ha fornito una datazione certa e affidabile del tessuto di lino sindonico, come discusso nei precedenti paragrafi.

Esiste un consenso diffuso tra la maggior parte degli specialisti e dei non addetti ai lavori, per cui la datazione al radiocarbonio è in grado di misurare l'età di un reperto in modo accurato. Tuttavia, nel caso specifico della radio-datazione della Sindone del 1988, tenendo conto:

- dell'errata procedura di campionamento della Sindone discussa nei §3 e §6 e dei dati spettroscopici FTIR del campione datato, i quali mostrano che la zona di tessuto da cui è stato ritagliato il lembo datato era atipica e non rappresentativa del tessuto della Sindone [Adler, 1996], [Adler, 2000];

- della difficoltà di rimuovere il ^{14}C estraneo dai tessuti la cui manipolazione ed esposizione a fonti di contaminazione durante la loro storia non è nota, vedi il §7;

- dei risultati delle analisi statistiche eseguite sui dati sia ufficiali sia grezzi descritti nei §4 e §5, che rivelano l'eterogeneità delle medie delle età radiocarboniche, tali da renderle inaffidabili, verosimilmente a causa di contaminazioni che non sono state completamente rimosse dalle procedure di pulizia preliminare,

possiamo affermare che l'età della Sindone è un enigma scientifico ancora non risolto. Ribadiamo, a scanso di equivoci, che le analisi statistiche non forniscono l'età "vera" della Sindone. Le analisi mostrano che i dati in [Damon, 1989] sono disomogenei, che l'ipotesi di una quantità costante di ^{14}C tra i sottocampioni analizzati non è verificata, e pertanto la procedura di radio-datazione del 1988 non ha fornito un'età radiocarbonica affidabile. La sfida odierna è elaborare una strategia scientifica che consenta di quantificare il bias introdotto dagli inquinanti non completamente rimossi, oppure da altre fonti di eterogeneità quali, ad esempio, lembi di tessuto aggiunti per restaurare il telo sindonico.

Per concludere, commentiamo cinque punti di discussione menzionati nei paragrafi precedenti.

10.1 Un campione pulito di un telo inquinato.

Le immagini di uno dei campioni conservati dal laboratorio di Arizona e analizzato in [Freer-Waters, 2010] mostrano un tessuto pulito, con modeste quantità di materiali estranei. Questa osservazione concorda con una lettera del referente del laboratorio di Zurigo, dove è scritto

... tutti i campioni sono stati esaminati microscopicamente al fine di rilevare e rimuovere il materiale estraneo presente. Nel nostro caso, tale materiale non è stato scoperto. (...) Abbiamo anche provato sperimentalmente che nessuno dei nostri campioni era contaminato. [Wölfli, 1988].

Le fotografie realizzate con microscopio ottico e SEM del campione dato ad Oxford, in <https://archdams.arch.ox.ac.uk/?c=1203&k=1bc90a8b> confermano l'assenza di inquinamenti apprezzabili.

Al contrario, diverse analisi mostrano che le fibre e i fili della Sindone sono fortemente inquinati da minerali, frammenti carboniosi, mucillagini, muffe, spore, acari, funghi, che si trovano tipicamente nei tessuti di lino molto antichi, come quelli risalenti al primo secolo d.C. trovati nelle cave del Mar Morto [Müller, 2006] e quelli delle mummie egizie. Ad esempio, le analisi SEM delle fibre della Sindone eseguite nel 1978 hanno mostrato

...abbondanti depositi di materiale inquinante estraneo ma intimamente connesso con le singole fibre del tessuto. Questo tipo di sporco non si trova nei filati di lino recenti. Il confronto con fili provenienti da una mummia egizia fornita dal Museo Egizio di Torino ha dato un complesso ultrastrutturale sovrapponibile a quello dei fili della Sindone. [Morano, 1979].

Recenti analisi SEM delle fibre della Sindone in [Fanti, 2015] hanno confermato gli abbondanti depositi di inquinanti osservati in [Morano, 1979].

In questo ambito, i risultati di microscopia ottica e SEM delle fibrille di lino di una copia della Sindone risalente al 1653 [Bruni, 2019] rivelano un livello di pulizia simile alle fibre del campione datato da Oxford. Questo confronto suggerisce una possibile ragione della mancanza di inquinamento apprezzabile nel campione datato: forse esso includeva un tessuto di lino aggiunto allo scopo di restaurare uno dei lembi prelevati dalla Sindone da parte dei Savoia nel corso dei secoli, per vari motivi, tra cui la rimozione di parti

danneggiate, il rituale per la duplicazione mistica della Sindone e il dono di piccoli lembi del telo sindonico a regnanti e ospiti [Evaristo, 2011].

Questa ipotesi è corroborata dalle analisi dei fili dal sito del radiocarbonio in [Rogers, 2005] e dai dati spettroscopici FTIR per il campione datato, vedi [Adler, 1996] e [Adler, 2000]. Inoltre, lo spessore del sottocampione non datato di Arizona è pari a 0,25 mm [Freer-Waters, 2010], nettamente inferiore allo spessore medio di 0,39 mm del lembo Riserva della Sindone nella fig. 3 (spessore minimo 0,34 mm, massimo 0,43 mm [Vercelli, 2010]). Questa macroscopica differenza di spessore suggerisce la presenza di un tessuto estraneo nel campione datato da Arizona.

Tuttavia, è opportuno ricordare che l'esperta tessile Flury-Lemberg, curatrice del restauro della Sindone nel 2002, non ha osservato discontinuità o rammendi visibili a occhio nudo nella zona adiacente al prelievo [Flury-Lemberg, 2007]. Eppure, sia i legami chimici rivelati dalla tecnologia FTIR [Adler, 2000] sia l'analisi PCA delle immagini di fluorescenza UV dell'area del campione prelevato [McAvoy, 2020] mostrano che l'area del campionamento del radiocarbonio è atipica e non è rappresentativa del resto della Sindone.

L'apparente pulizia dei campioni datati non implica che i contaminanti siano assenti. Infatti, le analisi statistiche robuste dei dati ufficiali [Riani, 2013] dimostrano che esiste una relazione, inattesa e anomala, tra l'età radiocarbonica e la posizione dei sottocampioni datati, vedi la fig. 5, come discusso in dettaglio nel §4. Questo effetto sistematico è probabilmente dovuto a una contaminazione disomogenea che non è stata completamente rimossa dalle procedure di pulizia preliminare dei campioni.

Recentemente, in [Walsh, 2020] è stata proposta l'ipotesi che i diversi trattamenti di pulizia effettuati dai 3 laboratori (vedi §7) possano aver rimosso in diversa misura i contaminanti, provocando un gradiente spaziale di contaminazione residua che potrebbe spiegare almeno in parte l'anomala relazione fra l'età radiocarbonica e la posizione dei sottocampioni datati, come mostrato nell'esempio della fig. 5.

Ad oggi, non è possibile determinare in modo quantitativo l'influenza sull'età radiocarbonica di questi contaminanti invisibili, non completamente rimossi dalle procedure di pulizia. A tal proposito, come discusso nel §7, Beta Analytic mette in guardia: "*I campioni prelevati da tessuti a contatto con additivi o conservanti forniranno una falsa età radiocarbonica*".

10.2 L'importanza di una corretta procedura di campionamento.

Il campione del tessuto della Sindone è stato ritagliato da un unico sito, vedi le figure 1 e 2. Questa infelice scelta è stata giustificata dalla necessità di minimizzare l'impatto visivo del tessuto rimosso [Riggi di Numana, 2005]. In generale, l'uso di un singolo campione non rispetta le normali procedure di campionamento, perché espone al rischio che il campione sia non rappresentativo del materiale da datare. Come già accennato, la natura atipica della zona di tessuto da cui è stato prelevato il campione radio-datato è stata confermata ex-post da misure spettroscopiche [Adler, 1996], [Adler, 2000], da osservazioni al microscopio [Rogers, 2002], [Rogers, 2005] e dall'analisi PCA delle immagini fotografiche di fluorescenza da illuminazione UV [McAvoy, 2020].

L'analisi di più campioni da diverse aree del campione consente di ridurre al minimo il problema della rappresentatività. In una nuova misura di datazione, è indispensabile progettare una procedura di campionamento corretta. Nel §6 abbiamo descritto alcune procedure atte a ridurre le fonti di eterogeneità.

10.3 L'affidabilità dell'AMS negli anni '80.

I confronti internazionali delle procedure e dei risultati di radio-datazione durante gli anni '80 [Burleigh, 1986] hanno evidenziato problemi impreveduti nella pulizia preliminare di campioni tessili. Questi problemi hanno generato risultati scarsamente affidabili in media: 4 valori anomali su 10 misure di età radiocarbonica di 3 tessuti. Alla fine degli anni '80 sono stati ottenuti risultati inadeguati in un altro confronto internazionale di datazione radiocarbonica: su 38 laboratori, solo 7 hanno prodotto risultati che gli organizzatori consideravano soddisfacenti [Scott, 1990]. Lo studio ha rilevato che le principali fonti di variabilità e incertezza delle misure con AMS erano i processi di campionamento e di pulizia preliminare.

Da una parte, la scarsa affidabilità delle prestazioni AMS negli anni '80 non sorprende, perché a quel tempo l'AMS era la tecnologia di datazione più recente, e quindi la meno consolidata. La combinazione di

almeno due tecniche di datazione era considerata indispensabile per ottenere un buon livello di affidabilità dei risultati di datazione [Johnson, 1986]. D'altra parte, secondo quanto riportato in [Damon, 1989], la datazione dei campioni di controllo non ha fornito risultati controversi e possiamo quindi dedurre che i tre impianti AMS di Arizona, Oxford e Zurigo hanno lavorato secondo le loro specifiche, come discusso nel §4. Questa è una conferma indiretta che i problemi di affidabilità della datazione della Sindone non dipendono dagli apparati AMS, ma sono stati causati dalle procedure di campionamento e di pulizia preliminare, come previsto in [Meacham, 1987] e riscontrato sperimentalmente nei confronti internazionali citati [Burleigh, 1986], [Scott, 1990].

10.4 Mancanza di tecniche di datazione alternative affidabili.

I metodi di datazione alternativi al radiocarbonio sviluppati finora non sono ancora ben assestati. I loro risultati sono meno affidabili e hanno un'incertezza assai peggiore della datazione radiocarbonica tramite AMS, come discusso nel §8. Il metodo innovativo più promettente in termini di precisione dei risultati si basa sempre sul ^{14}C , misurato con metodi ottici [Galli, 2016]. Tuttavia, misurando il ^{14}C nel campione, questa tecnica soffre degli stessi problemi di contaminazione che affliggono l'AMS, già descritti nel §7.

10.5 Una nuova strategia.

Come menzionato nel §9, la Sindone è stata esposta a sostanze conservanti durante la sua storia, e tali sostanze sono potenzialmente in grado di aggiungere ^{14}C estraneo difficile da rimuovere, il quale può falsare i risultati di una nuova misura di radio-datazione. Di conseguenza, abbiamo proposto una strategia basata sul confronto dell'età radiocarbonica dei seguenti campioni: fili carbonizzati della Sindone, telo d'Olanda, Riserva, fili esterni all'immagine dalla zona centrale della Sindone. L'analisi comparata delle loro età radiocarboniche e di eventuali eterogeneità spaziali può fornire informazioni selettive sull'effetto di vari tipi di inquinamento non rimossi dai trattamenti di pulizia preliminare, causati dallo scambio isotopico, dai contaminanti prima del 1532, dai contaminanti dal 1534 fino al 2002, dai contaminanti totali (dalla creazione del telo della Sindone fino ad oggi), e della loro distribuzione spaziale sul telo. Questi test radiocarbonici effettuati secondo le linee proposte nel §9 permetterebbero di valutare se e fino a che punto l'età radiocarbonica della Sindone può essere affidabile.

Sia il telo d'Olanda, sia i fili carbonizzati sono stati separati dalla Sindone dopo i lavori di restauro nel 2002 e sono conservati nell'arcivescovado di Torino, insieme con la parte trattenuta nel 1988 denominata Riserva [Vercelli, 2010, cap. 1]. Pertanto, il loro uso non avrebbe alcun impatto sulla Sindone.

RINGRAZIAMENTI

Gli autori ringraziano Giorgio Bracaglia, Emanuela Marinelli, Joe Marino e Yves Saillard per aver fornito lettere e documenti, alcuni dei quali inediti, utili a ricostruire correttamente il contesto storico e le complesse circostanze della datazione al radiocarbonio della Sindone.



Uno degli autori, PDL, è riconoscente a Remi van Haelst che nel 2010 gli ha inviato fotografie a stampa, documenti e fogli di calcolo concernenti la datazione della Sindone.

Grazie a Daniele Murra per l'aiuto nel calcolo delle curve isocrone della figura 5.

Un doveroso ringraziamento va ai membri del Comitato Scientifico Internazionale del CISS, che hanno incoraggiato la stesura di questo rapporto sin dalla riunione annuale tenutasi a Chambéry nel Maggio 2018.

REFERENZE CITATE NEL TESTO

- Adler, A.D. (1996). Updating recent studies on the Shroud of Turin, *Archaeological Chemistry: Organic, Inorganic and Biochemical Analysis*, **625**. ACS, A.V. Orna ed., Ch. 17, pp. 223-228.
- Adler, A.D., Selzer, R., Deblase, F.J., (2000). Further spectroscopic investigations of samples of the Shroud of Turin, *Proceedings of the 1998 Dallas Shroud Symposium*, M. Minor ed. <https://www.shroud.com/pdfs/ssi43part9.pdf>
- Alconchel Pecino, F., (2012). A possible hypothesis for correcting the radiocarbon age of the Shroud of Turin, *Scientific Research and Essays* **7**, pp. 2624–2640.
- Atkinson, A.C., Donev, A.N., Tobias, R.D., (2007). *Optimum experimental designs, with SAS*. Oxford University Press.
- Atkinson, A.C., Tobias, R.D., (2008). Optimal experimental design in chromatography, *Journal of Chromatography A* **1177**, pp. 1–11.
- Bailey, R.A., (2008). *Design of Comparative Experiments*, Cambridge University Press.
- Bailey, R.A., Nelson, P.R., (2003). Hadamard randomization: a valid restriction of random permuted blocks, *Biometrical Journal* **45**, pp. 554–560.
- Bella, M., Garlaschelli, L., Samperi, R., (2015). There is no mass spectrometry evidence that the ¹⁴C sample from the Shroud of Turin comes from a medieval invisible mending, *Thermochimica Acta* **617**, pp. 169-171.
- Beta Analytic, (2018). Comunicazione via e-mail del 25 Giugno 2018.
- Bolasco, S., (2014). *Analisi multidimensionale dei dati. Metodi, strategie e criteri d'interpretazione*, Carocci. Capitoli 4 e 6.
- Bonferroni, C.E., (1936). Teoria statistica delle classi e calcolo delle probabilità, *Pubblicazioni del Reale Istituto Superiore di Scienze Economiche e Commerciali di Firenze*
- Bourcier de Carbon, P., (1995). Bilan du Symposium Scientifique international de 1989, *Actes du symposium scientifique international Rome 1993*, A. Upinsky ed. pp. 17-19.
- Box, G.E.P., (1953). Non-normality and tests on variances. *Biometrika* **40**, pp. 318–335.
- Box, G.E.P., Draper, N.R., (1963). The choice of a second-order rotatable design, *Biometrika* **50**, pp. 335–352.
- Brown, J.L., (1985). Microscopical investigation of selected Raes threads from the Shroud of Turin. <https://www.shroud.com/pdfs/brown1.pdf>
- Bruni, S., Cellamare, C.M., Di Lazzaro, P., Gessi, A., Marghella, G., Stante, L.A., (2019). Analysis of an archaeological linen cloth: the shroud of Arquata, *Radiation Physics and Chemistry*. Pubblicato on line, doi: 10.1016/j.radphyschem.2019.03.052
- Burleigh, R., Leese, M.N., Tite, M.S., (1986). An intercomparison of some AMS and small gas counter laboratories, *Radiocarbon* **28**, pp. 571-577.
- Campanella, L., (2010). Two archaeometric methods for cellulosic textile finds using enzymatic test, *Proceedings IWSAI*, P. Di Lazzaro ed. (ENEA) pp. 263-266. www.acheiropoietos.info/proceedings/CampanellaWeb.pdf
- Casabianca T., Marinelli E., Pernagallo G., Torrisi B., (2019). Radiocarbon dating of the Turin Shroud: new evidence from raw data, *Archeometry* **61**, pp. 1223-1231.
- Ceroli, A., Perrotta, D., (2009). Quando lo statistico sente puzza di bruciato <http://old.sis-statistica.org/magazine/spip.php?article133>
- Coghlan, A., (1989). Unexpected errors affect dating techniques, *New Scientists* **1684** p. 26
- Conti, P.L., Marella D., (2012). *Campionamento da popolazioni finite: Il disegno campionario*, UNITEXT/Collana di Statistica e Probabilità Applicata, Springer.
- Currie, L.A., (2004). The remarkable metrological history of radiocarbon dating *J. Research National Institute Standard Technology* **109**, pp. 185-217.

- Damon, P.E., Donahue, D.J., Gore, B.H., Hathaway, A.L., Jull, A.J.T., Linick, T.W., Sercel, P.J., Toolin, L.J., Bronk, R.C., Hall, E.T., Hedges, R.E.M., Law, I.A., Perry, C., Bonani, G., Trumbore, S., Wölfli, W., Ambers, J.C., Bowman, S.G.E., Leese, M.N., Tite, M.S., (1989). Radiocarbon dating of the Shroud of Turin, *Nature* **337** pp. 611-615.
- Di Lascio, A., Di Lazzaro, P., Iacomussi, P., Missori, M., Murra, D., (2018). Investigating the color of the blood stains on archaeological cloths: the case of the Shroud of Turin, *Applied Optics* **57**, pp. 6626-6631.
- Di Lazzaro, P., Murra, D., Nichelatti, E., Santoni, A. Baldacchini, G., (2012). Superficial and Shroud-like coloration of linen by short laser pulses in the vacuum ultraviolet *Applied Optics* **51** pp. 8567-8578.
- Di Lazzaro, P., Murra, D., (2015). A ray of light on the Shroud of Turin, *Proceedings international conference Fiat Lux*. www.academia.edu/17639320/
- Di Lazzaro, P., (2016). Qualche ragionamento scientifico elementare sulla datazione della Sindone di Torino tramite C-14, <https://www.academia.edu/25550887>
- Eckstein, D., (2001). *Manuale di dendrocronologia per archeologi* (Museo Civico di Rovereto, LXXXVIII pubblicazione)
- Evaristo, C., (2011). *The untold story of the holy Shroud* (Regina Mundi Press I.C.H.R.). Alcuni brani rilevanti si possono leggere in <https://shroudstory.com/2014/05/20/documented-pieces-removed-from-the-shroud/>
- Fanti, G., Botella, J.A., Di Lazzaro, P., Heimbürger, T., Schneider, R., Svensson, N., (2010a). Microscopic and macroscopic characteristics of the Shroud of Turin image superficiality *Journal of Imaging Science and Technology* **54**, pp. 040201-(8)
- Fanti, G., Crosilla, F., Riani, M., Atkinson, A.C., (2010b). A robust statistical analysis of the 1988 Turin Shroud radiocarbon dating results, *Proceedings IWSAI*, P. Di Lazzaro ed. (ENEA) pp. 249-254. www.acheiropoietos.info/proceedings/RianiWeb.pdf
- Fanti, G., Baraldi, P., Basso, R., Tinti, A., (2013). Non-destructive dating of ancient flax textiles by means of vibrational spectroscopy, *Vibrational Spectroscopy* **67**, pp. 61-70.
- Fanti, G., (2015). Optical features of flax fibers coming from the Turin Shroud, *SHS web of Conference*, vol. 15 0004 (EDP Science), edited by B. Barberis, F. Lattarulo, P. Di Lazzaro, D. Petri https://www.shs-conferences.org/articles/shsconf/pdf/2015/02/shsconf_atsi2014_00004.pdf
- Farey, H., (2013). Estratto da una e-mail ricevuta da A.J.T. Jull. <https://shroudstory.com/2013/04/30/special-request-from-hugh-farey/#comment-32944>
- Fedorov, V.V., Hackl P., (1997). *Model-Oriented Design of Experiments*. Lecture Notes in Statistics 125. New York: Springer Verlag.
- Flury-Lemberg, M. (2007). The invisible mending in the Shroud, the theory and the reality, British Society for the Turin Shroud Newsletter, **65**. <https://www.shroud.com/pdfs/n65part5.pdf>
- Fossati, L., (1996). La donazione della Sindone alla Santa Sede, <http://www.sindone.info/FOSSATI5.PDF>
- Freer-Waters, R., Jull, A.J.T., (2010). Investigating a dated piece of the Shroud of Turin, *Radiocarbon* **52**, pp. 1521-1527.
- Galli, I., Bartalini, S., Borri, S., Cancio, P., Mazzotti, D., De Natale, P., Giusfredi, G., (2011). Molecular gas sensing below parts per trillion: radiocarbon-dioxide optical detection, *Physical Review Letters* **107**, pp. 270802.
- Galli, I., et al. (10 autori), (2016). Spectroscopic detection of radiocarbon dioxide at parts-per-quadrillion sensitivity, *Optica* **3**, pp. 385-388.
- Gonella, L., (2005). Storia degli avvenimenti connessi alla datazione della S. Sindone, in *Il giorno più lungo della Sindone* Fondazione 3M Edizioni pp. 28-87.
- Gove, H.E., (1988). Radiocarbon-dating the Shroud, *Nature* **333**, p. 110.
- Gove, H.E., Mattingly, S.J., David, A.R., Garza Valdez, L.A., (1997). A problematic source of organic contamination of linen, *Nuclear Instruments Methods Phys. Res. B* **123**, pp. 504-507.
- Heller, J.H., Adler, A.D., (1981). A chemical investigation of the Shroud of Turin, *Canadian Society of Forensic Science Journal* **14**, pp. 81-103.

Hotelling, H., (1933). Analysis of a complex of statistical variables into principal components. *Journal of Educational Psychology* 24, pp. 417–441, e pp. 498–520.

Jackson, J.P., Jumper, E.J., Ercole, W.R., (1984). Correlation of image intensity on the Turin Shroud with the 3-D structure of a human body shape, *Applied Optics* 23, pp. 2244-2270.

JCGM, Joint Committee for Guides in Metrology (2008). *100:2008 Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement*.
https://ncc.nesdis.noaa.gov/documents/documentation/JCGM_100_2008_E.pdf

Johnson, R., Stipp, J., Tamers, M., Bonani, G., Suter, M., Wölfli, W. (1986). Archaeologic sherd dating: comparison of thermoluminescence dates with radiocarbon dates by Beta counting and accelerator techniques. *Radiocarbon*, 28, pp. 719-725.

Jull, A.J.T., Donahue, D.J., Toolin, L.J. (1990). Recovery from tracer contamination in AMS sample preparation, *Radiocarbon* 32, pp. 84-85.

Jumper E.J., Adler, A.D., Jackson, J.P., Pellicori, S.F., Heller, J.H., Druzik, J.R., (1984). A comprehensive examination of the various stains and images on the Shroud of Turin, *Archaeological Chemistry III: ACS Advances in Chemistry* 205 (American Chemical Society, Washington), pp. 447-476.

McAvoy, T., (2020). Image processing applied to UV photo of the Shroud of Turin which includes the radiocarbon test area, *Scientific research and essay*. In stampa.

Meacham, W., (1987). Radiocarbon measurement and the age of the Turin Shroud: possibilities and uncertainties, in *Turin Shroud: the image of Christ? Proceedings of Symposium and Exhibition of Photographs*, W. Meacham ed. pp. 41-56.

Meacham, W., (2000). Thoughts on the Shroud ¹⁴C debate, in *International scientific symposium on The Turin Shroud. Past, present, future*, S. Scannarini, P. Savarino eds. (Sindon n. 13, Effatà, Torino), pp. 441-454.

Miller, V.D., Pellicori, S., (1981). Ultraviolet fluorescence photography of the Shroud of Turin, *Journal of Biological Photography* 49, pp. 71-85.

Morano, E., (1979). Aspetti ultrastrutturali al microscopio elettronico a scansione di fibre della Sindone di Torino, in *La Sindone e la Scienza* (Edizioni Paoline) pp. 201-204 e pp. 379-384.

Moroni, M., (2000). The age of the Shroud of Turin, in *International scientific symposium on The Turin Shroud. Past, present, future*, S. Scannarini, P. Savarino eds. (Sindon n. 13, Effatà, Torino), pp. 515-522.

Muller, W.G., (2007). *Collecting Spatial Data, 3rd edition*. Berlin: Springer-Verlag.

Müller, M., Murphy, B., Burghammer, M., Snigireva, I., Riekel, C., Gunneweg, J., Pantos, E., (2006). Identification of single archaeological textile fibres from the cave of letters using synchrotron radiation microbeam diffraction and microfluorescence, *Applied Physics A* 83, pp 183–188

Pellicori, S., Evans, M.S., (1981).The Shroud of Turin through the microscope, *Archaeology*, pp. 34-43.
<https://www.shroud.com/pdfs/Shroud%20Thru%20Microscope%20Pellicori%20Evans%201981%20OCRsm.pdf>

Raes, G., (1976). Rapport d'analyse, *La S. Sindone, Rivista Diocesana Torinese* pp. 79-83.

Riani, M., Atkinson, A.C., Cerioli, A., (2009). Finding an unknown number of multivariate outliers, *Journal of the Royal Statistical Society, Series B* 71, pp. 447–466.

Riani, M., Atkinson, A.C., Fanti, G., Crosilla, F., (2013). Regression analysis with partially labeled regressors: carbon dating of the Shroud of Turin, *Statistics and Computing* 23, pp. 551-561. Degli stessi autori: Statistica robusta e radiodating della Sindone, <http://old.sis-statistica.org/magazine/spip.php?article177>

Riggi di Numana, G., (2005). Il giorno più lungo della S. Sindone di Torino in *Il giorno più lungo della Sindone* Fondazione 3M Edizioni, pp. 88–171.

Rogante, M., Rosta, L., (2016). Feasibility study for neutron beam investigation of the Turin Shroud, *International Journal of New Technology and Research* 2, pp. 86-95.

Rogers, R.N., Arnoldi, A., (2002). Scientific method applied to the Shroud of Turin, a review.
<https://www.researchgate.net/publication/237460281>

- Rogers, R.N., (2005). Studies on the radiocarbon sample from the Shroud of Turin, *Thermochemica Acta* **425**, pp. 189-194.
- Sacks, J., Welch, W.J., Mitchell, T.J., Wynn, H.P., (1989). Design and analysis of computer experiments, *Statistical Science* **4**, pp. 409–435.
- Schwalbe, L.A., Rogers, R.N., (1982). Physics and chemistry of the Shroud of Turin, a summary of the 1978 investigation, *Analytica Chimica Acta* **135**, pp. 3-49.
- Schwartz, B., (2012). Rapporto di STERA, Inc. *University of Arizona Radiocarbon Dating Laboratory Macro Photography*. <https://www.shroud.com/pdfs/arizona.pdf>
- Scott, E.M., Aitchison, T.C., Harkness, D.D., Cook, G.T., Baxter, M.S., (1990). An overview of all three stages of the international radiocarbon intercomparison, *Radiocarbon* **32**, pp. 309-319.
- STuRP (1980). <https://www.shroud.com/78conclu.htm>
- Tite, M.S., (1988). Turin Shroud, *Nature* **332**, p. 482.
- Tuffèry, S., (2011). *Factor analysis, in data mining and statistics for decision making*, Wiley, pp. 175-194.
- van Haelst, R., (1991). Radiocarbon data indeed manipulated, *Shroud News* no. 68, p. 5
<https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2019.102015><https://www.shroud.com/pdfs/sn068Dec91.pdf>
- van Haelst, R., (2000). The Shroud of Turin and the reliability of the 95% error confidence interval, *Proceedings of the 1999 Shroud of Turin International Research Conference*, B.J. Walsh ed., pp. 321-325 (Magistrum Press, Glen Allen, Virginia).
- van Haelst, R., (2010). A critical review of the radiocarbon dating of the Shroud of Turin, *Proceedings IWSAI*, P. Di Lazzaro ed. (ENEA) pp. 267-273. www.acheiropoietos.info/proceedings/VanHaelstWeb.pdf
- van Haelst, R., (2011). Analyzing radiocarbon data using Burr statistics, <https://www.shroud.com/pdfs/vanhaelst8.pdf>
- Vercelli, P., (2010). *La Sindone nella sua struttura tessile*, Effatà editrice, p. 19.
- Villareal, R., Schwartz, B., Benford, M.S., (2009). Analytical results on threads taken from the Raes sampling area of the Shroud, *Proceedings of the international conference The Shroud of Turin: Perspectives on a Multifaceted Enigma*, G. Fanti Ed., pp. 319-340 (Edizioni Libreria Progetto, Padova).
- Walsh, B.J., (2000). The 1988 Shroud of Turin radiocarbon test reconsidered, *Proceedings of the 1999 Shroud of Turin International Research Conference*, B.J. Walsh ed., pp. 326-346 (Magistrum Press, Glen Allen, Virginia).
- Walsh, B.J., Schwalbe, L., (2020). An instructive inter-laboratory comparison: the 1988 radiocarbon dating of the Shroud of Turin, *Journal of Archaeological Science: Reports* **29**, pp. 102015 1-9
<https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2019.102015>
- Ward, G.K., Wilson, S.R., (1978). Procedure for comparing and combining radiocarbon age determinations: a critique, *Archaeometry* **20**, pp. 19–31.
- Wölfly, W., (1988). Lettera indirizzata a R. van Haelst datata 10 Novembre 1988. Fornita da G. Bracaglia, archivio della Holy Shroud Guild.

ENEA
Servizio Promozione e Comunicazione
www.enea.it

Stampa: Laboratorio Tecnografico ENEA - C.R. Frascati
febbraio 2020